**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS**

GIOVANA ROSSO CAGNANI

**Fabricação de sistemas nanoestruturados de SiO₂ pela técnica *Roll-to-Roll* e
aplicações em fotônica**

**São Carlos
2018**

GIOVANA ROSSO CAGNANI

Fabricação de sistemas nanoestruturados de SiO₂ pela técnica *Roll-to-Roll* e aplicações em fotônica

Versão Corrigida

Tese apresentada ao programa de Pós-Graduação Interunidades em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade de São Paulo, para obtenção do título de Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais.

Área de concentração: Desenvolvimento, Caracterização e Aplicação de Materiais.

Orientador: Roberto Mendonça Faria

**São Carlos
2018**

AUTORIZO A REPRODUÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Prof. Dr. Sérgio Rodrigues Fontes da EESC/USP com os dados inseridos pelo(a) autor(a).

C512f Cagnani, Giovana Rosso
Fabricação de sistemas nanoestruturados de SiO₂ pela técnica Roll-to-Roll e aplicações em fotônica / Giovana Rosso Cagnani; orientador Roberto Mendonça Faria. São Carlos, 2018.

Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais e Área de Concentração em Desenvolvimento, Caracterização e Aplicação de Materiais -- Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, 2018.

1. Roll-to-Roll. 2. Cristais coloidais. 3. Sílica. 4. Cristais fotônicos. 5. SERS. 6. Rodamina 124. I. Título.

FOLHA DE JULGAMENTO

Candidata: Engenheira **GIOVANA ROSSO CAGNANI**

Título da tese: "Fabricação de sistemas nanoestruturados de SiO₂ pela técnica Roll-to-Roll e aplicações em fotônica".

Data da defesa: 17/08/2018.

Comissão Julgadora:

Resultado:

Prof. Titular **Roberto Mendonça Faria**
(Orientador)
(Instituto de Física de São Carlos/IFSC)

Aprovada

Prof. Associado **Fernando Josepelli Fonseca**
(Escola Politécnica/EP-USP)

Aprovada

Prof. Dr. **Dante Luis Chinaglia**
(Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho"/UNESP – Rio Claro)

Aprovada

Prof. Associado **José Alberto Giacomelli**
(Instituto de Física de São Carlos/IFSC)

Aprovada

Prof. Dr. **Douglas José Coutinho**
(Universidade Tecnológica Federal do Paraná/UTFPR)

Aprovada

Coordenador do Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais:

Prof. Titular **Antonio José Felix de Carvalho**

Presidente da Comissão de Pós-Graduação:

Prof. Associado **Luís Fernando Costa Alberto**

*Ao amigo, companheiro e amor da minha vida, meu marido Leo.
Á minha querida e amada mãe, que onde quer que esteja tenho a
certeza que está feliz pela finalização deste trabalho.
Para vocês, com todo meu amor.*

AGRADECIMENTOS

Ao meu marido Leo que está sempre ao meu lado, me apoiando, guiando e amando. A pessoa mais maravilhosa deste mundo que enfrentou comigo os momentos mais difíceis da minha vida.

Ao meu pai e minha mãe (*in memoriam*), que não mediram esforços para que eu tivesse a oportunidade de chegar até aqui.

Aos meus sogros, Alexandre e Inês, que dão todo o sentido a frase “quando você casa, você ganha uma nova família”!

À minha amiga de todas as horas, minha alegria de todas as manhãs, minha companheira Mel.

Aos meus amigos, as minhas joias raras! Tanto os amigos de São Paulo quanto os do Rio Grande do Sul, de Santa Catarina, do Espírito Santo, da Bahia, do Piauí, de Minas Gerais, do Paraná, de Goiás, do Mato Grosso, do Rio de Janeiro e da Alemanha. Muito obrigada por tornar a trajetória mais alegre. Não citarei nomes, pois cada um é especial do seu jeito.

Aos funcionários do Grupo de Polímeros Bernhard Gross Bertho, Níbio, Ademir, Marcos, Simone, Rosangela e em especial à Débora e ao Bruno.

Aos funcionários da Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, em especial ao Victor pela disposição em ajudar a solucionar as dúvidas e os problemas.

Ao Prof. Faria pela oportunidade concedida, apoio e compreensão.

A CAPES pelo apoio financeiro.

*Os pescadores sabem que o mar é perigoso e que a
tempestade é terrível, mas eles nunca julgaram esses
perigos como razão o suficiente para permanecer em terra.*

Vincent Van Gogh

RESUMO

CAGNANI, G. R. **Fabricação de sistemas nanoestruturados de SiO₂ pela técnica Roll-to-Roll e aplicações em fotônica.** 117p. Tese (Doutorado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2018.

Pesquisas de desenvolvimento na área de fotônica impressa vão desde sistemas óticos de reflexão e espalhamento de luz, até moduladores e dispositivos fotônicos na escala nanométrica. Para isso, os dispositivos fabricados utilizam das propriedades de estruturas capazes de controlar a emissão e propagação luminosa a níveis elevados de confinamento e guiamento. Estas estruturas são conhecidas como cristais fotônicos. No entanto, os cristais fotônicos encontram dificuldades de aplicação, pois são produzidos por métodos intermitentes e em pequena escala. Neste sentido, este estudo contribuiu para o desenvolvimento de um método de fabricação de cristais coloidais em larga escala. O processo consistiu em depositar nanoesferas de sílica com diferentes diâmetros e em diferentes substratos através da ferramenta *wire-bar* via processamento *Roll-to-Roll*. Para o desenvolvimento do trabalho as nanoesferas de sílica foram sintetizadas seguindo o método Stöber e caracterizadas quanto a distribuição dos diâmetros. As imagens das nanoesferas obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foram analisadas pelo software ImageJ®, constatando-se a monodispersividade das esferas. Posteriormente, para a deposição das partículas sobre os substratos, os parâmetros de deposição foram ajustados a fim de produzir um filme monocamada de cristais coloidais em um arranjo hexagonal compacto. Desenvolvemos também uma equação que prediz a concentração ótima das suspensões coloidais, em função dos parâmetros de processamento e o ordenamento de rede, para produzir o filme monocamada. Assim, foram alcançadas estruturas organizadas que exibiram o efeito iridescente mediante a variação do ângulo da luz incidente. Diante das propriedades óticas e periodicidade da rede dos cristais coloidais, propusemos aplicações como adesivos reflexivos, camada anti-reflexo para células solares e superfícies melhoradas para amplificação do sinal SERS. As estruturas utilizadas em SERS apresentaram limite de detecção para a molécula de Rodamina 123 da ordem de 10^{-6} M. De maneira geral, este trabalho contribuiu para o desenvolvimento de um método de deposição de cristais coloidais em larga escala através do processamento *Roll-to-Roll*, que se mostrou bastante versátil, uma vez que permite a aplicação das estruturas fabricadas em diferentes áreas tecnológicas e fácil controle dos parâmetros de processamento.

Palavras-chave: Roll-to-Roll. Cristais coloidais. Sílica. Cristais fotônicos. SERS. Rodamina.

ABSTRACT

CAGNANI, G. R. **Production of nanostructured SiO₂ systems by Roll-to-Roll technique and photonic applications.** 117p. Tese (Doutorado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2018.

Development research in printed photonics goes from optical systems of reflection and scattering of light, to modulators and photonic devices at the nanometer scale. For this, the devices manufactured use the properties of structures capable of controlling the emission and light propagation at high levels of confinement and guidance. These structures are known as photonic crystals. However, the photonic crystals find application difficulties because they are produced by intermittent and small scale methods. In this sense, this study contributed to the development of a large-scale method of manufacturing colloidal crystals. The process consisted in depositing silica nanospheres with different diameters and in different substrates through the wire-bar tool in Roll-to-Roll processing. For the development of this work the silica nanospheres were synthesized following the Stöber method and characterized by distribution of diameters. The images of nanospheres obtained by Scanning Electron Microscopy (SEM) were analyzed by ImageJ® software, confirming the monodispersivity of the spheres. Subsequently, for the deposition of the particles on the substrates, the deposition parameters were adjusted to produce a monolayer film of colloidal crystals in a compact hexagonal arrangement. We have also developed an equation that predicts the optimal concentration of the colloidal suspensions, as a function of the processing parameters and the network ordering, to produce the monolayer film. Thus, organized structures were achieved which exhibited the iridescent effect by varying the angle of incident light. Considering the optical properties and periodicity of the colloidal crystals arrangement, we have proposed applications such as reflective adhesives, anti-reflective layer for solar cells and improved surfaces for amplification of SERS signal. The structures used in SERS showed limit of detection for Rhodamine 123 molecule in the order of 10^{-6} M. In general, this work contributed to the development of a large-scale method of deposition of colloidal crystals through Roll-to-Roll processing, which proved quite versatile, since it allows the application of fabricated structures in different technological areas and easy control of processing parameters. In general, the Roll-to-Roll method of colloidal crystals deposition proved to be quite versatile, since it allows the application of fabricated structures in different technological areas, easy control of processing parameters and large-scale production.

Keywords: Roll-to-Roll. Colloidal Crystals. Silica. Photonic Crystals. SERS. Rhodamine.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Cristais fotônicos naturais: (A) iridescência azul na borboleta. (B) pedra de opala. (C) olhos do besouro. (D) olho do besouro ampliado onde é possível ver as estruturas periódicas.....	30
Figura 2: Cristal fotônico criado por Eli Yablonovitch (22).....	31
Figura 3: Estrutura os cristais fotônicos. A) unidimensional. B) Bidimensional. C) Tridimensional.....	31
Figura 4: Esquema de deposição por evaporação controlada vertical (46).	35
Figura 5: Esquema de deposição por evaporação controlada horizontal (46).....	36
Figura 6: Esquema de deposição por <i>spin-coating</i> (57).	37
Figura 7: Esquema de deposição de Langmuir-Blodgett (64).	38
Figura 8: Esquema do aparato <i>Roll-to-Roll</i> para fabricação de nanoestruturas de sílica desenvolvido por Li e Gilchrist (70).	42
Figura 9: Esquema representativo do método <i>roll-to-roll</i> Langmuir-Blodgett desenvolvido por Parchine et al. (71).....	42
Figura 10: Esquema representativo do processamento <i>Roll-to-Roll</i> no modo reverso (73).	43
Figura 11: Esquema representativo do escoamento dos fluidos no processamento <i>Roll-to-Roll</i> : (A) modo direto e (B) modo reverso (73).....	44
Figura 12: Escoamento do fluido no interior do <i>gap</i> a partir da zona convergente para zona diverte. R: raio do rolo. H_0 : metade da altura do <i>gap</i> . 1-D: escoamento unidimensional. 2-D: escoamento bidimensional (73).	45
Figura 13: Linhas de corrente em função da capilaridade e da velocidade de rotação de rolos com mesmo raio no modo direto ($H_0/R=0,0067$) (73).....	46
Figura 14: Perfil de pressão do fluido com escoamento longo da direção x no modo direto em função da capilaridade e a relação de velocidade de rotação dos rolos de revestimento. C_a : capilaridade. U_1 : velocidade de rotação do rolo 1. U_2 : velocidade de rotação do rolo 2 (73)..	47
Figura 15: Linhas de corrente para o escoamento no interior do <i>gap</i> em função da velocidade do rolo medidor através de métodos computacionais. V_m : velocidade do rolo medidor. V_a : velocidade do rolo aplicador (80).....	49
Figura 16: Linhas de corrente do escoamento no interior do <i>gap</i> em função da capilaridade através de métodos computacionais. C_a : valor de capilaridade (80).....	50
Figura 17: Perfil de pressão do fluido com escoamento longo da direção x no modo reverso	

em função da capilaridade e a relação de velocidade de rotação dos rolos de revestimento. O filme de revestimento se forma do lado esquerdo da figura. Ca: capilaridade. Vm: velocidade de rotação do rolo medidor. Va: velocidade de rotação do rolo aplicador (80).	51
Figura 18: Rolo de deposição wire-bar com aumento na região entre as ranhuras do fio e o substrato (81).....	52
Figura 19: Esquema de deposição de tinta pelo método wire-bar. A) perfil de deposição dado de acordo com o diâmetro do fio. B) espalhamento da tinta pela ação da tensão superficial normal. C) filme depositado com espessura molhada definida.	52
Figura 20: Equipamento <i>roll-to-roll</i> utilizado na deposição das esferas de SiO ₂	58
Figura 21: Visão frontal do rolo de <i>wire-bar</i> utilizado no equipamento <i>roll-to-roll</i>	59
Figura 22: Ilustração das tensões envolvidas na medida do ângulo de contato entre a gota de um líquido em uma superfície sólida.	60
Figura 23: Esquema representativo da técnica de reflectância especular.	63
Figura 24: Esferas de sílica obtidas a partir da síntese 1. A) imagem do MEV das nanoesferas com diâmetro de (155±17) nm. B) distribuição dos diâmetros.....	65
Figura 25: Esferas de sílica obtidas a partir da síntese 2. A) imagem do MEV das nanoesferas com diâmetro de (230±13) nm. . B) distribuição dos diâmetros.....	66
Figura 26: Esferas de sílica obtidas a partir da síntese 3. A) imagem do MEV das nanoesferas com diâmetro de (270±11) nm. B) distribuição dos diâmetros.....	67
Figura 27: Esferas de sílica obtidas a partir da síntese 4. A) imagem do MEV das nanoesferas com diâmetro de (315±13) nm. B) distribuição dos diâmetros.....	67
Figura 28: Esferas de sílica obtidas a partir da síntese 5. A) imagem do MEV das nanoesferas com diâmetro de (380±14) nm. B) distribuição dos diâmetros.....	68
Figura 29: Esferas de sílica obtidas a partir da síntese 6. A) imagem do MEV das nanoesferas com diâmetro de (518±14) nm. B) distribuição dos diâmetros.....	68
Figura 30 - Diâmetro das esferas de SiO ₂ em função da quantidade de hidróxido de amônio.69	
Figura 31: Imagens de AFM de coloides irregulares e polidispersos de sílica produzidos a partir de TEOS em processo de hidrólise.....	69
Figura 32: Duas esferas parcialmente imersas em uma camada líquida sobre um substrato sólido horizontal. A deformação do menisco líquido dá origem à atração interpartícula (95). 71	
Figura 33: Fluxo convectivo em direção à fase ordenada devido à evaporação do líquido dos meniscos entre as partículas no arranjo 2D (95).	72
Figura 34: Imagens de MEV da monocamada de esferas de SiO ₂ com diâmetro de 380 nm, produzida diretamente sobre substratos de PET por R2R, a partir de diferentes concentrações.	

A) 0,12 g/cm ³ . B) 0,15 g/cm ³ . C) 0,18 g/cm ³ . D) 0,21 g/cm ³	74
Figura 35: Filme de cristais coloidais de sílica fabricado por wire-bar a partir de uma suspensão coloidal com 0,18 g/cm ³ e diâmetro de 380 nm.	75
Figura 36: Célula unitária do arranjo hexagonal compacto.	75
Figura 37: Partículas de SiO ₂ retidas nas ranhuras do rolo wire-bar durante o processo de deposição por <i>Roll-to-Roll</i> devido a efeitos de capilaridade e posterior evaporação do solvente.	77
Figura 38: Imagens de MEV das esferas de SiO ₂ produzidas diretamente sobre substrato de PET por R2R. Diâmetro de 154 nm e concentração de: A) 0,05 g/ml e B) 0,07 g/ml. Diâmetro de 315 nm e concentração de: C) 0,09 g/ml e D) 0,15 g/ml.	79
Figura 39: Imagens de MEV das esferas de SiO ₂ produzidas diretamente sobre substrato de R2R. Diâmetro de 230 nm e concentração de: A) 0,11 g/ml B) 0,13 g/ml. Diâmetro de 518 nm e concentração de: C) 0,24 g/ml e D) 0,26 g/ml.	80
Figura 40: Filmes de nanoesferas de sílica com 518 nm de diâmetro. A) velocidade de 50 cm/min, fluxo 0,05 cm ³ /min. b) velocidade de 80 cm/min e fluxo de 0,05 cm ³ /min.	81
Figura 41: Imagens MEV de esferas de SiO ₂ produzidas diretamente sobre substrato de PET por <i>Roll-to-Roll</i> . Diâmetro de 518 nm, fluxo de 0,05 cm ³ /min e concentração de 0,26 g/cm ³	82
Figura 42: Imagens de MEV das esferas de SiO ₂ produzidas diretamente sobre substrato de ITO/PET por R2R. Diâmetro e concentração de 518 nm, concentração de 0,24 g/ml, velocidade de rotação do substrato 50 cm/min e fluxo de 0,05 cm ³ /min.	83
Figura 43: Imagens de AFM da superfície dos substratos utilizados na deposição das nanoesferas de SiO ₂ . A) PET → rugosidade R _q PET = (3,1±0,4) nm. B) ITO/PET → R _q ITO/PET = (1,5±0,1) nm.	84
Figura 44: Nanopartículas de sílica de 518 nm de diâmetro depositada sobre aço polido por R2R com a ferramenta de deposição wire-bar. Parâmetros de deposição: velocidade de 50 cm/min, fluxo de 0,05 cm ³ /min e concentração de 0,24 g/cm ³	85
Figura 45: Imagem de AFM da superfície do aço polido utilizado na deposição das nanoesferas de sílica de 518nm.	85
Figura 46: Defeitos na estrutura do filme de nanoesferas de sílica. A) Defeito devido a presença de fragmentos maiores, filme de sílica com esferas de 230 nm de diâmetro fabricado a partir da suspensão com C=0,11 g/cm ³ . B) Defeito gerado pela ausência de partículas, filme de sílica com esferas de 370 nm de diâmetro fabricado a partir da suspensão com C=0,15 g/cm ³ ; C _{ótima} =0,18 g/cm.	86

Figura 47: Esquema ilustrativo do fenômeno de difração de raio-x apresentado por Bragg (6) .	87
Figura 48: Espectro de reflectância dos cristais coloidais de sílica com diâmetro de 230 nm produzidos pelo processo <i>Roll-to-Roll</i> via ferramenta de deposição wire-bar.....	88
Figura 49: Espectro de reflectância dos cristais coloidais de sílica com diâmetro de 270 nm produzidos pelo processo <i>Roll-to-Roll</i> via ferramenta de deposição wire-bar.....	89
Figura 50: Espectro de reflectância dos cristais coloidais de sílica com diâmetro de 315 nm produzidos pelo processo <i>Roll-to-Roll</i> via ferramenta de deposição wire-bar.....	89
Figura 51: Espectro de reflectância dos cristais coloidais de sílica com diâmetro de 380 nm produzidos pelo processo <i>Roll-to-Roll</i> via ferramenta de deposição wire-bar.....	90
Figura 52: Espectro de reflectância dos cristais coloidais de sílica com diâmetro de 518 nm produzidos pelo processo <i>Roll-to-Roll</i> via ferramenta de deposição wire-bar.....	90
Figura 53: Deslocamento da banda de reflexão em função do ângulo de reflectância. A) Esferas com 230 nm de diâmetro. B) esferas com 270 nm de diâmetro. C) esferas com 315 nm de diâmetro. D) esferas de 380 nm de diâmetro. E) esferas com 518 nm de diâmetro.....	91
Figura 54: Efeito iridescente dos cristais coloidais. A) cristais coloidais com nanoesferas de sílica de 518 nm. B) cristais coloidais com nanoesferas de sílica de 380 nm.....	93
Figura 55: Espectro Raman do substrato de PET.....	95
Figura 56: Espectro Raman do substrato PET/Au.	95
Figura 57: Espectro Raman do substrato PET/SiO ₂	96
Figura 58: Espectro Raman da Rodamina 123 com concentração $1,8 \times 10^{-2}$ M em: A) substrato de PET, B) substrato de PET/Au e C) substrato PET/SiO ₂	97
Figura 59: Espectro Raman da Rodamina 123 utilizando superfície metálica de ouro depositada sobre esferas de sílica com diâmetro de 230nm em diferentes concentrações. A) Espectro superfície PET/SiO ₂ /ouro B) $1,8 \times 10^{-4}$ M. C) $1,8 \times 10^{-5}$ M. D) $1,8 \times 10^{-6}$ M.	98
Figura 60: Espectro Raman da Rodamina 123 utilizando superfície metálica de ouro depositada sobre esferas de sílica com diâmetro de 270nm em diferentes concentrações. A) Espectro superfície PET/SiO ₂ /ouro. B) $1,8 \times 10^{-4}$ M. C) $1,8 \times 10^{-5}$ M. D) $1,8 \times 10^{-6}$ M.	99
Figura 61: Espectro Raman da Rodamina 123 utilizando superfície metálica de ouro depositada sobre esferas de sílica com diâmetro de 315nm em diferentes concentrações. A) Espectro superfície PET/SiO ₂ /ouro. B) $1,8 \times 10^{-4}$ M. C) $1,8 \times 10^{-5}$ M. D) $1,8 \times 10^{-6}$ M.	100
Figura 62: Espectro Raman da Rodamina 123 utilizando superfície metálica de ouro depositada sobre esferas de sílica com diâmetro de 380nm em diferentes concentrações. A) Espectro superfície PET/SiO ₂ /ouro. B) $1,8 \times 10^{-4}$ M. C) $1,8 \times 10^{-5}$ M. D) $1,8 \times 10^{-6}$ M.	101

Figura 63: Distribuição do campo eletromagnético na superfície aprimorada de ouro com nanoesferas de sílica.	103
Figura 64: Espectro de transmissão e reflectância do vidro ITO em comparação com nanopartículas de SiO ₂ /Vidro ITO (120).	105
Figura 65: Efeito anti-refletivo das esferas de sílica depositadas sobre PET.	106
Figura 66: Espectro de transmitância das esferas de sílica com 154nm de diâmetro.....	106

LISTA DE SÍMBOLOS

- H_0 – metade da largura do estreitamento entre os rolos de impressão Roll-to-Roll
 R – raio médio de rolagem
 μ – viscosidade do fluido
 U_n – velocidade de rotação dos rolos de impressão, $n= 1, 2, 3...$
 σ – tensão superficial
 Ca – capilaridade
 T_n – espessura do filme carregado no rolo n , $n=1, 2, 3...$
 V_m – velocidade do rolo medidor
 V_a – velocidade do rolo aplicador
 T_m – espessura média do filme
 y – adimensional de vazão
 H – largura do gap
 γ_{SV}^d – componente dispersiva da energia livre de superfície sólido-ar
 γ_{LV}^d – m componente dispersiva da energia livre de superfície líquido-ar
 γ_{SV}^p – componente polar da energia livre de superfície sólido-ar
 γ_{LV}^p – componente polar da energia de superfície líquido-ar
 A_c – área da célula unitária
 R_e – raio da esfera de sílica
 D – diâmetro da esfera de sílica
 $\rho_{sílica}$ – densidade da sílica
 M_{Est} – massa estimada das esferas de sílica em 1 cm^2 calculada a partir do arranjo hexagonal
 M_p – massa de partículas contidas em 1 cm^2 de filme depositado
 f – fluxo de injeção da suspensão de SiO_2
 C – concentração da suspensão de SiO_2
 v – velocidade de rotação do substrato
 w – largura do filme depositado
 β – m relação entre a massa de partículas injetadas e a massa de partículas depositadas
 $C_{ótima}$ – concentração da suspensão de SiO_2 calculada a partir da Equação (6.1-4)
 λ - comprimento de onda
 d_{hkl} – distância entre os planos hkl
 m – ordem de difração

$\emptyset$ – ângulo entre o feixe incidente e a normal ao plano

η_{ef} – índice de refração efetivo

η_{ar} – índice de refração do ar

η_{c} – índice de refração do cristal

η_{part} – índice de refração da partícula

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	25
2 CRISTAIS FOTÔNICOS, CRISTAIS COLOIDAIIS E MÉTODOS DE DEPOSIÇÃO	29
2.1 CRISTAIS FOTÔNICOS	29
2.2 CRISTAIS COLOIDAIIS	32
2.3 MÉTODOS DE FABRICAÇÃO DOS CRISTAIS COLOIDAIIS	33
2.3.1 Métodos de deposição direta	34
2.3.2 Métodos de interface líquida	37
3 PROCESSAMENTO <i>ROLL-TO-ROLL</i> APLICADO NA FABRICAÇÃO CRISTAIS COLOIDAIIS DE SÍLICA	41
3.1 PROCESSAMENTO <i>ROLL-TO-ROLL</i> – TEORIA E PRINCÍPIOS	43
3.1.1 Processamento <i>Roll-to-Roll</i> em modo direto	45
3.1.2 Processamento <i>Roll-to-Roll</i> em modo reverso	48
3.2 TÉCNICA DE DEPOSIÇÃO WIRE-BAR	51
4 MATERIAIS E MÉTODOS	55
4.1 COLOIDES DE SÍLICA – SÍNTESE DAS NANOESFERAS	55
4.2 EQUIPAMENTO <i>ROLL-TO-ROLL</i> UTILIZADO	58
4.3 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS	59
5 CARACTERIZAÇÃO DAS NANOESFERAS DE SÍLICA SINTETIZADAS.....	65
6 FABRICAÇÃO DOS FILMES NANOESTRUTURADOS DE SiO_2	71
6.1 ANÁLISE DE DEPOSIÇÃO DAS NANOESFERAS DE SiO_2	75
6.2 CONSIDERAÇÕES SOBRE A CONCENTRAÇÃO DAS SUSPENSÕES DE SiO_2	78
6.3 CONSIDERAÇÕES SOBRE A VELOCIDADE DE ROTAÇÃO E FLUXO DE SUSPENSÃO	80
6.4 CONSIDERAÇÕES SOBRE O SUBSTRATO	83
6.5 DEFEITOS DE FABRICAÇÃO DOS FILMES DE SiO_2	86
6.6 MEDIDA DE CARACTERIZAÇÃO ÓPTICA – REFLECTÂNCIA ESPECULAR	87
7 APLICAÇÕES	92
7.1 FITAS REFLEXIVAS	92
7.2 SERS – ESPECTROSCOPIA RAMAN INTENSIFICADA PELA SUPERFÍCIE	93
7.3 CAMADA ANTI-REFLEXO	104
8 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS	107
REFERÊNCIAS	109

1 INTRODUÇÃO

A tecnologia de eletrônica e da fotônica impressa vem passando por um rápido progresso desde o início desse século. Não só os mais destacados laboratórios de pesquisa em materiais eletrônicos e fotônicos vêm se dedicando com afinco a essa nova tecnologia, mas têm-se observado que pesados investimentos por parte de vários segmentos da indústria nos últimos anos (1). A tecnologia de fotônica impressa consiste basicamente no uso do método de impressão para gerar dispositivos óticos e/ou fotônicos sobre diferentes substratos, cada um deles destinados a uma aplicação específica. As técnicas mais comuns usam equipamentos já conhecidos a outras tecnologias, e adaptados à confecção de cada dispositivo específico. Dentre esses equipamentos e métodos destacam-se a impressão por serigrafia, a flexogravura, a rotogravura, a litografia *offset*, a impressão a jato de tinta, etc. Essas técnicas permitem a impressão tanto em substratos rígidos quanto em flexíveis, abrindo assim uma gama muito ampla de aplicações.

As possibilidades da fotônica impressa são inúmeras (2)(3)(4)(5). Há muita pesquisa de desenvolvimento que vão desde sistemas óticos de reflexão e espalhamento de luz, até moduladores e dispositivos fotônicos na escala nanométrica. Tais sistemas e dispositivos são elaborados utilizando estruturas que apresentam mecanismos que podem controlar a emissão e propagação luminosa a níveis elevados de confinamento e guiamento da luz(6). Estas estruturas são conhecidas como cristais fotônicos (CF).

Os cristais fotônicos são formados por microestruturas ou nanoestruturas periódicas, a maioria sendo de materiais dielétricos, que afetam a propagação de ondas eletromagnéticas da mesma maneira que o potencial periódico em um cristal semicondutor afeta o movimento dos elétrons ao definir bandas de energia eletrônicas. Os cristais fotônicos, em geral, contêm regiões regulares que alternam a constante dielétrica entre valores altos e baixos. Tal estrutura torna-se seletiva à propagação de determinados comprimentos de onda, e os permitidos ao se propagarem são denominados de modos discretos, se pontuais, e se em grupos de bandas. Bandas não permitidas levam o nome de fendas fotônicas. Essas propriedades dos cristais fotônicos tornam os sistemas baseados nestas estruturas vantajosos em relação aos sistemas eletrônicos: a luz pode viajar em um material dielétrico com maior velocidade do que o elétron em um fio e carregar uma grande quantidade de informação por segundo. A largura da banda de materiais dielétricos é significativamente maior do que em metais. A capacidade da banda de sistemas de comunicação de fibra ótica, por exemplo, é geralmente da ordem de um

terahertz, enquanto que em sistemas eletrônicos é de cem kilohertz (7)(8)(6).

Enquanto o arranjo periódico dos átomos ocorre naturalmente nos semicondutores, cristais fotônicos podem ser fabricados artificialmente. A maneira mais simples e barata de fabricar estas estruturas é através de cristais coloidais. Cristais coloidais (CC) podem ser facilmente fabricados através de sistemas automontados de esferas coloidais monodispersas de materiais dielétricos, como a sílica. Coloides de sílica podem ser sintetizados através da hidrólise de tetraetilortosilicato (TEOS) em presença de hidróxido de amônio e posteriormente utilizados na produção dos cristais coloidais.

Dentre as técnicas utilizadas para a fabricação de CC temos Langmuir-Blodgett – na qual o filme é fabricado pela transferência de uma monocamada de partículas em suspensão no líquido para um substrato sólido (9), spin coating – a dispersão coloidal é depositada sobre um substrato plano que é rotacionado em alta velocidade, a formação do filme se dá pela evaporação do solvente e pela força de cisalhamento (10), evaporação controlada – um substrato é colocado verticalmente dentro de um recipiente com a dispersão coloidal da qual, em condições controladas, o solvente é evaporado carregando as partículas da dispersão para formar um filme ordenado no substrato (11)(12), entre outras. No entanto, cristais fotônicos coloidais fabricados por estas técnicas não encontram aplicação comercial devido a duas limitações principais: dificuldade de controle dos parâmetros de fabricação e dificuldade de escalabilidade para produção em grande volume.

Atualmente, o processamento mais promissor para a fabricação de dispositivos em larga escala é o processo conhecido como *Roll-to-Roll* (R2R) (13), que pode ser uma alternativa para fabricação de CCs, pois permite que os materiais sejam depositados em solução/dispersão e em diferentes tipos de substratos. No processamento R2R pode-se fabricar desde estruturas fotônicas a partir de técnicas de deposição tais como slot-die, gravura, flexografia e wire-bar (14)(15)(16)(17). Para cada técnica existirá parâmetros de processamento diferentes que juntamente com as propriedades de dispersão darão as propriedades dos CCs produzidos. As propriedades de dispersão incluem o tamanho das esferas de sílica, concentração, tensão superficial e volatilidade do solvente. Já os parâmetros de processamento incluem taxa de deposição da solução, velocidade de rotação do substrato e temperatura de secagem (18). O estudo destas condições é que fornecerá a ferramenta para a deposição de cristais coloidais em um arranjo ordenado. Estabelecidas as condições de processo, inúmeras são as aplicações para este tipo de estrutura, oferecida em substrato flexível e em larga escala.

Apresentação da tese

O objetivo desta tese é desenvolver um método de fabricação de cristais coloidais bidimensionais formados por nanopartículas esféricas de sílica, usando para isso o processamento *Roll-to-Roll* via técnica de deposição wire-bar, e posteriormente propor possíveis aplicações. Começamos apresentando o que são e quais as propriedades dos cristais coloidais com um breve histórico de desenvolvimento destas estruturas, assim como, os métodos convencionais pelos quais são fabricados (Capítulo 2). Após, introduzimos a tecnologia de processamento *Roll-to-Roll* através da descrição das variáveis envolvidas no processo e discutimos estudos de fabricação de cristais coloidais por técnicas que se assemelham ao processamento R2R (Capítulo 3). No Capítulo 4 são descritos os materiais e métodos e, também, o equipamento de impressão, desenvolvido no Grupo de Polímeros do IFSC, utilizados para o desenvolvimento do trabalho. Em seguida, apresentamos a caracterização das nanopartículas sintetizadas através de imagens obtidas Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) (Capítulo 5). No Capítulo 6, apresentaremos uma investigação dos parâmetros de dispersão e processamento que produzem o cristal bidimensional com nanoesferas de SiO_2 , com alto grau de ordenamento. Para isso, utilizamos partículas suspensas em etanol com diferentes tamanhos e concentrações, as quais foram depositadas sobre diferentes substratos variando-se velocidade de rotação do substrato e fluxo de injeção da suspensão coloidal. Ainda neste capítulo, através dos parâmetros utilizados chegamos a uma equação que pode prever aproximadamente a concentração adequada para a formação do CC em função do diâmetro das nanoesferas de sílica. Posteriormente, sugerimos a utilização das estruturas fabricadas em superfícies melhoradas aplicadas a espectroscopia Raman, em adesivos reflexivos para sinalização e camadas anti-reflexo em células solares (Capítulo 7).

2 CRISTAIS FOTÔNICOS, CRISTAIS COLOIDAIS E MÉTODOS DE DEPOSIÇÃO

Neste capítulo citamos um breve histórico sobre cristais fotônicos, como foram descobertos, como podem ser obtidos e estruturas convencionais. Posteriormente, apresentamos os cristais coloidais, assim como, os métodos pelos quais estes podem ser fabricados.

2.1 CRISTAIS FOTÔNICOS

Cristais fotônicos (CF) são estruturas ópticas naturais ou artificiais que exibem, entre outras propriedades, a de modulação do índice de refração. Os CFs são estruturas periódicas que possuem constante de rede comparável aos comprimentos de onda da faixa espectral óptica, e assim influenciam a propagação de fótons de uma maneira similar ao que ocorre com elétrons em cristais semicondutores (7)(19).

No semicondutor inorgânico, o elétron que passa através de uma rede atômica ordenada experimenta um potencial periódico, e isto resulta na abertura de uma banda de energia através do qual o elétron está proibido de propagar em qualquer direção (6)(19). Nos cristais fotônicos, por outro lado, o fluxo de fótons é influenciado pela constante dielétrica. Devido às diferentes constantes dielétricas dos meios constituintes e subsequente contraste do índice de refração no interior do cristal, a luz é espalhada ou difratada a partir das diferentes superfícies (20). Como consequência deste mecanismo, temos o efeito iridescente observado nas asas da borboleta (Figura 1A), no olho do besouro (Figura 1C) (na Figura 1D, ampliação do olho do besouro, é possível observar as estruturas periódicas de PCs), em pedras preciosas (Figura 1B), entre outros. A cor observada nestes, não resulta de qualquer absorção ou pigmentação isolada, mas sim pela interação da luz com a arquitetura periódica natural, que muda de acordo com o ângulo de incidência (7).

Embora estejam atualmente em cena, os CFs são estudados desde 1887, quando Lord Rayleigh (21) percebeu que estas estruturas periódicas apresentavam uma faixa de frequências em que ondas eletromagnéticas eram impedidas de propagar, a qual deu o nome de “*band gap*”. Anos mais tarde, Yablonovitch et al. (22) fizeram a primeira demonstração experimental do *band gap* fotônico. Eles fabricaram a estrutura do diamante fazendo furos cilíndricos em

um material dielétrico com alto índice de refração. A estrutura apresentada na Figura 2, foi preparada cobrindo-se inicialmente uma das faces de um bloco de material semiconductor com uma máscara contendo um arranjo triangular de buracos. A partir do desenho da máscara, cada buraco foi furado em um ângulo de 35° com a normal da superfície do bloco e rotacionado 120° . Este processo foi repetido mais duas vezes para o mesmo buraco. O cristal criado, conhecido como “Yablonovite” em homenagem ao seu criador, apresentou uma banda proibida de frequências situada da faixa entre 13 e 15 GHz (22).

Figura 1: Cristais fotônicos naturais: (A) iridescência azul na borboleta. (B) pedra de opala. (C) olhos do besouro. (D) olho do besouro ampliado onde é possível ver as estruturas periódicas.

Depois da criação do Yablonovite, surgiram muitas publicações utilizando cristais fotônicos com diferentes geometrias, com o objetivo de investigar as estruturas das bandas de frequências proibidas. Sözüer e Haust (23), em 1992, apresentaram em seu trabalho a estrutura de banda para um cristal com geometria invertida, mais conhecida como opala inversa. Ozbay et al. (24) propuseram uma rede periódica formada por múltiplas camadas de *wafers* dielétricos organizados pelo procedimento LBL (layer by layer), chamada *woodpile*. Dependendo da geometria, os CFs podem ser classificados em unidimensionais (1D), bidimensionais (2D) e tridimensionais (3D) de acordo com a variação espacial da rede periódica, Figura 3.

Figura 2: Cristal fotônico criado por Eli Yablonovitch (22).

O cristal unidimensional (Figura 3A) mais simples é aquele formado por uma pilha alternada de dois materiais dielétricos diferentes. Quando a luz incide em tal pilha, cada interface reflete parte de um campo. Se a espessura de cada camada for suficientemente apropriada, os campos refletidos podem combinar em fase, resultando em interferência construtiva e forte reflectância (25). Os CFs bidimensionais (Figura 3B) consistem em uma matriz dielétrica disposta em um fundo material dielétrico homogêneo. Apresenta periodicidade no plano xy e homogeneidade na direção z. Se o contraste do índice de refração entre a matriz e o fundo for suficientemente grande, *band-gaps* 2D podem ocorrer para propagação no plano de periodicidade. A luz em uma frequência dentro do *band-gap* experimenta a reflexão de Bragg em todas as direções, devido à matriz periódica (25)(19). O análogo óptico de uma rede cristalina é um cristal fotônico em três dimensões, ou seja, tridimensional (Figura 3C). Há um número infinito de geometrias possíveis para um CF com índice de refração que apresenta periodicidade ao longo de seus três eixos. Cristais Yablonovite e *woodpile* são exemplos de cristais fotônicos tridimensionais (26).

Figura 3: Estrutura os cristais fotônicos. A) unidimensional. B) Bidimensional. C) Tridimensional.

Cada uma destas geometrias, 1D, 2D e 3D, apresentam diferentes características em relação ao *band-gap* fotônico (BGF). Isto porque, o contraste do índice de refração e a topologia da rede definem a existência ou não de um BGF completo, visto que, um *band gap* completo impede que a luz propague em qualquer direção. Um *pseudo-gap*, por outro lado, é aquele que proíbe que a luz se propague em apenas algumas direções (27). A presença do BGF e a capacidade potencial de ajustar sua posição para se adequar à frequências específicas é talvez a qualidade mais atraente dos cristais fotônicos (7).

Entretanto, segundo Freymann et al. (25) tem se dito que “Os cristais fotônicos têm sido o fracasso clássico: cheios de promessas, bom em teoria, mas pobres em implementação”. Esta crítica ocorreu devido às dificuldades técnicas de fabricação de redes

fotônicas com qualidade estrutural e ótica o suficiente para permitir o aumento da escala de produção, e assim, oferecer potencial de monetização em mercados que incluem células solares, diodos emissores de luz, lasers, displays, sensores e fibras ópticas (25). Isto porque, geralmente, a fabricação de CFs requerem instrumentação litográfica complexa e cara e instalações de sala limpa (28). Visando potencializar as aplicações dos cristais fotônicos, percebeu-se uma maneira mais popular para a fabricação de tais estruturas: através de sistemas auto-organizados de esferas coloidais de sílica (29). Esta rota tem o benefício do baixo custo, além de permitir a produção “escalonável” de cristais fotônicos bidimensionais e tridimensionais. Adicionalmente, sugeriram novos processos de fabricação capazes de controlar a estrutura e a simetria dos CFs, o que assegurou o interesse contínuo de fabricação através sistemas auto-montados de partículas coloidais.

2.2 CRISTAIS COLOIDAIS

A ciência coloidal trabalha com a preparação de partículas sólidas dispersas em um líquido. Através do controle de interações coloidais estas partículas, uniformes em tamanho e forma, podem ser agrupadas em arranjos organizados chamados de cristais coloidais (CCs). O arranjo periódico dos CCs os torna atraentes para fabricação de cristais fotônicos bi e tridimensionais que, como discutido anteriormente, são dependentes da periodicidade espacial do índice de refração. A partir destes, sistemas auto-ordenados são amplamente aplicados em superfícies aprimoradas para o espalhamento Raman (30)(31)(32), microfluídica (33)(34), sensoriamento, armazenamento de energia (35), eletrocatalise e fabricação de produtos inorgânicos em formas porosas. No entanto, para a estrutura auto-montada ocorrer, um equilíbrio deve ser feito entre as forças coloidais, as forças induzidas por fenômenos coloidais e quaisquer forças externas que atuam no sistema. De modo que, todas estas podem ser forças motrizes atrativas ou forças repulsivas de oposição à cristalização das esferas (7).

Entre as forças repulsivas têm-se as interações dipolares. Este tipo de interação partícula-partícula ocorre devido à existência de grupos iônicos na superfície do coloide. Em uma interface ar-líquido (filme de partículas) a dissociação só ocorre na fase líquida, o que resulta em uma distribuição de cargas assimétricas ao redor das partículas (36). Os dipolos originados são orientados entre si e levam a uma força repulsiva se os grupos iônicos estiverem distribuídos isotropicamente ao redor da partícula. Temos ainda, as interações de Coulomb. Estas são governadas pelas cargas distribuídas sobre o coloide e são repulsivas entre partículas com cargas semelhantes (37). A repulsão eletrostática é um dos principais

contribuintes para a estabilização coloidal, visto que pode ser de longo alcance, mas, isto depende do solvente utilizado como dispersante.

Quanto às forças atrativas, são exemplos as forças capilares e de Van der Waals. As forças de Van der Waals são geralmente interações dipolares atraentes. Sua magnitude e alcance dependem do tamanho e da forma da partícula coloidal (38). As forças capilares, também forças atrativas, referem-se a partículas imersas em um fluido. Quando as partículas coloidais estão imersas em uma fase líquida e deformam a interface da mesma, a tensão superficial do líquido provoca uma interação efetiva entre estas. Se a deformação entre duas partículas estiver na mesma direção (o que significa que as partículas são molhadas da mesma maneira) (39)(40), a interação é atraente e as forças capilares resultantes puxarão as partículas para formar o sistema auto-organizado.

A partir das considerações acima, uma diferenciação pode ser feita entre parâmetros “intrínsecos”, que controlam as interações de partículas e parâmetros experimentais “externos” que influenciam o comportamento de montagem e as estruturas resultantes. Os parâmetros intrínsecos resultam da natureza da própria partícula, como material, tamanho e modificação da superfície. Esses fatores determinam as interações mútuas entre as partículas, a interação de partículas com a interface e com o ambiente. O equilíbrio de interações, que resulta de parâmetros intrínsecos, é responsável pela auto-montagem clássica de partículas em estruturas com menor energia livre (41). Parâmetros externos são dados pela escolha do meio de dispersão, o substrato sólido (material, forma, modificação de superfície) que suporta o conjunto coloidal, e as condições de montagem (por exemplo, temperatura, modo de deposição de partículas, fração de volume de partículas no meio de montagem). Parâmetros externos também permitem a atuação de forças sobre as partículas através de campos e confinamentos adaptados, o que fornece a base para auto-montagem direcionada para conduzir as partículas à organizações estruturais além da mínima energia livre termodinâmica (42). A formação de estruturas auto-montadas requer um alto grau de controle sobre o equilíbrio de forças atrativas e repulsivas. Como isso é alcançado nos processos será discutido nas seções seguintes.

2.3 MÉTODOS DE FABRICAÇÃO DOS CRISTAIS COLOIDAIS

Diversos parâmetros interferem na organização e empacotamento das partículas, e conseqüentemente, na qualidade dos cristais coloidais. À medida que a área a ser recoberta

aumenta, as dificuldades de garantir uniformidade ao longo do filme também aumentam. Pensando nisto, diferentes métodos foram avaliados em função da força motriz para unir as partículas de maneira organizada e uniforme para a formação de cristais coloidais de alta qualidade estrutural e óptica (25). O tipo de método disponível é frequentemente avaliado em termos dos fenômenos ou forças que influenciam a montagem dos cristais, tais como forças gravitacionais ou inerciais, tensão superficial ou forças capilares e campos elétricos ou magnéticos (7). Certos métodos também podem envolver alguma forma de confinamento espacial para direcionar ainda mais o processo de automontagem.

Abordaremos aqui, apenas os métodos que possibilitem a produção de cristais bidimensionais, objeto de estudo deste trabalho. Dentre as técnicas disponíveis para a fabricação de monocamadas com periodicidade em xy , destacam-se duas abordagens principais: montagem direta sobre um substrato sólido e montagens mediadas por uma interface líquida. Em métodos de montagem direta, os coloides são imediatamente depositados sobre um substrato sem etapas intermediárias de transferência. A introdução de características topográficas no substrato pode ser usada para controlar o processo de montagem e produzir estrutura com simetrias mais complexas (43). No entanto, a escolha dos substratos é parcialmente limitada, uma vez que devem garantir a molhabilidade da suspensão coloidal (44). Em contraste, os processos de montagem mediada por interface fluida permitem a transferência da monocamada para uma gama muito maior de substratos, visto que, a formação da monocamada e a deposição sobre o substrato acontecem em momentos diferentes (45)(46). Como uma interface líquida é usada para agregar as partículas, o arranjo resultante é exclusivamente bidimensional.

2.3.1 Métodos de deposição direta

Os métodos de montagem direta aproveitam a evaporação do solvente para controlar a deposição de coloides. As forças dominantes que governam o mecanismo de cristalização são forças capilares de imersão que empurram as partículas quando a altura do filme líquido cai abaixo do diâmetro do coloide (47). Um fluxo convectivo é conseqüentemente criado e, à medida que o líquido evapora a monocamada é formada. Esse fluxo se opõe ao movimento browniano aleatório e arrasta continuamente as partículas da dispersão volumétrica para o núcleo da monocamada e provocando seu crescimento contínuo (48).

O método de evaporação controlada é um exemplo de deposição direta. Neste, as interações entre partículas devem ser baixas o suficiente de modo a permitir que as mesmas

difundam livremente pelo substrato, buscando a sua menor energia (44). Isto é frequentemente conseguido através de repulsão eletrostática, modificando quimicamente a superfície do coloide e do substrato com funcionalidades carregadas negativamente. Além disso, o processo de ordenação é drasticamente influenciado pela energia superficial e propriedades de umedecimento das superfícies de partículas e substratos.

Duas variações do método de evaporação controlada podem ocorrer: evaporação vertical e evaporação horizontal. Na deposição vertical o controle da deposição é obtido pela remoção lenta do substrato de uma dispersão coloidal, conforme esquema da Figura 4. Isso permite a formação de uma linha menisco reta na qual o processo de montagem ocorre (49). Para obter um crescimento homogêneo da monocamada, o substrato é movido lentamente na direção oposta à frente de crescimento e um fluxo convectivo de partículas em direção à frente de crescimento induz a cristalização. Tanto a taxa de evaporação como a velocidade de retirada devem ser cuidadosamente escolhidas (50). Embora a técnica leve a estruturas de montagem de alta ordem, a cobertura uniforme em grandes áreas pode ser dificultada, já que o controle preciso sobre as condições de evaporação pode ser difícil de ser alcançado (49)(50).

Figura 4: Esquema de deposição por evaporação controlada vertical (46).

Na deposição horizontal (44) um menisco em recuo é formado por uma lâmina de vidro montada sobre um estágio de translação, conforme apresentado na Figura 5. A monocamada de partículas é formada durante o deslocamento horizontal do substrato alvo (51). A vantagem da técnica horizontal é a possibilidade de observar diretamente o processo de deposição por

microscopia óptica. A taxa de evaporação do solvente, a velocidade do substrato e a concentração de partículas em suspensão, precisam ser combinadas para o crescimento homogêneo da monocamada (52).

Figura 5: Esquema de deposição por evaporação controlada horizontal (46).

A partir da evaporação, Goldenberg et al. efetuaram a deposição vertical de partículas de látex em uma área de 12 x 12 mm (50). Já Wang et al. utilizaram duas lâminas de vidro separadas por uma distância fixa para crescimento vertical de cristais coloidais por capilaridade em uma área de 22 x 22 mm (53). Alcançando a mesma dimensão, Yan et al. fabricaram heteroestruturas com coloides de sílica e poliestireno pelo método de evaporação horizontal em múltiplas camadas (54). Nestes experimentos, os cristais depositados apresentaram bom ordenamento das partículas.

Outra técnica de deposição direta é o revestimento por *spin-coating*. Neste método, a manipulação de forças inerciais pode conduzir a formação de camadas ordenadas, em grandes áreas e com mínimo tempo de operação, através da deposição da suspensão coloidal sobre um substrato em rotação (55) (Figura 6). Para isso, é preciso significativa otimização e equilíbrio em termos de concentração do material, tamanho das partículas e velocidade de rotação. Isto porque, a qualidade da monocamada pode ser seriamente comprometida pela força de cisalhamento e pela rápida taxa de evaporação do solvente (56). Além disto, controlar a evaporação do solvente mantém as partículas coloidais em uma fina camada líquida de mesma altura, fazendo surgir forças capilares de imersão atraentes (55). Estas, quando combinadas com a força centrípeta levam a formação de um filme ordenado.

Figura 6: Esquema de deposição por *spin-coating* (57).

Neste contexto, Toolan et al. (18) investigaram a automontagem de coloides de látex durante o *spin-coating* através do uso da microscopia estroboscópica. No estudo, observaram a ocorrência de ordenação devido a altas concentrações de partículas coloidais (onde a volatilidade é relativamente baixa), resultando na formação de matrizes ordenadas. Inversamente, quando o sistema inclui um solvente muito mais volátil, formam-se arranjos altamente desordenados. Verificaram ainda, que quando o revestimento é realizado com uma dispersão de baixa concentração e baixa volatilidade, o ordenamento é dominado pela ocorrência de forças capilares, que arrastam as partículas para arranjos ordenados. Em uma volatilidade intermediária à da água e do etanol, o ordenamento ocorre predominantemente através de forças de cisalhamento. Finalmente, quando a volatilidade é aumentada para além do regime de ordem de cisalhamento, o cisalhamento excessivo leva à ocorrência novamente de forças capilares que induzem um alto grau de ordem no filme final.

Kohoutek et al. fabricaram a estrutura de opala inversa a partir de esferas de sílica sobre um substrato redondo de 10 mm de diâmetro (58). Enquanto Yang et al. otimizaram as condições de deposição para formação de CC pela mesma técnica em substratos quadrados de dimensão 25 x 25 mm, conseguindo satisfatoriamente a sobreposição de camadas (59).

2.3.2 Métodos de interface líquida

A possibilidade de montagem de coloides em interfaces líquidas é uma consequência à tendência das partículas coloidais ficarem presas em tais interfaces. Aproveitando-se disso, muitos métodos foram desenvolvidos para deposição de cristais coloidais, como a técnica de

Langmuir-Blodgett (60).

Este método de fabricação é governado por três principais forças: forças capilares de flotação, de Van der Waals e forças eletrostáticas. O equilíbrio entre estas é fundamental para a montagem da monocamada na superfície do líquido (61). A falta de forças de repulsão eletrostática pode causar distúrbio na monocamada na interface do líquido. Forças de capilaridade aproximam as partículas umas das outras. A repulsão eletrostática, por outro lado, atua como uma barreira de contato a fim de evitar que as partículas sejam agregadas aleatoriamente pelas forças de Van der Waals (40). Essa força de separação permite que as partículas se organizem em sua posição de mínima energia livre, em uma rede hexagonal para esferas, e, assim, introduzir ordem em direção ao cristal bidimensional.

Efetivamente, o método de Langmuir-Blodgett se dá primeiro pelo espalhamento dos coloides na interface ar-água e posteriormente pela compressão da área de interface livre até que as partículas individuais entrem em contato (62). O movimento contínuo de compressão aumenta a pressão da superfície, levando a domínios de partículas densamente compactados, e subsequentemente empurra esses domínios para um contato próximo com o intuito de produzir uma interface completamente coberta com coloides (63).

A transferência das partículas para o substrato pode ser realizada manualmente por imersão do mesmo e retirada sob um ângulo raso, pela redução do nível de água, ou por uma transferência clássica vertical (61). O resultado é um filme monocamada compacto sobre a superfície do substrato. O esquema de deposição é apresentado na Figura 7.

Figura 7: Esquema de deposição de Langmuir-Blodgett (64).

Em um estudo sobre os avanços na fabricação de cristais coloidais por Langmuir-Blodgett, Bardosova et al. citam deposições em substratos redondos com dimensões de 2 polegadas, ou 50 mm de diâmetro (65). Neste mesmo documento, mostram que o controle camada a camada proporcionado pelo método LB permite a fabricação de uma série de novos

cristais fotônicos que podem não ser facilmente montados usando qualquer outra abordagem. No entanto, citam também as limitações do equipamento LB para alcançar deposições em áreas maiores que 100 cm².

Como podemos observar, em todos os métodos de fabricação apresentados aqui, tanto em fase líquida como na deposição direta, as deposições dos cristais coloidais são realizadas em áreas da ordem de alguns centímetros quadrados e em regime de batelada. Por esta razão, os CCs ainda encontram restrições quanto a aplicações comerciais.

3 PROCESSAMENTO *ROLL-TO-ROLL* APLICADO NA FABRICAÇÃO CRISTAIS COLOIDAIIS DE SÍLICA

O processamento *roll-to-roll* (R2R) é utilizado há muito tempo na indústria gráfica para a impressão de jornais, revistas, embalagens, entre outros (66). Atualmente, este tipo de processo despertou o interesse da comunidade científica por permitir que os materiais sejam processados em solução e com alta velocidade (66)(67), abrindo possibilidades de aplicação nas mais diferentes áreas tecnológicas como: eletrônica orgânica, biomateriais, sensores, fotônica, materiais nanoestruturados, entre outros. Recentemente, o processo de impressão por rolos foi amplamente estudado para a produção de células solares orgânicas (68)(69) onde são depositadas camadas formadas pelos mais diversos materiais. Alguns destes materiais são polímeros semicondutores, nanofios de prata, grafeno e compostos inorgânicos, evidenciando a versatilidade de aplicação desta tecnologia.

Na fabricação de estruturas de cristais fotônicos, por outro lado, o processamento *roll-to-roll* é ainda embrionário. Desde o trabalho teórico pioneiro de Yablonovitch e John (6)(7), muitas aplicações úteis de estruturas de CFs foram desenvolvidas. Porém, a maneira mais simples e mais barata de fabricação de cristais fotônicos, através de cristais coloidais, não encontrou aplicação comercial devido a duas principais limitações: falta de controle sobre o processo de fabricação e falta de um processo de produção em grande escala. Com o objetivo de solucionar essas limitações de aplicação de cristais coloidais, têm-se pesquisado maneiras de utilizar processamento *roll-to-roll* para a fabricação destas estruturas.

Até o momento, apenas dois estudos apresentam a fabricação de sistemas nanoestruturados por *roll-to-roll* a partir de cristais coloidais de sílica. O primeiro estudo foi realizado por Li e Gilchrist (70). Neste trabalho, os pesquisadores desenvolveram um aparato onde a suspensão com as nanopartículas de sílica são bombeadas para uma cuba de Langmuir e posteriormente vertidas, já organizadas, para uma cuba com 10 cm de largura. Uma vez que as partículas atingem o limite da borda da segunda cuba, começam a ser depositadas sobre o substrato à medida que este é rotacionado, como exhibe o esquema da Figura 8. Como vantagem tem-se a deposição de cristais coloidais em grandes áreas e com satisfatório grau de ordenamento das partículas. Porém, possui a desvantagem de ser um método complexo e, devido às características de uma cuba de Lagmuir, alta velocidade de rotação do substrato desestabiliza a organização das partículas, o que provoca defeitos no filme depositado.

Figura 8: Esquema do aparato *Roll-to-Roll* para fabricação de nanoestruturas de sílica desenvolvido por Li e Gilchrist (70).

No segundo trabalho, desenvolvido por Parchine et al. (71), o sistema de deposição também é composto por uma cuba de Langmuir. Neste caso, a formação do cristal ocorre através do contato das nanopartículas de sílica, que estão na superfície da cuba, com o substrato, parcialmente imerso. Quando este é movimentado arrasta a camada auto-organizada de partículas formando um filme empacotado, exemplificado na Figura 9. No aparato desenvolvido por Parchine et al. o filme resultante da deposição é bastante organizado, no entanto, esta técnica possui limitações de aplicação, uma vez que o substrato é imerso na cuba que contém água. Caso deseja-se depositar os CCs sobre estruturas onde exista alguma camada solúvel em água, por exemplo, a utilização deste método seria inviável.

Figura 9: Esquema representativo do método *roll-to-roll* Langmuir-Blodgett desenvolvido por Parchine et al. (71).

Em suma, estes estudos cumprem com o objetivo de produzir filmes em grandes áreas, pois transformam um processo intermitente de fabricação de cristais coloidais em um processo contínuo adaptável ao processamento *Roll-to-Roll*, mas, ainda com limitações que dificultam a aplicação industrial. Depois, como o próprio nome já diz, o processamento Roll-to-Roll se dá a partir do contato de uma dispersão (tinta) com a superfície de um ou mais

rolos, conferindo espessura ao filme formado sobre um substrato. Além disso, tem como característica o uso de ferramentas capazes de aumentar ou diminuir a área de impressão e facilidade de ajuste de parâmetros de processo, como será apresentado a seguir.

3.1 PROCESSAMENTO *ROLL-TO-ROLL* – TEORIA E PRINCÍPIOS

Roll-to-Roll é um processo no qual um fino filme líquido é formado pelo movimento contínuo do substrato pela rotação de dois ou mais rolos, conforme apresentado na Figura 10, a partir do qual diferentes arquiteturas podem ser construídas de forma contínua (72). Isto porque, possibilita a aplicação de diferentes técnicas de deposição como flexografia, gravura, *off-set*, *wire-bar*, entre outras, que, quando combinadas, podem produzir um material acabado de maneira eficiente, econômica e em grandes quantidades.

Do ponto de vista da mecânica dos fluidos, a definição funcional do processo *Roll-to-Roll* diz que este é um método a partir do qual o fluido escoar através do estreitamento existente entre um par de rolos giratórios que controlam a espessura e a uniformidade do filme (73).

Figura 10: Esquema representativo do processamento *Roll-to-Roll* no modo reverso (73).

Neste processo, estão envolvidos fenômenos físicos associados à interface ar-líquido, pelas linhas de molhamento estático e dinâmico e a reologia dos fluidos, que na maioria das vezes não obedecem a lei de Newton da viscosidade (73). Entretanto, a maneira como estes fenômenos agem na formação dos filmes está diretamente relacionada à técnica utilizada, assim como às forças que dominam o processo, que são:

1. Viscosidade – arraste orientado na direção do fluxo;
2. Capilaridade – ação da tensão superficial na interface da superfície de revestimento;
3. Elástica – resistência à deformação da fase sólida; e,
4. Externa – força aplicada para mover os rolos.

No que se refere à especificidade das técnicas é importante distinguir técnicas de revestimento e impressão, bem como os modos de operação direto e reverso, uma vez que os mecanismos de formação do filme diferem mediante o processo utilizado. A técnica de impressão baseia-se no contato e é utilizada para descrever um método no qual uma camada de tinta é transferida, a partir de um molde, para um substrato por meio de uma ação de inversão (69). Um bom exemplo é um carimbo de escritório. Em contrapartida, um revestimento pode ser à base de contato ou não-contato e é usado para descrever o processo pelo qual uma camada de tinta é transferida para o substrato por meio de derramamento, pintura, pulverização, moldagem ou espalhando-o sobre a superfície (69).

Os modos direto e reverso diferem entre si, principalmente, quanto ao fluxo de tinta para a formação do filme. No modo direto, os rolos giram em direção contrária de tal forma que quando na região do estreitamento ou “*gap*” as superfícies se movem na mesma direção. Já no modo reverso, os rolos se movem em direções contrárias na região do *gap*, como mostra a Figura 11, onde a Figura 11A representa o modo direto e a Figura 11B representa o modo reverso.

Figura 11: Esquema representativo do escoamento dos fluidos no processamento *Roll-to-Roll*: (A) modo direto e (B) modo reverso (73).

Como podemos observar na Figura 11, a formação dos meniscos nos modos direto e reverso ocorrem de maneira completamente diferente. Isto leva a modelagens matemáticas

que iniciam na teoria de lubrificação de Osbourne Reynolds e terminam em soluções numéricas das equações de Navier-Stokes (74)(73). No entanto, não discutiremos formulações matemáticas complexas, e apresentaremos apenas a influência da velocidade de rotação dos rolos e da capilaridade sobre a linha molhada ou menisco e linhas de corrente para o escoamento no modo direto e reverso.

3.1.1 Processamento *Roll-to-Roll* em modo direto

No modo direto, o fluido é dragado para dentro do *gap* por meio do movimento da superfície do rolo pela ação da viscosidade. Na região de entrada, onde a geometria do sistema é convergente, a ação de “esmagamento” gera uma zona de alta pressão. Por outro lado, na região de saída do *gap*, onde a geometria é divergente, o escoamento do fluido resulta em zonas de baixa pressão. Logo, o perfil de pressão hidrodinâmica, no processamento *Roll-to-Roll*, é governado por um fator geométrico que representa a medida de inclinação entre as superfícies dos rolos dado por H_0/R , onde H_0 é a metade da largura do estreitamento entre os rolos e R é raio médio de rolagem (73). Para isso, considera-se o escoamento unidimensional na região do *gap* e velocidade apenas na direção x , conforme apresenta a Figura 12.

Figura 12: Escoamento do fluido no interior do *gap* a partir da zona convergente para zona divergente. R : raio do rolo. H_0 : metade da altura do *gap*. 1-D: escoamento unidimensional. 2-D: escoamento bidimensional(73).

Conforme apresentado na Figura 11A e Figura 12, na região divergente o filme líquido é dividido em dois filmes. Na vizinhança da divisão dos filmes, ou seja, no menisco, o fluxo é totalmente bidimensional e distintamente diferente do fluxo de lubrificação no *gap*. Assim, o fluxo nesta região é controlado pela interface líquido-ar e a tensão superficial pode ser um

fator importante. Isto dá origem a um segundo grupo dimensional de controle, a capilaridade, dado por $\mu U/\sigma$, que é a relação entre a viscosidade e a as forças de tensão superficial (74).

A partir destes grupos dimensionais, Coyle et al. (75) investigaram a relação entre a velocidade dos rolos e a capilaridade nas linhas de corrente na região do menisco, o que reflete diretamente na espessura do filme depositado. Os resultados mostram que quando a capilaridade é diminuída, o menisco é deslocado para longe do centro do *gap* e surgem duas zonas de recirculação. Para o caso em que as velocidades dos rolos são desiguais, ainda para um baixo valor de capilaridade, a zona de recirculação se aproxima do rolo mais lento, diminui em tamanho e se desprende do menisco, como exemplificado na Figura 13.

Figura 13: Linhas de corrente em função da capilaridade e da velocidade de rotação de rolos com mesmo raio no modo direto ($H_0/R=0,0067$)(73).

Podemos observar ainda na Figura 13 que uma pequena quantidade de fluido que termina sobre a superfície do rolo mais rápido viajou pelo perímetro da zona de recirculação mais lenta (próxima ao rolo mais lento). Também pode ser visto que o rolo mais rápido carrega o filme mais espesso. Benkreira et al. (76) investigaram o fluxo no interior do *gap* e vizinhança em função da velocidade de rotação dos rolos de revestimento e verificaram que para o caso em que os rolos se movem com velocidades diferentes, a espessura do

revestimento carregada em cada rolo pode ser estimada por:

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{U_2}{U_1} \right)^{0,65} \quad (3.1-1)$$

onde T_1 é a espessura do filme carregado pelo rolo 1, T_2 é a espessura do filme carregado pelo rolo 2, U_1 é a velocidade do rolo 1 e U_2 é a velocidade do rolo 2.

Por fim, a última variável de interesse no processamento *Roll-to-Roll* no modo direto é a pressão gerada no *gap*. Como mencionado anteriormente, existe um perfil de pressão que está relacionado com a geometria do sistema: divergente ou convergente. Este perfil foi estudado por Dowson et al. (77) a partir de relações de velocidade de rotação dos rolos de revestimento e dois valores de capilaridade. A Figura 14 apresenta os perfis de pressão para o fluido escoando ao longo da direção do eixo x.

Figura 14: Perfil de pressão do fluido com escoamento longo da direção x no modo direto em função da capilaridade e a relação de velocidade de rotação dos rolos de revestimento. Ca: capilaridade. U_1 : velocidade de rotação do rolo 1. U_2 : velocidade de rotação do rolo 2 (73).

Observa-se na Figura 14 que a curva de pressão na região de geometria convergente é pouco sensível às mudanças de parâmetros, enquanto na região de geometria divergente é fortemente suscetível à mudança nos valores de capilaridade e da relação entre as velocidades

de rotação dos rolos de revestimento. Sob o valor mais alto da capilaridade, a parte positiva da curva de pressão é muito maior em magnitude do que a parte negativa. No entanto, quando o valor da capilaridade diminui, a porção negativa da curva aumenta em tamanho e se torna comparável a porção positiva.

3.1.2 Processamento *Roll-to-Roll* em modo reverso

Na deposição no modo reverso um excesso de tinta é despejado sobre o rolo aplicador e através do movimento do mesmo é levada para dentro do *gap* entre o rolo aplicador e o rolo medidor de movimento reverso. O rolo medidor é responsável por “limpar” o excesso de tinta do rolo aplicador conferindo espessura uniforme ao filme que posteriormente será transferido ao substrato (78). A deposição no modo reverso é provavelmente o método mais versátil em uso atualmente. Essa versatilidade, combinada com a precisão e velocidade, possibilita a fabricação de uma ampla variedade de produtos, pois é capaz de aplicar camadas molhadas que variam de 12 a 1200 microns, com velocidade de operação de 0,02 a 8 m/s, utilizando tintas com viscosidades de 0,05 a 500 Pa.s. A Figura 10 apresenta a representação de uma deposição no modo reverso e a Figura 11B apresenta a formação da linha molhada entre o rolo aplicador e o rolo medidor (73).

Assim como no modo direto, a espessura do filme depositado é influenciada por variáveis como geometria, capilaridade e velocidade de rotação dos rolos. Porém, neste caso, a teoria de lubrificação de Reynolds não é suficiente para predizer o comportamento do fluxo no interior do *gap* como no modo direto (79). Portanto, métodos computacionais de elementos finitos são utilizados para capturar características essenciais do escoamento como a relação entre as velocidades de rotação dos rolos e a linha molhada (79). Em condições em que a relação entre as velocidades é alta, por exemplo, a linha molhada pode se mover para a região central do *gap* e alterar drasticamente o comportamento do escoamento e a efetividade do rolo medidor (73).

A Figura 15 mostra as linhas de correntes do escoamento do fluido no interior do *gap* em função da velocidade de rotação do rolo medidor e para valor de capilaridade igual a $Ca = 0,1$ e relação $R/H = 1000$. Podemos observar que com o aumento da velocidade de rotação do rolo medidor a linha molhada se desloca para o lado de entrada do *gap*, ao invés do lado de saída como se espera intuitivamente. Além disto, a zona de recirculação do lado da entrada tende a diminuir e o cordão de revestimento torna-se menor e inteiramente localizado no lado da entrada do fluido de revestimento (73).

Figura 15: Linhas de corrente para o escoamento no interior do *gap* em função da velocidade do rolo medidor através de métodos computacionais. V_m : velocidade do rolo medidor. V_a : velocidade do rolo aplicador (80).

A Figura 16 apresenta, para a mesma relação $R/H = 1000$, a dependência das linhas de correntes (escoamento no interior do *gap*) em função da capilaridade e relação $V_m/V_a = 0,1$. Verifica-se que o efeito de aumentar a capilaridade é similar ao efeito causado pelo aumento da relação V_m/V_a , ou seja, provoca a diminuição da zona de recirculação conforme o aumento da capilaridade. Por outro lado, o aumento da capilaridade não altera drasticamente a posição da linha molhada como a relação de velocidades faz (73).

Embora o comportamento das linhas de corrente no interior do *gap* seja simulado a partir de métodos computacionais de elementos finitos, a espessura é representada através de modelos de lubrificação pela relação linear entre a relação de velocidades V_m/V_a e a largura do *gap* (73), dada pela Equação 3.1-2,

$$\frac{T_m}{H} = \frac{y}{2} \left(1 - \frac{V_m}{V_a} \right) \quad (3.1-2)$$

onde T_m é a espessura média, H é a largura do *gap*.

Figura 16: Linhas de corrente do escoamento no interior do *gap* em função da capilaridade através de métodos computacionais. Ca: valor de capilaridade (80).

Quando a relação de velocidade é aumentada a partir de zero a espessura do filme diminui precisamente como a Equação (3.1-2) prediz. Contudo, quando a relação entre as velocidades é acima de 1 a Equação (3.1-2) prevê espessuras negativas, o que não é possível. Porém, se analisarmos as linhas de corrente da Figura 15, observamos que a espessura mínima do filme corresponde ao ponto em que a linha molhada está no centro do *gap* e o aumento da espessura corresponde ao deslocamento da linha molhada para o lado a montante do *gap* (73)(79). Com isso, constata-se que baixos valores de capilaridade tem pouco efeito em baixas taxas de velocidade, mas muda os valores de razão de velocidade mínima para maior. Isso significa que revestimentos mais finos podem ser produzidos com capilaridade baixa, porque taxas mais altas de velocidade podem ser executadas antes que ocorra aumento na espessura (73)(79).

Como no modo direto, existe no modo reverso um perfil de pressão ao longo do escoamento. A Figura 17 apresenta o perfil de pressão do escoamento no modo reverso. Nota-se que o aumento da relação de velocidades V_m/V_a reduz a pressão e modifica o sinal do gradiente de pressão a partir da linha molhada. Em contrapartida, o aumento da capilaridade tem pouco efeito sob a curva de pressão a montante do escoamento, porém, faz com que a curva se torne menos pronunciada a jusante do escoamento (73).

Figura 17: Perfil de pressão do fluido com escoamento longo da direção x no modo reverso em função da capilaridade e a relação de velocidade de rotação dos rolos de revestimento. O filme de revestimento se forma do lado esquerdo da figura. Ca: capilaridade. Vm: velocidade de rotação do rolo medidor. Va: velocidade de rotação do rolo aplicador (80).

Evidentemente que, a mudança da técnica de deposição a partir de ferramentas como gravura, flexografia, off-set, wire-bar, entre outras, apresentarão perfis de pressão e linhas de correntes em função da capilaridade e velocidade de rotação dos rolos diferentes. No entanto, o intuito foi apresentar de forma elucidativa as variáveis que interferem no processamento *Roll-to-Roll*.

3.2 TÉCNICA DE DEPOSIÇÃO WIRE-BAR

Existe uma grande variedade de métodos de deposição e a decisão entre um e outro depende principalmente das operações unitárias envolvidas, das características do revestimento (espessura e número de camadas) e das propriedades das tintas (viscosidade e tensão superficial) (73).

O revestimento wire-bar é um método simples. A técnica consiste na passagem de um substrato através de dois rolos, um deles feito de aço envolto firmemente por um fio o qual limita a passagem do fluido de revestimento. Deste modo, a espessura do filme é governada

pela área da seção transversal entre as ranhuras do fio e o substrato, como mostra a Figura 18.

Figura 18: Rolo de deposição wire-bar com aumento na região entre as ranhuras do fio e o substrato(81).

A geometria desse sistema cria uma espessura de filme úmido diretamente proporcional ao diâmetro do fio usado. A ranhura entre os fios determina a quantidade precisa de material de revestimento que irá passar(82), de modo que, quanto maior o diâmetro, maior a cavidade entre os fios e consequentemente maior acúmulo de tinta, logo, maior espessura molhada. A forma inicial do filme de revestimento é uma série de listras, espaçadas de acordo com a distância dado pelo diâmetro do fio (Figura 19A). Quase imediatamente após passar entre as cavidades dos fios, a tensão superficial normal junta estas listras, formando uma superfície plana (Figura 19B e Figura 19C), pronta para secar em temperatura ambiente ou sob aquecimento (82).

Figura 19: Esquema de deposição de tinta pelo método wire-bar. A) perfil de deposição dado de acordo com o diâmetro do fio. B) espalhamento da tinta pela ação da tensão superficial normal. C) filme depositado com espessura molhada definida.

Outros fatores físicos podem influenciar a espessura real do revestimento, tais como tensão superficial, molhabilidade e a ação de cisalhamento da tinta (82). A ação de

cisalhamento pode provocar a adesão de material sobre o fio, isto faz com que cavidade entre os fios diminua e ocasione irregularidades na espessura do filme de revestimento. A tensão superficial e a molhabilidade estão associadas ao espalhamento da tinta. Se a tinta não molhar suficientemente o substrato, ou seja, se a tensão superficial na interface do líquido for maior que a do substrato, quando depositada pelo método *wire-bar*, as listras de tinta inicialmente formadas não serão unidas (82) (Figura 19A). Além disto, é importante que o rolo *wire-bar* trabalhe sempre com um excesso de tinta a montante a fim de garantir que cavidade entre os fios seja totalmente preenchida.

Em um processo de produção em larga escala, a espessura do filme também pode ser influenciada pela velocidade de rotação do substrato. Dependendo da aplicação, a velocidade de rotação do substrato pode variar entre 300 a 600 m/min. Contudo, o fator crítico em relação à velocidade de um sistema de revestimento por *wire-bar* é o tempo necessário para que as listras formadas pelo rolo se nivelem. O *wire-bar* permite que uma determinada quantidade de tinta flua através das cavidades e a tensão superficial normal age na união das “listras” para formar um revestimento plano e uniforme. Todavia, a velocidade de rotação do substrato deve ser controlada, a fim de permitir o tempo necessário para o nivelamento das “listras” antes que estas sejam secas individualmente (82).

De um modo geral, para que se tenha sucesso em qualquer processo de revestimento, assim como no processamento *roll-to-roll* utilizando a técnica de *wire-bar*, os aspectos técnicos de produção devem estar alinhados as propriedades das tintas utilizadas. Segundo Leach et al.(83) a composição da tinta de impressão deve atribuir propriedades físicas que levem à uma aplicação satisfatória e àquelas requeridas da tinta após a impressão. Neste sentido, atributos que possibilitem espalhamento da tinta sobre superfície do substrato, permitindo a obtenção de um filme regular, capacidade do filme úmido permanecer onde é impresso, isto é, não deve escorrer, e secagem do filme sem presença de defeitos. Por isso, testes de impressão devem ser realizados previamente.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

O capítulo que segue introduz os materiais utilizados para fabricação dos cristais coloidais, assim como os materiais utilizados em suas aplicações. Apresentam-se ainda os procedimentos utilizados na síntese dos coloides de sílica e as técnicas utilizadas para a deposição dos mesmos.

4.1 COLOIDES DE SÍLICA – SÍNTESE DAS NANOESFERAS

Entre as possibilidades de construção de cristais coloidais disponíveis, os coloides de sílica são de longe o sistema mais estudado. Isto porque, são esferas rígidas que permitem a construção de diversas geometrias, tais como, estruturas poliédricas regulares, estruturas concêntricas, opalas inversas, entre outras.

Para a obtenção dos coloides são utilizados mecanismos de reação do tipo sol-gel. O sol-gel é um processo pelo qual partículas sólidas são sintetizadas em um líquido e, subsequentemente, transformam-se em um material de dupla fase, um corpo sólido ocupado por um líquido. O precursor da síntese, composto iniciador que possui o cátion de sílica, passa por duas reações químicas na preparação da etapa sol: hidrólise e condensação, conforme apresentado nas equações a seguir.

A reação de hidrólise (Eq. 4.1-1) troca grupos alcóxidos (OR) por grupos hidroxila (OH) produzindo o silanol (Si-OH). Em seguida, ocorrem as reações de condensação (Eqs. 4.1-2 e 4.1-3) que produzem ligações siloxano (Si-O-Si) mais os produtos álcool (ROH) (Eq. 4.1-2) e água (Eq. 4.1-3). Normalmente, nestes processos, são utilizados ácidos ou bases como catalisadores, que tem a função de formar as primeiras partículas sólidas ou “clusters”(84).

Após a formação das partículas, tem-se a transição sol-gel. Nesta etapa, ocorre a formação de fragmentos sólidos, como um coágulo ou gel, de modo que, as partículas perdem sua mobilidade parcial ou inteiramente, mas mantém sua individualidade. No entanto, para a

fabricação de cristais coloidais, nos interessa apenas a fase em que as partículas estão livres para se mover em todas as direções, ou seja, quando se apresentam na forma de suspensões coloidais (84)(85).

O estado de subdivisão coloidal compreende partículas com um tamanho suficientemente pequeno ($<1\ \mu\text{m}$) para não ser afetado por forças gravitacionais, mas suficientemente grande ($>1\ \text{nm}$) para mostrar desvios acentuados das propriedades das soluções verdadeiras. Nesta faixa de tamanho de partícula, de $1\ \text{nm}$ a $1\ \mu\text{m}$, as interações são dominadas por forças de curto alcance, como as forças de superfície e de atração de Van der Waals(86).

Deste modo, as suspensões coloidais contendo as esferas de sílica foram sintetizadas a partir da hidrólise do tetraetilortosilicato (TEOS) ($\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$) na presença de hidróxido de amônio (NH_4OH), de acordo com o método descrito por Stöber (87), segundo as Equações (4.1-1), (4.1-2) e (4.1-3), onde o $(-\text{R})$ representa o grupo etila.

Neste trabalho, os volumes de TEOS e água são fixos, variando-se apenas a quantidade de etanol e do catalisador hidróxido de amônio uma vez que a quantidade de catalisador é que determina o tamanho das esferas. Inicialmente, 20 ml de TEOS foram adicionados em 60 ml de etanol e mantido sob vigorosa agitação por uma hora. Em outro recipiente, preparou-se uma solução de hidróxido de amônio, água e etanol, nas proporções apresentadas na Tabela 1, de forma que a soma dos volumes destes reagentes seja igual a 120 ml.

Tabela 1: Síntese das partículas de sílica com os volumes de reagentes utilizados em cada síntese.

Síntese	TEOS (ml)	Etanol (ml)	H ₂ O (ml)	NH ₄ OH (ml)
1	20	66,0	52	2,0
2	20	65,5	52	2,5
3	20	65,0	52	3,0
4	20	64,0	52	4,0
5	20	63,5	52	4,5
6	20	63,5	52	4,5

Posteriormente, as duas soluções foram misturadas e mantidas sob forte agitação. Após 30 min, foi possível observar a formação de óxido de silício devido ao aspecto leitoso apresentado pela mistura. A síntese prosseguiu por 24 h em condição ambiente. Terminado este período, as partículas foram centrifugadas e lavadas como segue:

- Dividir a suspensão inicial em 4 tubos FALCON® e centrifugar em 6000 rpm por 15 min;

- Dispensar o sobrenadante, adicionar 10 ml de H₂O e agitar até que todas as partículas de SiO₂ tenham sido removidas das paredes do tubo;
- Após, completar com 20 ml de H₂O e 15 ml de etanol, colocar no ultrassom por 20 min e depois centrifugar em 6000 rpm por 10 min;
- Dispensar o sobrenadante, adicionar 10 ml de H₂O e agitar até que todas as partículas de SiO₂ tenham sido removidas das paredes do tubo;
- Após, completar com 20 ml de H₂O e 15 ml de etanol, colocar no ultrassom por 20 min e depois centrifugar em 5500 rpm por 10 min;
- Dispensar o sobrenadante, adicionar 10 ml de H₂O e agitar até que todas as partículas de SiO₂ tenham sido removidas das paredes do tubo;
- Após, completar com 20 ml de H₂O e 15 ml de etanol, colocar no ultrassom por 20 min e depois centrifugar em 5000 rpm por 10 min;
- Dispensar o sobrenadante, adicionar 10 ml de H₂O e agitar até que todas as partículas de SiO₂ tenham sido removidas das paredes do tubo;
- Após completar com 20 ml de H₂O e 15 ml de etanol, colocar no ultrassom por 20 min e depois centrifugar em 4500 rpm por 10 min;
- Dispensar o sobrenadante, adicionar 10 ml de etanol e agitar até que todas as partículas de SiO₂ tenham sido removidas das paredes do tubo;
- Após completar com 35 ml de etanol, colocar no ultrassom por 20 min e depois centrifugar em 4000 rpm por 10 min;
- Dispensar o sobrenadante, adicionar 10 ml de etanol e agitar até que todas as partículas de SiO₂ tenham sido removidas das paredes do tubo;
- Após completar com 35 ml de etanol, colocar no ultrassom por 20 min e depois centrifugar em 3750 rpm por 10 min;
- Dispensar o sobrenadante, adicionar 10 ml de etanol e agitar até que todas as partículas de SiO₂ tenham sido removidas das paredes do tubo;
- Após completar com 35 ml de etanol, colocar no ultrassom por 20 min e depois centrifugar em 3500 rpm por 10 min;
- Dispensar o sobrenadante e redispersar 10 ml de etanol.

Após o processo de lavagem, foram determinadas as concentrações das suspensões para cada tamanho de partícula sintetizada de acordo com a Equação (6.1-4).

4.2 EQUIPAMENTO *ROLL-TO-ROLL* UTILIZADO

O equipamento utilizado na deposição das esferas de sílica com diferentes diâmetros foi um protótipo *Roll-to-Roll* desenvolvido inteiramente no Grupo de Polímeros Bernhard Gross(67). Neste equipamento é possível utilizar técnicas de deposição como rotogravura, *wire-bar*, *knife-over-edge* e *slot-die*, com fácil comutação entre as técnicas. Possibilita a deposição de filmes com até 1 metro de comprimento e largura variada. A velocidade de rotação do substrato pode variar de 1 a 100 cm/min e a placa de aquecimento pode alcançar até 200°C. Para bombeamento das tintas utiliza-se uma bomba de seringa da marca New Era® modelo NE-1000, com taxa de injeção que pode variar entre 0,75 $\mu\text{l/h}$ e 1257 ml/h dependendo do diâmetro da seringa utilizada. A Figura 20 apresenta um esquema do equipamento *Roll-to-Roll* utilizado.

Figura 20: Equipamento *roll-to-roll* utilizado na deposição das esferas de SiO_2 .

Dentre as técnicas disponíveis no equipamento *roll-to-roll*, utilizamos *wire-bar* para a deposição das nanoesferas de sílica. Conforme apresentado no Capítulo 3.2, nesta ferramenta a tinta é acumulada nos espaços vazios entre o fio e o substrato, Figura 21, de forma que a área de preenchimento é dada pelo diâmetro do fio. O diâmetro do fio utilizado foi de 1 mm.

Figura 21: Visão frontal do rolo de *wire-bar* utilizado no equipamento *roll-to-roll*.

A velocidade e direção de rotação do substrato no equipamento *roll-to-roll* são controladas a partir da interface desenvolvida no LabVIEW® e a temperatura é ajustada por um controlador externo ligado a um termopar localizado na chapa de aquecimento.

4.3 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

Microscopia Eletrônica de Varredura e Microscopia de Força Atômica

As nanoesferas de sílica foram caracterizadas através do Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) da marca ZEISS, modelo ΣIGMA, pelo modo de aquisição de Elétrons Secundários (SE) em voltagem de trabalho de 2 kV. Posteriormente, as imagens obtidas foram analisadas no software ImageJ® a fim de avaliar a distribuição dos diâmetros. Também foram realizadas análises no Microscópio de Força Atômica (AFM), da marca Bruker, no modo tapping, das nanoesferas de sílica, dos substratos utilizados e dos filmes impressos.

Energia superficial – medida de ângulo de contato

O método utilizado para a medida de ângulo de contato é o da gota sésil. Este método envolve depositar uma gota de líquido sobre uma superfície sólida através de uma microseringa, a gota é ampliada com uma lente e o ângulo de contato é medido através do princípio de goniometria. O valor do ângulo de contato de uma gota líquida depende da energia superficial da amostra e da tensão superficial do líquido. O ângulo é definido como o ângulo entre a tangente da interface líquido-ar e a tangente da interface sólido-líquido, como ilustrado na Figura 22.

Figura 22: Ilustração das tensões envolvidas na medida do ângulo de contato entre a gota de um líquido em uma superfície sólida.

Para a situação de equilíbrio da gota na superfície do sólido, o ângulo de contato é dado pela equação de Young, onde γ_{sl} , γ_{sv} e γ_{lv} são as tensões interfaciais sólido-líquido, sólido-ar e líquido-ar, respectivamente, que medem a energia livre e θ é o ângulo de contato do equilíbrio.

$$\cos \theta_y = \frac{\gamma_{sv} - \gamma_{sl}}{\gamma_{lv}} \quad (4.3-1)$$

Embora a energia livre na superfície de líquidos seja obtida facilmente a partir do método de ascensão capilar (88), mensurar a energia livre de um sólido não é trivial. Para isto, aplica-se o modelo de adesão do sólido no líquido, definido por Dupré como o trabalho necessário para romper as ligações na interface líquido-sólido por unidade de área dado por $W_{A,SL}$. Neste modelo, $W_{A,SL}$ é equivalente ao negativo da energia de adesão de Gibbs, $-\Delta G_A$, ou seja, $W_{A,SL} = -\Delta G_A$, e expresso pela equação de Dupré como:

$$W_{A,SL} = -\Delta G_A = \gamma_{SV} + \gamma_{LV} - \gamma_{SL} \quad (4.3-2)$$

Substituindo a Equação (4.3-1) na Equação (4.3-2) obtém-se a equação Young-Dupré:

$$W_{A,SL} = \gamma_{LV} (\cos \theta + 1) \quad (4.3-3)$$

A Equação (4.3-3) relaciona grandezas determináveis com relativa facilidade como θ e a tensão superficial do líquido (γ_{LV}). Quando $\theta = 0^\circ$; $\cos \theta = 1$, temos então que:

$$W_{A,SL} = 2\gamma_{LV} \quad (4.3-4)$$

A quantidade $2\gamma_{LV}$ é denominada trabalho de coesão do líquido (89). Portanto, se ao depositar sobre um substrato sólido um líquido e o ângulo de contato θ for igual a zero, temos que o trabalho de adesão líquido-sólido se iguala ou supera o trabalho de coesão do líquido. Logo, o líquido se espalha pela superfície do sólido quando as forças de atração líquido-sólido se igualam ou superam as forças de atração líquido-líquido. Por outro lado, quando $\theta = 180^\circ$, tem-se $\cos \theta = -1$ e o trabalho de adesão líquido-sólido é zero. Este é o caso limite quando não há adesão entre as duas fases e o que se observa é uma gota de líquido sobre o substrato sólido.

Segundo Fowkes (90) a energia de superfície pode ser descrita como a soma de contribuições de interações dispersivas, γ^d , e não-dispersivas, γ^p , também chamadas de polares:

$$\gamma = \gamma^d + \gamma^p \quad (4.3-5)$$

Além disto, afirmou também que apenas interações dispersivas eram importantes através da interface e contribuiriam para o trabalho de adesão, como expresso pela média geométrica da energia de superfície dispersiva:

$$W_{A,SL} = 2(\gamma_S^d \gamma_{LV}^d)^{1/2} \quad (4.3-6)$$

Desta maneira, podemos reescrever a Equação de Young-Dupré, Equação (4.3-3), como:

$$\gamma_{LV}(1 + \cos \theta) = 2(\gamma_S^d \gamma_{LV}^d)^{1/2} \quad (4.3-7)$$

A partir da Equação (4.3-7) é possível estimar o valor de γ_S^d , mas não γ_S , através de uma única medida de ângulo de contato, em que apenas forças de dispersão atuam no líquido. Sendo assim, Owens-Wendt (91) e Kaelble (92) reescreveram a equação de Fowkes para uma forma mais geral:

$$W_{A,SL} = 2(\gamma_S^d \gamma_{LV}^d)^{1/2} + 2(\gamma_S^p \gamma_{LV}^p)^{1/2} \quad (4.3-8)$$

que combinada com a Equação (4.3-6) e a Equação (4.3-7) fornece:

$$\gamma_{LV}(1 + \cos \theta) = 2(\gamma_{SV}^d \gamma_{LV}^d)^{1/2} + 2(\gamma_{SV}^p \gamma_{LV}^p)^{1/2} \quad (4.3-9)$$

A Equação (4.3-9) pode ser rearranjada visando a determinação das parcelas polares (coeficiente angular) e apolares (coeficiente linear) da tensão superficial por meio de um ajuste linear:

$$\left(\frac{\gamma_{LV}(\cos \theta + 1)}{2(\gamma_{LV}^d)^{1/2}} \right) = (\gamma_{SV}^d)^{1/2} + \left[\frac{(\gamma_{LV}^p)^{1/2}}{(\gamma_{LV}^d)^{1/2}} \right] (\gamma_{SV}^p)^{1/2} \quad (4.3-10)$$

onde:

γ_{SV}^d é a componente dispersiva da energia livre de superfície sólido-ar;

γ_{LV}^d é a componente dispersiva da energia livre de superfície líquido-ar;

γ_{SV}^p é a componente polar da energia livre de superfície sólido-ar; e,

γ_{LV}^p é a componente polar da energia de superfície líquido-ar.

Deste modo, utilizando dois ou mais líquidos com γ_{LV}^d e γ_{LV}^p conhecidos e a medida do ângulo de contato pode-se facilmente determinar γ_{SV}^d e γ_{SV}^p pela resolução da Equação (4.3-10). Assim, para a determinação da energia superficial dos substratos de PET, PET/ITO e aço polido foram utilizados três solventes como água, formamida e di-iodometano, com tensões superficiais de 71,9, 57,5 e 50 mN/m, respectivamente.

Reflectância especular

Os filmes produzidos a partir da deposição de nanoesferas de sílica de diferentes tamanhos foram analisados por espectroscopia na região visível e infravermelho próximo em um espectrofotômetro da marca PerkinElmer®, modelo Lambda 1050, com esfera integradora de 15mm. Para realizar a medida, os filmes foram posicionados perpendicularmente ao feixe incidente e os espectros foram coletados entre 15° e 60° graus, utilizando-se um acessório do equipamento - Universal Reflectance Accessory (URA), conforme ilustrado na Figura 23.

Figura 23: Esquema representativo da técnica de reflectância especular.

Espalhamento Raman

Os sistemas nanoestruturados de PET/sílica/ouro foram analisados através de espectros Raman obtidos por um Micro-Raman HR Evolution, da marca Jobin-Yvon Horiba. O laser é de He/Ne e operou no comprimento de onda de 633 nm. Utilizou-se lente objetiva de 50x e grade de frequências de 450 até 1800 cm^{-1} .

5 CARACTERIZAÇÃO DAS NANOESFERAS DE SÍLICA SINTETIZADAS

A forma da partícula, que compõe a suspensão coloidal, pode se traduzir diretamente na simetria da estrutura montada. Esferas, por exemplo, favorecem o empacotamento de um cristal hexagonal, desde que se mantenha baixo desvio em relação ao diâmetro das partículas. Suspensões polidispersas causam defeitos de rede quando depositadas sobre os substratos.

Assim, após cada síntese foi realizada a caracterização dos tamanhos das esferas de sílica via ImageJ® através de imagens obtidas no MEV. Isto porque, apesar de estimarmos o diâmetro da esfera via um banco de dados, não é possível determiná-lo com certa precisão, assim como, a dispersão. De acordo com a Tabela 1 do Capítulo 4.1, todas as sínteses foram realizadas mantendo-se fixos os volumes de TEOS e água, modificando-se apenas a quantidade de catalisador, hidróxido de amônio, e etanol.

Na síntese 1, foram utilizados 2,0 ml de catalisador e 66,0 ml de etanol. Esta proporção conduziu à partículas de sílica com diâmetro de (155 ± 17) nm, obtido através da análise da imagem apresentada na Figura 24A. A distribuição dos valores dos diâmetros é apresentada na Figura 24B.

Figura 24: Esferas de sílica obtidas a partir da síntese 1. A) imagem do MEV das nanoesferas com diâmetro de (155 ± 17) nm. B) distribuição dos diâmetros.

Já na síntese 2, 2,5 ml de catalisador e 65,5 ml de etanol produziram coloides com diâmetro de (230 ± 13) nm, Figura 25A. O tamanho das esferas segue distribuição conforme apresentado na Figura 25B.

Figura 25: Esferas de sílica obtidas a partir da síntese 2. A) imagem do MEV das nanoesferas com diâmetro de (230 ± 13) nm. . B) distribuição dos diâmetros.

As nanoesferas de sílica que apresentaram diâmetro de (270 ± 11) nm (Figura 26A) foram sintetizadas com 3 ml de hidróxido de amônio e 65 ml de etanol. O histograma dos diâmetros dos coloides obtidos pela síntese 3 pode ser observado na Figura 26B.

Para obter as nanoesferas de sílica com (315 ± 13) nm, Figura 27A, 4 ml de catalisador e 64 ml de etanol compuseram a síntese 4. A distribuição dos diâmetros das partículas é apresentada na Figura 27B.

Por fim, nas sínteses 5 e 6 foram utilizados 4,5 ml de catalisador e 63,5 ml de etanol. Esta proporção de reagentes produziu nanoesferas de SiO_2 com diâmetro de (380 ± 21) nm (Figura 28A) e (518 ± 32) nm (Figura 29A), respectivamente. Podemos verificar nos histogramas apresentados nas Figura 28B, diâmetro de 380 nm, e Figura 29B, diâmetro de 518 nm, que as esferas possuem distribuição normal de tamanho.

Figura 26: Esferas de sílica obtidas a partir da síntese 3. A) imagem do MEV das nanoesferas com diâmetro de (270 ± 11) nm. B) distribuição dos diâmetros.

Figura 27: Esferas de sílica obtidas a partir da síntese 4. A) imagem do MEV das nanoesferas com diâmetro de (315 ± 13) nm. B) distribuição dos diâmetros.

Figura 28: Esferas de sílica obtidas a partir da síntese 5. A) imagem do MEV das nanoesferas com diâmetro de (380 ± 14) nm. B) distribuição dos diâmetros.

Figura 29: Esferas de sílica obtidas a partir da síntese 6. A) imagem do MEV das nanoesferas com diâmetro de (518 ± 14) nm. B) distribuição dos diâmetros.

Diante dos resultados apresentados, observamos que diferentes relações de volume de catalisador, hidróxido de amônio, e etanol produzem esferas de sílica com diferentes

tamanhos. Quanto maior a quantidade de hidróxido de amônio, maior o diâmetro das nanoesferas de sílica, conforme se verifica na Figura 30.

Figura 30 - Diâmetro das esferas de SiO_2 em função da quantidade de hidróxido de amônio.

No entanto, observamos que nas sínteses 5 e 6, a mesma relação destes reagentes produziu esferas com tamanhos diferentes. Isto provavelmente aconteceu devido à contaminação do precursor TEOS, visto que a reação de hidrólise pode ser facilmente iniciada em atmosfera com alta concentração de água. Assim sendo, acredita-se que o reagente já havia iniciado o processo de formação das esferas. Por este motivo, a manipulação do reagente, preferencialmente, deve ser realizada em ambiente de umidade controlada. Além disto, como a forma dos coloides é fortemente influenciada pelas variáveis de processo, tais como agitação, pH, temperatura e ordem de adição dos reagentes, a hidrólise precoce pode levar a formação das partículas irregulares e polidispersas (Figura 31).

Figura 31: Imagens de AFM de coloides irregulares e polidispersos de sílica produzidos a partir de TEOS em processo de hidrólise.

De modo geral, os histogramas mostram que os coloides de sílica, obtidos através de diferentes relações de volume de reagentes, apresentam uma única população de partículas. Isto indica distribuição normal e nanoesferas monodispersas. Após determinado o tamanho das partículas produzidas em cada síntese, estas foram redispersas em etanol, de modo que, para cada diâmetro foram preparadas suspensões com concentrações específicas, conforme será apresentado no próximo capítulo.

6 FABRICAÇÃO DOS FILMES NANOESTRUTURADOS DE SiO_2

O processo de formação de filmes auto-organizados, como no caso dos cristais coloidais de sílica, ocorre em dois estágios (93). No primeiro estágio, um núcleo de fase ordenada aparece quando as partículas esféricas imersas na fase líquida, sobre um substrato horizontal, sofrem a ação de forças capilares interpartículas fortes e de longo alcance devido a deformações da interface líquido-gás (94). A natureza física dessas forças pode ser explicada da seguinte maneira. Vamos considerar duas partículas de sílica de raio R , parcialmente imersas em um líquido, cujo nível tende a um valor constante a uma grande distância das duas partículas, como exemplificado na Figura 32. O nível do líquido na região entre as partículas é maior que na região externa. A inclinação resultante das linhas de contato trifásicas (Figura 32) nas superfícies das partículas dá origem a dois efeitos de capilaridade, ambos atrativos (95):

- (i) *efeito de pressão* – causado pela diferença de pressão entre a fase líquida e fase vapor, visto que essa diferença de pressão empurram as partículas umas em direção as outras;
- (ii) *efeito da força superficial* – causado devido à variação do ângulo de inclinação, em relação à horizontal, da superfície do líquido ao longo da linhas de contato, e portanto, da componente σ_x da força de tensão superficial σ .

Este último, para partículas micrométricas e menores, excede em muitas ordens de magnitude o efeito da pressão (96). Como as forças de imersão restringem as partículas na direção vertical pelo substrato sólido, à medida que o filme se torna mais fino, a deformação da superfície do líquido aumenta dando origem a uma forte atração interpartícula. Esta atração aproxima as partículas de forma a agrupá-las em pequenos núcleos.

Figura 32: Duas esferas parcialmente imersas em uma camada líquida sobre um substrato sólido horizontal. A deformação do menisco líquido dá origem à atração interpartícula (95).

No segundo estágio, uma vez que o núcleo foi formado, o crescimento do cristal coloidal começa através do movimento direcional das partículas em direção ao arranjo ordenado (93). Denkov et al.(95) sugerem que o movimento direcional da partícula é causado por um fluxo do líquido convectivo que leva as partículas em direção à fase ordenada. Eles ainda indicam que, este fluxo convectivo surge mediante a evaporação do solvente, que com o tempo, leva a uma diminuição gradual da espessura da camada líquida. Por outro lado, uma vez que as regiões ordenadas são formadas, o afinamento da camada de líquido dentro delas é retardado devido à hidrofília das partículas. Mas, a evaporação dos meniscos côncavos entre as partículas, agrupadas em um núcleo, aumenta a curvatura local e, portanto, a pressão capilar local de sucção. Isto provoca um influxo intensivo do líquido das partes mais espessas da camada, onde a pressão é maior. O influxo convectivo transporta as partículas suspensas em direção aos aglomerados e os “recém-chegados” permanecem ligados aos domínios, pressionados pela pressão hidrodinâmica da água e capturados pela atração capilar (93)(95). Então, são formadas grandes regiões ordenadas análogas aos grãos de uma estrutura cristalina. Um esquema representativo do processo de crescimento do cristal é apresentado na Figura 33.

Figura 33: Fluxo convectivo em direção à fase ordenada devido à evaporação do líquido dos meniscos entre as partículas no arranjo 2D (95).

Estudos que apresentam cristais coloidais fabricados a partir de suspensões coloidais de sílica são facilmente encontrados na literatura (97)(98)(99). No entanto, como vimos anteriormente, a maioria destes utilizam métodos de produção em pequenas áreas e intermitentes. A grande vantagem das técnicas de *Roll-to-Roll*, além do uso de substratos flexíveis, é a facilidade de manipulação de diferentes parâmetros. No estudo realizado por Li e Gilchrist (70), que utilizam um método adaptado para o *Roll-to-Roll*, eles sugerem investigar a relação entre o volume de suspensão, a concentração e velocidade de rotação do substrato sobre a estrutura do filme formado.

Portanto, a fim de verificar o processo de formação dos CCs utilizando a ferramenta deposição wire-bar, foram realizados testes de deposição com nanoesferas de SiO_2 de 380 nm

de diâmetro sintetizadas a partir do método Stöber. Para isso, os parâmetros de processamento da máquina foram inicialmente fixados em 0,05 cm³/min de vazão volumétrica, e 50 cm/min de velocidade de rotação do substrato. Fixar os parâmetros de processamento é um importante passo quando se visa aplicações tecnológicas. Já, as concentrações das suspensões de nanoesferas utilizadas foram de 0,12, 0,15, 0,18 e 0,21 g/cm³.

Para a deposição dos filmes de sílica foi utilizado o substrato de polietileno tereftalato (PET) com energia superficial de 35,1 N/m, medido através da técnica de ângulo de contato pela utilização de três solventes: di-iodo metano, água e etanol. As suspensões de sílica apresentaram tensão superficial na faixa de 17 N/m (partículas de 518 nm de diâmetro) a 21 N/m (partículas de 154 nm de diâmetro), medida pelo método de gota suspensa. Segundo Leach et al. (83), em qualquer processo de deposição, a energia superficial do substrato deve ser maior que a tensão superficial da tinta para que ocorra a formação do filme na superfície do mesmo. Logo, os filmes foram formados pela deposição direta das suspensões de sílica com diferentes concentrações. A tinta, neste caso a suspensão coloidal, foi bombeada imediatamente antes do contato entre o substrato e o rolo wire-bar, formando um menisco entre os dois, que com o movimento do substrato, levou ao desenvolvendo de um filme monocamada de sílica.

A Figura 34 apresenta as imagens de MEV dos cristais coloidais de sílica produzidos por R2R, com a ferramenta de deposição wire-bar, para os quatro concentrações de suspensões de SiO₂ utilizadas.

Avaliando os resultados, notamos que o grau de revestimento do substrato aumenta à medida que a concentração de nanoesferas na tinta aumenta. Na Figura 34A, a concentração da suspensão utilizada foi de 0,12 g/cm³, podemos observar que existem regiões ordenadas dispostas em pequenos núcleos afastados entre si. À medida que a concentração aumenta, esses núcleos ordenados aumentam de tamanho e se aproximam uns dos outros, como apresentado na Figura 34B (concentração da suspensão de sílica igual a 0,15 g/cm³). O crescimento dos núcleos cristalinos acontecerá até que todos os espaços vazios dentro da zona limite do filme sejam preenchidos. Esta condição, que neste experimento chamaremos de condição ótima dada pela concentração ótima, foi encontrada para o filme produzido pela suspensão com concentração de 0,18 g/cm³, Figura 34C. Se aumentarmos ainda mais a concentração da solução, uma vez que todos os espaços vazios para aquela determinada área já foram preenchidos, as partículas começam a se agrupar em mais de uma camada, como pode ser visto na Figura 34D.

Figura 34: Imagens de MEV da monocamada de esferas de SiO_2 com diâmetro de 380 nm, produzida diretamente sobre substratos de PET por R2R, a partir de diferentes concentrações. A) 0,12 g/cm^3 . B) 0,15 g/cm^3 . C) 0,18 g/cm^3 . D) 0,21 g/cm^3 .

Isto indica que, além das forças de capilaridade, a concentração da suspensão de sílica tem grande influência sobre qualidade do cristal coloidal fabricado. Na foto da Figura 35, é apresentado o filme resultante da condição ótima, ou seja, fabricado a partir da suspensão de sílica com concentração de 0,18 g/cm^3 e partículas com diâmetro de 380nm. O efeito opalescente, visível a olho nu, é devido à difração de Bragg e a disposição periódica das esferas, uma vez que possui dimensões do comprimento de onda da luz visível.

Figura 35: Filme de cristais coloidais de sílica fabricado por wire-bar a partir de uma suspensão coloidal com $0,18 \text{ g/cm}^3$ e diâmetro de 380 nm.

Diante dos resultados obtidos, considerando as características geométricas do arranjo de nanoesferas de sílica, podemos obter uma expressão empírica que sirva de guia para a estimativa da concentração da suspensão em função do diâmetro das nanoesferas de sílica e dos parâmetros de processamento do equipamento R2R.

6.1 ANÁLISE DE DEPOSIÇÃO DAS NANOESFERAS DE SiO_2

As nanoesferas naturalmente assumem o arranjo hexagonal compacto. Para essa situação, a área de uma célula unitária é dada por:

$$A_c = 6 \times R_e^2 \times \sqrt{3} \quad (6.1-1)$$

onde R_e é o diâmetro da esfera, conforme representado na Figura 36.

Figura 36: Célula unitária do arranjo hexagonal compacto.

Cada célula unitária do arranjo hexagonal possui três esferas (Figura 36) e isso nos leva um fator de empacotamento igual a $\pi/2\sqrt{3}$. Assim, considerando o volume de cada esfera e a mudança de variável $Re=D/2$, podemos calcular a massa de partículas contidas em 1 cm² do filme monocamada, dada por:

$$M_{Est} = \frac{4D\rho_{silica}}{6} \quad (6.1-2)$$

onde M_{Est} é a massa estimada em gramas (g) de SiO₂ contida em 1cm², D é o diâmetro da esfera e ρ_{silica} é a densidade da partícula de sílica em g/cm³. Agora, calculemos a massa das partículas contidas em 1 cm² do filme impresso através dos parâmetros de processamento,

$$M_p = \frac{f.C}{v.w} \beta \quad (6.1-3)$$

onde M_p é a massa contida em 1 cm² de filme depositado, f é o fluxo de injeção da suspensão contendo as partículas de SiO₂ em cm³/min, C é a concentração de partículas na suspensão em g/cm³, v é a velocidade de rotação do substrato em cm/min, w é a largura do filme depositado e β é o fator de correção. Idealmente, toda a massa injetada no sistema deve ser depositada sobre o substrato. No entanto, não é o que acontece em um sistema real. Isto por que, existem interações do tipo partícula-partícula, substrato-partícula e partícula-solvente, além de fatores como geometria do sistema e dinâmica de escoamento que não são consideradas no sistema ideal. Por este motivo, foi adicionado o parâmetro β , que relaciona a massa de partículas de sílica que entram no sistema e a massa de partículas que saem do sistema (na forma de filme depositado).

Para correta aproximação do valor de β , o balanço de massa deve considerar todos os fenômenos envolvidos no processo de deposição. No entanto, a complexidade do sistema torna o cálculo deste parâmetro um tanto quanto difícil. Investigações mais aprofundadas podem sugerir ótima oportunidade de trabalhos futuros.

Neste trabalho, analisamos o efeito da capilaridade isoladamente por acreditar que este é o fenômeno que exerce maior influência sobre a perda de massa. Do mesmo modo, que as forças de capilaridade agem para formação do filme sobre o substrato, em função da geometria do rolo *wire-bar*, também podem carregar as partículas além da linha molhada, na região de separação entre o rolo e o fluido. Analogamente a linha molhada do modo reverso

apresentada no Capítulo 3.1.2. As partículas arrastadas para longe desta linha não serão entregues ao filme depositado, pois ficaram retidas nas ranhuras do rolo devido à evaporação do solvente, como evidenciado na Figura 37.

Figura 37: Partículas de SiO_2 retidas nas ranhuras do rolo wire-bar durante o processo de deposição por *Roll-to-Roll* devido a efeitos de capilaridade e posterior evaporação do solvente.

Em termos práticos, para estimar β , calculamos a quantidade de massa que entra no sistema a partir da vazão e concentração da suspensão utilizada e a quantidade de massa que deixa o sistema foi calculada com auxílio do software ImageJ® a partir de imagens de MEV dos filmes depositados. A relação entre as partículas injetadas e partículas entregues foi de $\approx 0,74$.

Por fim, pelo princípio de conservação de massa é possível igualar as equações M_{Est} e M_p e isolando a variável de concentração, tem-se:

$$C = \frac{4D\rho_{silica}}{6} \left[\frac{wv}{f} \right] \beta^{-1} \quad (6.1-4)$$

Dado o exposto, temos então uma equação que prevê a concentração da suspensão de partículas de sílica em função do diâmetro das esferas e dos parâmetros de processamento. A fim de averiguar a acuracidade da Equação (6.1-4), foram realizados testes de deposição, com as suspensões de sílica sintetizadas, variando-se a concentração e os parâmetros de processamento utilizando a ferramenta de deposição *wire-bar*.

6.2 CONSIDERAÇÕES SOBRE A CONCENTRAÇÃO DAS SUSPENSÕES DE SiO_2

Para verificar a validade da Equação (6.1-4), realizamos deposições com suspensões de sílica com nanoesferas de diferentes diâmetros. Foram testadas concentrações acima e abaixo da concentração ótima, visto que, a concentração ótima é aquela calculada através da Equação (6.1-4), a partir dos parâmetros de processamento e dos valores dos diâmetros. A relação entre as concentrações das suspensões e o diâmetro é exibida na Tabela 2. Para a fabricação de todos os filmes, mantivemos novamente fixos o fluxo, em $0,05 \text{ cm}^3/\text{min}$, e a velocidade de rotação do substrato, em $50 \text{ cm}/\text{min}$.

Tabela 2: Relação de concentrações das suspensões de nanoesferas de sílica com diferentes diâmetros. C_1 e C_2 são concentrações acima ou abaixo da concentração $C_{\text{ótima}}$. $C_{\text{ótima}}$ é a concentração calculada a partir da Equação 6.1-4 que produz o filme auto-organizado hexagonal compacto.

Diâmetro das nanoesferas de Sílica (nm)	Concentração (g/cm^3)		
	C_1	C_2	$C_{\text{ótima}}$ (Eq. 6.4-1)
154	0,05	0,07	0,07
230	0,11	0,13	0,11
315	0,09	0,15	0,15
518	0,24	0,26	0,24

Na Figura 38, são mostradas imagens SEM das amostras obtidas com diâmetros de 154 nm (Figura 38A e Figura 38B) e 315 nm (Figura 38C e Figura 38D). A concentração para a situação representada na Figura 38A foi de $0,05 \text{ g}/\text{ml}$ e é subestimada em relação ao valor calculado pela Equação (6.1-4). A concentração ótima foi de $0,07 \text{ g}/\text{ml}$ e, como apresentado na Figura 38B, produziu um filme com estrutura hexagonal. Observa-se que a formação da estrutura hexagonal aconteceu em pequenos núcleos. Isto acontece devido elevado coeficiente de variação dos diâmetros das partículas. A suspensão de sílica com a concentração subestimada para as nanoesferas de diâmetro de 315 nm formou o filme apresentado na Figura 38C. Neste caso, embora exista a formação de pequenos núcleos ordenados, consequência das forças de capilaridade, a quantidade de partículas não foi suficiente para ocupar toda a região limite do filme úmido depositado. Na Figura 38D, verificamos a formação hexagonal compacta esperada para a concentração ótima.

Já, para as esferas de diâmetros de 230 e 518 nm usamos a concentração ótima e um valor ligeiramente superior. Na Figura 39A, temos a monocamada hexagonal obtida com a

concentração de 0,11 g/ml, concentração ótima para o diâmetro de 230 nm, e na Figura 39B a concentração de 0,13 g/ml para o mesmo tamanho de partículas. Quando aumentamos a quantidade de partículas por área obtemos nitidamente mais de uma camada de esferas.

Figura 38: Imagens de MEV das esferas de SiO_2 produzidas diretamente sobre substrato de PET por R2R. Diâmetro de 154 nm e concentração de: A) 0,05 g/ml e B) 0,07 g/ml. Diâmetro de 315 nm e concentração de: C) 0,09 g/ml e D) 0,15 g/ml.

Para esferas de 518 nm, o valor de concentração prevista pela Equação (6.1-4) é de 0,24 g/ml. O CC resultante da deposição direta desta suspensão é mostrado na Figura 39C e é composto basicamente por uma monocamada. Quando a concentração de esferas na tinta é aumentada para 0,26 g/ml, o filme impresso é predominantemente composto por regiões de dupla camada e um arranjo com menor grau de ordenamento, Figura 39D.

Figura 39: Imagens de MEV das esferas de SiO_2 produzidas diretamente sobre substrato de R2R. Diâmetro de 230 nm e concentração de: A) 0,11 g/ml B) 0,13 g/ml. Diâmetro de 518 nm e concentração de: C) 0,24 g/ml e D) 0,26 g/ml.

Diante dos filmes produzidos, podemos confirmar as observações iniciais sobre a concentração, ou seja, a quantidade de partículas injetadas no sistema define a formação ou não da estrutura hexagonal. Para concentrações subestimadas em relação à concentração ótima, ocorre a formação de pequenos núcleos ordenados, mas muito distantes entre si. Para concentrações superestimadas, àquelas em que o número de partículas excede a quantidade necessária para o preenchimento da região limitada pelo filme molhado, ocorre a sobreposição de camadas. Para os filmes preparados a partir de $C_{\text{ótima}}$, observa-se o arranjo auto-organizado hexagonal compacto e a validade do parâmetro β .

6.3 CONSIDERAÇÕES SOBRE A VELOCIDADE DE ROTAÇÃO E FLUXO DE SUSPENSÃO

Nos resultados obtidos em todos os experimentos realizados até agora, a velocidade de rotação e o fluxo foram mantidos constantes. Por este motivo, e com o intuito de verificar a influência destes parâmetros sobre a formação dos cristais coloidais, foram realizados

experimentos variando-se a velocidade de rotação do substrato e fluxo de injeção da suspensão. As partículas de sílica utilizadas foram de 518 nm de diâmetro com concentração de 0,24 g/cm³. As velocidades testadas foram de 40, 60, 70 e 80 cm/min e nestas condições o fluxo foi fixado em 0,05 cm³/min e ao modificar os fluxos de 0,03, 0,04, 0,06 e 0,07 cm³/min mantivemos a velocidade em 50 cm/min.

Nas velocidades de 40 e 60 cm/min não foram identificadas mudanças no filme depositado em relação ao filme obtido com a velocidade de 50 cm/min e fluxo de 0,05 cm³/min para a mesma concentração, Figura 39C. Para as velocidades de 70 e 80 cm/min, não houve mudança em relação à monocamada auto-organizada, no entanto, observamos a diminuição da largura do filme depositado, conforme apresenta a Figura 40.

Figura 40: Filmes de nanoesferas de sílica com 518 nm de diâmetro. A) velocidade de 50 cm/min, fluxo 0,05 cm³/min. b) velocidade de 80 cm/min e fluxo de 0,05 cm³/min.

Para a situação em que o fluxo foi de 0,03 cm³/min, a deposição do filme foi intermitente, devido à descontinuidade do menisco pela falta de suspensão. Já, os fluxos de 0,04, 0,06 cm³/min não mostraram modificações na formação e estrutura do filme. O fluxo de 0,07 cm³/min, embora tenha apresentado a estrutura esperada, o filme produzido foi danificado pelo derramamento do excesso de tinta no menisco entre o rolo wire-bar e o substrato.

Posteriormente, alteramos o valor da concentração da suspensão de partículas de sílica de 0,24 para 0,26 g/cm³. Mais uma vez o fluxo foi fixado em 0,05 cm³/min e as velocidades

de rotação avaliadas em 60, 70 e 80 cm/min.

A Figura 41 exibe as imagens dos CCs obtidos. Nota-se que, mesmo aumentando o a velocidade de rotação, a estrutura resultante não se aproxima de um cristal bidimensional, ou seja, uma monocamada de partículas.

Figura 41: Imagens MEV de esferas de SiO_2 produzidas diretamente sobre substrato de PET por *Roll-to-Roll*. Diâmetro de 518 nm, fluxo de $0,05 \text{ cm}^3/\text{min}$ e concentração de $0,26 \text{ g/cm}^3$.

Em seguida, mantivemos a velocidade constante e variamos o fluxo em $0,03$, $0,04$, $0,06$ e $0,07 \text{ cm}^3/\text{min}$ para a concentração de $0,26 \text{ g/cm}^3$. Nenhum filme apresentou uma monocamada com estrutura hexagonal. Para a situação em que o fluxo foi de $0,03 \text{ cm}^3/\text{min}$ também ocorreu descontinuidade de deposição no filme e para o fluxo de $0,07 \text{ cm}^3/\text{min}$ o derramamento da suspensão por excesso de tinta no menisco.

Tendo em vista os resultados apresentados pelos experimentos, verificamos que mesmo mudando os parâmetros de processamento como velocidade e fluxo, a estrutura do filme obtido por meio da deposição de uma suspensão com $C_{\text{ótima}}$ (calculada a partir da Equação (6.1-4)) não é modificada. Temos ainda que, partindo de uma suspensão com concentração acima da $C_{\text{ótima}}$, não foi possível, através do ajuste da velocidade e do fluxo, recuperar a situação que favoreça a formação da monocamada hexagonal. Isto para o intervalo de parâmetros estudado.

Acreditamos que não foi possível recuperar a condição de ordenamento das nanoesferas por dois possíveis motivos. O primeiro pode estar relacionado à estabilização da suspensão coloidal. Conforme mencionado nos capítulos anteriores, a estabilidade dos coloides ocorre devido ao equilíbrio entre as forças de repulsão, forças eletrostáticas, e de atração, forças de Van de Waals de curto alcance (100). Uma vez que se aumenta a concentração das partículas, a distância entre elas diminui o que favorece as forças de atração, promovendo a agregação dos coloides antes mesmo que estes fossem depositados. O segundo motivo, apresentado por Li e Gilchrist, deve-se a fração mássica crítica. Li e Gilchrist

verificaram que a partir de um determinado fluxo de massa, independente da velocidade de rotação do substrato, não é possível obter uma monocamada de partículas. Eles atribuíram este fenômeno as forças de capilaridade (70).

6.4 CONSIDERAÇÕES SOBRE O SUBSTRATO

Tecnologicamente, é importante que se possa utilizar outros tipos de substratos para deposição das nanoesferas de sílica, o que implica numa variedade maior de aplicação dos cristais coloidais fabricados pelo processamento *Roll-to-Roll*. Como os filmes produzidos até o momento utilizaram substratos de PET, resolvemos testar fitas de PET recobertas com uma camada de ITO (~100 nm). A deposição das partículas de 518 nm de diâmetro foi realizada usando os mesmos parâmetros de concentração velocidade e fluxo que produziram a monocamada exibida na Figura 39C. A Figura 42 apresenta a imagem de MEV do cristal coloidal depositado sobre o substrato de ITO/PET onde é possível constatar que a qualidade do CC obtido é equivalente ao que foi depositado sobre o PET.

Figura 42: Imagens de MEV das esferas de SiO_2 produzidas diretamente sobre substrato de ITO/PET por R2R. Diâmetro e concentração de 518 nm, concentração de 0,24 g/ml, velocidade de rotação do substrato 50 cm/min e fluxo de 0,05 cm^3/min .

A natureza das interfaces onde foram depositadas as nanoesferas são quimicamente distintas: enquanto nas deposições diretamente sobre PET temos uma interface do tipo óxido-plástico, quando usamos o ITO/PET, temos uma interface do tipo óxido-óxido. Dentre as características de interface relacionadas ao substrato que poderiam influenciar a qualidade do CC podemos destacar a rugosidade e a energia de superfície.

A energia superficial dos substratos foi de aproximadamente 35,1 N/m para o substrato de PET e 26,6 N/m para o substrato de ITO/PET. Neste caso, a molhabilidade da suspensão

em relação aos substratos pode determinar o grau de espalhamento das esferas. Como o dispersante utilizado na suspensão coloidal foi o etanol e a tensão superficial da suspensão coloidal é de ≈ 17 N/m, temos que o trabalho de adesão líquido-sólido se iguala ou supera o trabalho de coesão do líquido. Deste modo, as interações moleculares entre a suspensão e ambos os substratos não agem de forma destrutiva na estrutura do cristal coloidal que se espalha pela superfície do substrato ao longo do filme úmido.

A rugosidade quadrática média da superfície dos substratos de PET e ITO/PET foi avaliada através da análise de imagens de Microscopia de Força Atômica (AFM) apresentando valores de $(3,1 \pm 0,4)$ nm (Figura 43A) e $(1,5 \pm 0,1)$ nm (Figura 43B), respectivamente. Considerando o diâmetro das esferas de SiO_2 (518 nm), não se espera que estes baixos valores de rugosidade superficial representem impedimento ao ordenamento do cristal coloidal.

Figura 43: Imagens de AFM da superfície dos substratos utilizados na deposição das nanoesferas de SiO_2 . A) PET $\rightarrow$ rugosidade R_q PET = $(3,1 \pm 0,4)$ nm. B) ITO/PET $\rightarrow$ R_q ITO/PET = $(1,5 \pm 0,1)$ nm.

Por outro lado, ao depositar os cristais coloidais sobre a superfície de aço polido, que apresentou tensão superficial de 29,2 N/m, constatamos a influência negativa da rugosidade sobre o arranjo de partículas. Neste caso, as linhas de laminação, inerentes ao processo de fabricação do aço, contribuíram para o aumento da rugosidade em picos e vales da ordem de 200 nm. Estas linhas atuaram como armadilhas de aprisionamento das esferas de sílica, Figura 44, impedindo a auto-organização do filme depositado. Nas regiões entre as linhas de laminação, o filme apresentou a formação de núcleos ordenados evidenciando que a desordem das partículas foi realmente devido às ranhuras do substrato.

Figura 44: Nanopartículas de sílica de 518 nm de diâmetro depositada sobre aço polido por R2R com a ferramenta de deposição wire-bar. Parâmetros de deposição: velocidade de 50 cm/min, fluxo de 0,05 cm³/min e concentração de 0,24 g/cm³.

Na imagem obtida por AFM, apresentada na Figura 45, é possível observar a superfície irregular do aço polido e as regiões onde provavelmente ocorreu o aprisionamento das nanoesferas.

Figura 45: Imagem de AFM da superfície do aço polido utilizado na deposição das nanoesferas de sílica de 518nm.

Pelos aspectos analisados, entende-se que o processo de deposição de esferas de sílica

utilizando a ferramenta wire-bar via *Roll-to-Roll* é bastante versátil, pois possibilita a fabricação de nanoestruturas com alto grau de ordenamento em substratos de diferente natureza. Além disso, as estruturas são produzidas em grandes áreas, por deposição direta sobre o substrato e com fácil ajuste dos parâmetros de processamento. Com isso, acredita-se ter eliminado as limitações que impedem a aplicação comercial dos cristais coloidais.

6.5 DEFEITOS DE FABRICAÇÃO DOS FILMES DE SiO_2

Durante o processo de fabricação dos filmes com nanoesferas de sílica, constatamos o aparecimento de defeitos de dois tipos principalmente: presença de fragmentos e ausência de partículas em uma dada região. A presença de um fragmento, com tamanho muito maior em relação às esferas depositada sobre o substrato, provoca a distorção da margem líquida na fronteira entre o menisco e o cristal coloidal. A partir desta distorção, pode-se concluir que a camada de líquido é mais espessa na vizinhança do fragmento. Como resultado, as partículas menores, ou seja, as esferas são transportadas devido ao fluxo convectivo do líquido (por evaporação do solvente) e preenchem o espaço cônico abaixo da superfície da camada líquida formada em torno da partícula maior (95). Assim, anéis com números consecutivamente crescentes de camadas são formados na periferia em direção ao centro do fragmento, como pode ser visto na Figura 46A. Podem ocorrer transições de monocamada para bicamada, tricamada, etc., de partículas empacotadas hexagonalmente, pois depende do tamanho do fragmento. Nas fronteiras entre as regiões com diferentes números de camadas, geralmente se vê pequenos domínios de preenchimento quadrado de esferas.

Figura 46: Defeitos na estrutura do filme de nanoesferas de sílica. A) Defeito devido a presença de fragmentos maiores, filme de sílica com esferas de 230 nm de diâmetro fabricado a partir da suspensão com $C=0,11 \text{ g/cm}^3$. B) Defeito gerado pela ausência de partículas, filme de sílica com esferas de 370 nm de diâmetro fabricado a partir da suspensão com $C=0,15 \text{ g/cm}^3$; $C_{\text{ótima}}=0,18 \text{ g/cm}^3$.

O defeito provocado pela ausência de esferas de sílica ocorre principalmente devido à presença de óleos sobre o substrato. Este tipo de substância, que possui caráter hidrofóbico, “repele” as partículas de sílica, que possuem caráter hidrofílico. Isto faz com que a região em que o óleo está localizado não seja preenchida pelas esferas, provocando buracos no filme. As esferas que não preencheram o buraco, podem se agrupar em mais de uma camada próximo a periferia do buraco, ou ainda, como no caso da foto apresentada na Figura 46B, formar um arranjo ordenado empacotado, visto que, o filme foi produzido a partir de uma suspensão com concentração abaixo da concentração ótima (que produz o arranjo hexagonal compacto).

6.6 MEDIDA DE CARACTERIZAÇÃO ÓPTICA – REFLECTÂNCIA ESPECULAR

As propriedades dos cristais fotônicos, tais como modulação do índice de refração, estão relacionadas à periodicidade da rede. Segundo a Lei de Bragg da difração, quando um feixe de luz é incidido sobre a superfície do cristal, reflexões de máxima intensidade serão observadas em interferências construtivas (6)(101), devido à periodicidade da rede cristalina. A Lei de Bragg é dada por:

$$\lambda = \frac{2d_{hkl}}{m} n_{ef} \sin \varnothing \quad (6.6-1)$$

onde d_{hkl} é a distância entre os planos de índice hkl , m é a ordem de difração e $\varnothing$ é o ângulo entre o feixe incidente e a normal ao plano, conforme apresentado na Figura 47.

Figura 47: Esquema ilustrativo do fenômeno de difração de raio-x apresentado por Bragg (6) .

Em um cristal, o arranjo dos átomos ocorre naturalmente, enquanto que, nos cristais coloidais depende do desempenho do processo de fabricação. Avaliar o espectro de reflectância do cristal coloidal fabricado pelo processamento *Roll-to-Roll*, permite verificar a qualidade da rede cristalina obtida e consequentemente a performance do processo. Assim,

por meio da incidência de um feixe óptico normal a superfície do CCs, é possível obter o comprimento de onda de reflexão. Porém, isto não nos possibilita afirmar que exista periodicidade da rede em todas as direções. Por outro lado, se ao variar o ângulo de incidência do feixe óptico e o espectro de reflexão apresentar o mesmo padrão, então, pode-se afirmar que existe periodicidade de rede ao longo dos planos. Para os cristais bidimensionais, periodicidade em x e y.

A fim de investigar o arranjo dos cristais produzidos pelo processo *Roll-to-Roll*, via ferramenta de deposição *wire-bar*, a partir de nanoesferas de sílica com diâmetro de 230 nm, 270 nm, 315 nm, 380 nm e 518 nm foram realizadas as caracterizações óticas de reflectância dos filmes. Na Figura 48 e Figura 49 são apresentados os espectros de reflectância dos cristais coloidais produzidos a partir das nanoesferas de sílica de 230 nm e 270 nm de diâmetro, respectivamente. Na Figura 48, verifica-se que o deslocamento da banda, a partir da variação do ângulo de incidência do feixe óptico, apresenta distorções entre um espectro e outro. Nos espectros dos CCs com esferas de 270 nm de diâmetro, observa-se ainda, o aparecimento de uma nova banda de reflexão a partir do comprimento de onda de 400 nm.

Figura 48: Espectro de reflectância dos cristais coloidais de sílica com diâmetro de 230 nm produzidos pelo processo *Roll-to-Roll* via ferramenta de deposição *wire-bar*.

Figura 49: Espectro de reflectância dos cristais coloidais de sílica com diâmetro de 270 nm produzidos pelo processo *Roll-to-Roll* via ferramenta de deposição wire-bar.

Já, nos cristais coloidais com nanoesferas de diâmetro de 315 nm, 380 nm e 518 nm, temos o aparecimento de duas bandas de reflectância bem definidas. Nos espectros de reflectância dos CCs de esferas com 315 nm de diâmetro, o aparecimento da segunda banda de reflexão ocorre a partir do comprimento de onda de 500 nm, Figura 50, nos de 380 nm em 650 nm, Figura 51, e nos CCs com esferas de 518 nm de diâmetro no comprimento de onda de 600 nm, Figura 52.

Figura 50: Espectro de reflectância dos cristais coloidais de sílica com diâmetro de 315 nm produzidos pelo processo *Roll-to-Roll* via ferramenta de deposição wire-bar.

Figura 51: Espectro de reflectância dos cristais coloidais de sílica com diâmetro de 380 nm produzidos pelo processo *Roll-to-Roll* via ferramenta de deposição wire-bar.

Figura 52: Espectro de reflectância dos cristais coloidais de sílica com diâmetro de 518 nm produzidos pelo processo *Roll-to-Roll* via ferramenta de deposição wire-bar.

Diante dos resultados obtidos, vimos que, à medida que o ângulo de incidência do feixe óptico é aumentado, a banda de reflectância é deslocada na direção dos menores comprimentos de onda. Este comportamento é esperado quando a estrutura apresenta periodicidade de rede, em analogia a Lei de Bragg (Equação (6.6-1)), e pode ser observado na Figura 53.

Dentre os espectros obtidos, o cristal com nanoesferas de diâmetro de 230 nm é o que

apresenta certa descontinuidade do padrão de reflectância em função do ângulo. Aspectos como grau de dispersão, empacotamento das esferas e defeitos do filme influenciam negativamente os espectros, ou seja, podem promover o alargamento da banda ou falta de repetição de um padrão. Se analisarmos o histograma de distribuição dos diâmetros destas esferas, constata-se maior coeficiente de variação, o que poderia explicar o espectro obtido. Porém, se observamos a Figura 53A, verificamos uma tendência de deslocamento linear da curva espectral, assim como, para os demais cristais coloidais produzidos.

De modo geral, os cristais coloidais fabricados apresentam deslocamento linear e padronizado da curva espectral. Isto sugere organização das nanoesferas ao longo destes filmes. Com isso, pode-se concluir que os CCs de sílica produzidos por *Roll-to-Roll* possuem periodicidade de rede, confirmando os resultados obtidos anteriormente por microscopia eletrônica de varredura.

Figura 53: Deslocamento da banda de reflexão em função do ângulo de reflectância. A) Esferas com 230 nm de diâmetro. B) esferas com 270 nm de diâmetro. C) esferas com 315 nm de diâmetro. D) esferas de 380 nm de diâmetro. E) esferas com 518 nm de diâmetro.

7 APLICAÇÕES

Este capítulo apresenta potenciais aplicações para os filmes de sílica produzidos por *Roll-to-Roll*. Como descrito em capítulos anteriores, estes filmes apresentam periodicidade de rede e características ópticas que podem indicar sua utilização em adesivos de sinalização, superfícies aprimoradas para espectroscopia Raman e camada anti-reflexo em células solares.

7.1 FITAS REFLEXIVAS

A principal característica de um cristal coloidal é a propriedade que este possui de refletir a luz. Quanto mais organizado o sistema, mais intensa será a luz refletida. Assim, o desenvolvimento de um método barato, com fácil controle dos parâmetros de processamento, em larga escala e com alto grau de organização dos cristais coloidais pode desempenhar um papel importante no mercado de adesivos reflexivos.

Adesivos reflexivos têm diversas aplicações comerciais como comunicação visual e decoração. Além disso, as propriedades reflexivas destes adesivos podem ser utilizadas em dispositivos de segurança como sinalização veicular. Estudos mostram que o aumento no uso de itens de visibilidade pode melhorar a habilidade dos motoristas de detectarem ciclistas e pedestres, reduzindo acidentes (102). Sullivan e Flannagan (103) computaram colisões fatais envolvendo caminhões pesados em um intervalo de 23 anos, apresentando uma redução de 60% em impactos traseiros e 55% em colisões laterais para veículos com faixas reflexivas.

Como apresentado anteriormente nos espectros de reflectância das Figura 48 a Figura 52, os cristais coloidais fabricados pela ferramenta de deposição wire-bar são capazes de refletir a luz em diversos comprimentos de onda produzindo o efeito iridescente, como observamos na imagem da Figura 54. Esta propriedade pode ser explorada em painéis de publicidade, adesivos decorativos de parede, entres outros. Diferentes diâmetros de nanopartículas refletem diferentes comprimentos de onda sob o mesmo ângulo de luz incidente. Por outro lado, foi mostrada a possibilidade de deposição de filmes de cores únicas (verde, amarelo, vermelho, etc.) (104), que independem do ângulo da luz incidente.

Figura 54: Efeito iridescente dos cristais coloidais. A) cristais coloidais com nanoesferas de sílica de 518 nm. B) cristais coloidais com nanoesferas de sílica de 380 nm.

Outra aplicação que utiliza exclusivamente fitas reflexivas são as roupas de bombeiros e unidades de salvamento. A aplicação de cristais coloidais nestes é bastante interessante, uma vez que devido ao espalhamento da luz, as roupas tendem a ser identificadas em maior campo de visão. Esta aplicação já é oferecida por outras tecnologias, porém o processo de concepção demanda alto valor agregado, enquanto que o método de deposição *Roll-to-Roll* oferece um processo simples, barato e bastante versátil, já que permite a deposição de esferas com diferentes tamanhos.

7.2 SERS – ESPECTROSCOPIA RAMAN INTENSIFICADA PELA SUPERFÍCIE

Espectroscopia Raman Intensificada pela Superfície (SERS), que é uma variante da espectroscopia Raman, utiliza nanoestruturas metálicas que melhoram o espalhamento Raman a ponto de explorar fenômenos em nanoescala. A amplificação do sinal SERS ocorre devido à combinação de dois mecanismos: eletromagnético e químico. O modelo eletromagnético está

relacionado ao aumento do campo local enquanto o modelo químico está relacionado a mudanças na estrutura eletrônica da molécula adsorvida sobre a superfície (105).

O espectro SERS muitas vezes difere do espectro Raman ordinário da espécie química em fase condensada. Estas evidências dão origem a um modelo molecular ou químico para a explicação da intensificação observada. Sabe-se que este mecanismo é baseado na modificação da polarizabilidade da molécula adsorvida, a qual interage com a superfície metálica (mesmo plana) (106). Sua origem ainda é controversa e envolve várias explicações como (i) perturbação da estrutura eletrônica do adsorvato, (ii) formação de novos estados eletrônicos, (iii) transições indiretas, (iv) transferência de carga (CT) entre o metal e o adsorvato devido a interações de adsorvente-metal, etc. O modelo mais popular é o processo CT quando a frequência da luz incidente está em ressonância com uma transição CT do complexo de superfície-adsorvente (107).

De acordo com o modelo eletromagnético, o aumento na intensidade Raman é causado por um efeito plasmônico, ou seja, pela oscilação de elétrons da banda de condução da estrutura metálica em resposta ao campo elétrico da onda eletromagnética. Este deslocamento dos elétrons induz o dipolo na partícula, que por sua vez, promove o aparecimento de um campo elétrico evanescente responsável pela amplificação do sinal Raman (108). As amplitudes máximas de deslocamento são encontradas em frequências ressonantes. Estas são denominadas de ressonância plasmônica superficial localizada porque as partículas que as sustentam têm dimensões menores do que o comprimento de onda da radiação excitante (105). Assim, incidindo luz sobre a superfície das nanopartículas, a distribuição espacial do campo elétrico fica em função do tamanho das nanopartículas, da forma e periodicidade da nanoestrutura metálica (109), tendo regiões de campo localizado chamados de *hotspots*.

Por este motivo, os filmes com nanoesferas de sílica produzidos por *Roll-to-Roll* foram recobertos com 50nm de ouro evaporado e avaliados quanto ao efeito SERS. Para este fim, analisamos a molécula de Rodamina 123 (R123) como elemento de sondagem. Essas moléculas foram analisadas em solução de etanol e água (1:1, v/v). Primeiro, foram caracterizados os materiais que compõem o substrato base para a solução de Rodamina. Assim, os substratos de PET, PET/Au e PET/SiO₂ foram submetidos à espectroscopia Raman. Os espectros obtidos são apresentados nas Figura 55 a Figura 57.

Figura 55: Espectro Raman do substrato de PET.

Figura 56: Espectro Raman do substrato PET/Au.

Figura 57: Espectro Raman do substrato PET/SiO₂.

O espectro Raman do substrato de PET, Figura 55, apresenta bandas em 629, 853, 1090, 1289, 1611 e 1723 cm⁻¹. A banda de 629 cm⁻¹ está associada à vibração do anel benzênico, enquanto que a banda em 853 cm⁻¹ está ligada a vibrações de alongamento (-C-O-C-) do éster. As bandas 1090 e 1289 cm⁻¹ correspondem às vibrações de alongamento (-C-C-) da região amorfa e a vibrações de alongamento simétrico (-C-(C₆H₄)-C-) do alquil-benzeno, respectivamente. A banda 1616 cm⁻¹ pode ser assinada por vibrações de alongamento (C=C) da região amorfa. Por fim, a banda 1723 cm⁻¹ está ligada a vibrações de alongamento (-C=O) (110)(111)(112). No espectro do ouro não se observam bandas, como o esperado, pois metais não apresentam efeito Raman (Figura 56). Na Figura 57 é exibido o espectro do substrato de PET/SiO₂ que apresenta bandas que tendem a corresponder aos modos vibracionais do substrato de PET.

Posteriormente, analisou-se a molécula de R123 em solução com concentração de 1,8x10⁻² M que foram depositadas sobre os mesmos substratos, cujos espectros Raman são apresentados na Figura 58.

Figura 58: Espectro Raman da Rodammina 123 com concentração $1,8 \times 10^{-2}$ M em: A) substrato de PET, B) substrato de PET/Au e C) substrato PET/SiO₂.

Em seguida, foram analisadas as superfícies metálicas de ouro depositadas sobre as nanoesferas de sílica com diferentes tamanhos. Iniciamos as medidas com a solução concentrada para diluída, no intervalo de $1,8 \times 10^{-4}$ a $1,8 \times 10^{-7}$ M, procurando o limite de detecção para melhor visualizar a ampliação do efeito plasmônico no sinal SERS, como já reportado na literatura (113)(114). Os resultados obtidos a partir das estruturas com nanoesferas de sílica com diâmetros de 230, 270, 315 e 380 nm são apresentados nas Figura

59 a Figura 62.

Figura 59: Espectro Raman da Rodamina 123 utilizando superfície metálica de ouro depositada sobre esferas de sílica com diâmetro de 230nm em diferentes concentrações. A) Espectro superfície PET/SiO₂/ouro B) 1,8x10⁻⁴M. C) 1,8x10⁻⁵M. D) 1,8x10⁻⁶M.

Figura 60: Espectro Raman da Rodamina 123 utilizando superfície metálica de ouro depositada sobre esferas de sílica com diâmetro de 270nm em diferentes concentrações. A) Espectro superfície PET/SiO₂/ouro. B) $1,8 \times 10^{-4} \text{ M}$. C) $1,8 \times 10^{-5} \text{ M}$. D) $1,8 \times 10^{-6} \text{ M}$.

Figura 61: Espectro Raman da Rodamina 123 utilizando superfície metálica de ouro depositada sobre esferas de sílica com diâmetro de 315nm em diferentes concentrações. A) Espectro superfície PET/SiO₂/ouro. B) $1,8 \times 10^{-4} \text{M}$. C) $1,8 \times 10^{-5} \text{M}$. D) $1,8 \times 10^{-6} \text{M}$.

Figura 62: Espectro Raman da Rodamina 123 utilizando superfície metálica de ouro depositada sobre esferas de sílica com diâmetro de 380nm em diferentes concentrações. A) Espectro superfície PET/SiO₂/ouro. B) $1,8 \times 10^{-4} \text{ M}$. C) $1,8 \times 10^{-5} \text{ M}$. D) $1,8 \times 10^{-6} \text{ M}$.

Diante dos resultados apresentados na Figura 58, verificamos que as análises realizadas com substratos de PET, PET/Au e PET/SiO₂ aparentemente não evidenciaram o espectro Raman característico da molécula de sondagem. Embora a Figura 58A apresente duas bandas em 1610 cm⁻¹ e 1721 cm⁻¹, possivelmente estão associadas às vibrações referentes ao PET. A Figura 58B por outro lado, apresenta bandas em 763, 842, 938, 1375, 1507 e 1558 cm⁻¹ que podem representar assinaturas da Rodamina 123. Porém, esses resultados são inconclusivos devido a baixa intensidade das bandas e alto ruído. Entretanto, quando a amostra de sondagem foi analisada sobre as estruturas de nanopartículas de sílica recobertas com ouro, obteve-se o espectro característico que apresenta modos vibracionais conforme a Tabela 3 (115)(116).

Tabela 3: Dados do espectro Raman da Rodamina 123.

Banda Raman (cm⁻¹)	Possíveis assinaturas
~1636	alongamento do anel xanteno -(C ₁₃ H ₁₀ O)-
~1583	alongamento anel fenílico -(C ₆ H ₅ OH)-
~1489	alongamento do anel xanteno -(C ₁₃ H ₁₀ O)-
~1464	alongamento do anel xanteno -(C ₁₃ H ₁₀ O)-
~1410	_____
~1357	alongamento do anel xanteno -(C ₁₃ H ₁₀ O)-
~1327	_____
~1188	vibração -(C-H) do anel xanteno
~1112	_____
~761	-(C-H) fora do anel xanteno
~608	_____
~589	vibrações -(NH ₂)

De acordo com as Figura 59 a Figura 62 todos os substratos exibiram efeito SERS para as concentrações 1,8x10⁻⁴, 1,8x10⁻⁵ e 1,8x10⁻⁶M. Isto possivelmente ocorre devido à presença de *hotspots* na estrutura fabricada em contato com a molécula de sondagem. O sinal mais intenso foi observado para a concentração de 1,8x10⁻⁴ M, o qual diminuiu gradativamente à medida que a concentração diminuiu, sendo que nada foi observado para a concentração de 1,8x10⁻⁷ M. No presente sistema, sob irradiação ótica externa, o campo eletromagnético se localiza principalmente na região entre as partículas, como é mostrado na Figura 63, correspondente aos cálculos numéricos realizados para o sistema PET,

nanopartículas de sílica e ouro. Os cálculos foram feitos usando o método de elementos finitos através do software COMSOL Multiphysics, amplamente validado na literatura (117)(118)(119).

Figura 63: Distribuição do campo eletromagnético na superfície aprimorada de ouro com nanoesferas de sílica.

Como mencionado anteriormente, os substratos com superfície aprimorada para SERS são avaliados quanto ao limite de detecção (LD). Assim sendo, os substratos preparados pelo processo *Roll-to-Roll* apresentam LD com concentrações na ordem de 10^{-6} M, uma vez que a amostra de R123 com concentração de $1,8 \times 10^{-7}$ M não exibiu espectro Raman para nenhuma das superfícies avaliadas. Isto pode ter ocorrido pelo fato da molécula de sondagem não estar próxima às regiões assinaladas na cor verde da Figura 63, regiões de campo localizado. Quanto mais diluído o sistema, menor a probabilidade de contato entre a molécula e os *hotspots*.

Além da utilização em SERS, as estruturas obtidas podem ser utilizadas para a concepção de sensores e biossensores, visto que plataformas plasmônicas possuem alta sensibilidade a mudanças de propriedades dielétricas na interface. Existe atualmente a necessidade de desenvolver dispositivos que permitam a medição *in loco* e que respondam de maneira rápida e precisa. Isso pode ser alcançado por meio do processo de desenvolvimento neste estudo, que oferece uma alternativa viável para produzir sensores descartáveis, econômicos e

com produção em massa.

7.3 CAMADA ANTI-REFLEXO

Em virtude das técnicas já utilizadas em células solares inorgânicas, várias técnicas de aprisionamento de luz vêm sendo investigada com o objetivo de aumentar a eficiência de dispositivos fotovoltaicos orgânicos. Nesta última, são utilizadas superfícies texturizadas de óxidos que aumentam o espalhamento fazendo com que a luz fique aprisionada no dispositivo. Normalmente, a espessura do óxido condutor texturizado está na faixa de centenas de nanômetros que é comparável ou maior que a camada ativa em uma célula fotovoltaica orgânica cuja espessura está entre 100 nm e 300 nm. Desta forma, a tentativa de utilizar este tipo de característica (texturização) geraria defeitos de estrutura e perda de desempenho nas células solares orgânicas.

Por este motivo, a deposição de nanoestruturas com propriedades ópticas sobre estes dispositivos tem ganhado destaque nos últimos anos. Luk et al.(120) aplicaram por spin coating nanoesferas de sílica de 126 nm de diâmetro sobre dispositivos fotovoltaicos orgânicos fabricados em vidro com a estrutura ITO/PEDOT:PSS/ P3HT:PCBM/Al e verificaram aumento da eficiência de 1,8% para 2,1%. Neste trabalho, eles atribuem este incremento no desempenho da célula ao aumento da transmitância, ou seja, baixa refletividade observada no substrato de vidro/ITO quando as nanopartículas foram depositadas. Os espectros obtidos por eles são apresentado na Figura 64. A redução da reflectância por sua vez ocorre devido ao baixo índice de refração (em relação aos outros componentes) e ao perfil do índice de refração devido à forma esférica das partículas. Para que um depósito de sílica funcione como camada anti-refletiva (n_c), a seguinte relação deve ser obedecida entre o índice de refração do ar (n_{ar}) e o índice de refração da partícula (n_{part}):

$$n_c = \sqrt{n_{ar}n_{part}} \quad (8.3-1)$$

Embora o estudo de Luk et al. tenha apresentado resultados positivos em relação ao aumento da eficiência, este foi realizado sobre uma célula solar de pequena área, ou seja, fabricada apenas para observações laboratoriais, sem apelo comercial.

Figura 64: Espectro de transmissão e reflectância do vidro ITO em comparação com nanopartículas de SiO₂/Vidro ITO (120).

Neste sentido, Kohoutek et al. (58) relataram a deposição de cristais coloidais para um dispositivo fotovoltaico flexível comercial fabricado por *Roll-to-Roll*. Para isto, utilizaram uma fita adesiva para retirar os cristais da superfície na qual foram fabricados, e transferi-los para a superfície da célula solar. A camada anti-reflexo é composta por uma monocamada de partículas de sílica com 120 nm de diâmetro. Assim, verificaram aumento de 8% no desempenho em relação à eficiência inicial. No entanto, a área avaliada foi menor que área total da célula solar, pois o processo de formação dos cristais coloidais não permite a produção em grande escala. A fabricação de cristais coloidais por wire-bar, por outro lado, não só permite a deposição em toda a área da célula solar como também pode ser realizada durante o processo de produção da mesma, uma vez que utilizam o mesmo tipo de processamento *Roll-to-Roll*.

Durante o processo de fabricação dos cristais coloidais de sílica com 154nm de diâmetro, foi possível observar a olho nu o efeito que a camada refletiva de nanopartículas produziu sobre as células solares citadas acima. Observamos que na região onde as partículas foram depositadas o substrato pareceu estar um pouco mais transparente, como mostra a Figura 65, o que foi confirmado pelo espectro de transmitância na região do visível, Figura 66.

Figura 65: Efeito anti-refletivo das esferas de sílica depositadas sobre PET.

Figura 66: Espectro de transmitância das esferas de sílica com 154nm de diâmetro.

Além da propriedade anti-reflexo aplicada em dispositivos fotovoltaicos, prevemos a aplicação de filmes de CC em várias outras tecnologias como OLEDs, laser e filtros seletivos, a partir do momento em que as vantagens e versatilidade de nosso novo processo forem difundidas e apreciadas.

8 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

O objetivo deste trabalho foi desenvolver um método de fabricação de nanoestruturas de cristais coloidais de sílica através da ferramenta de deposição *wire-bar* por processamento *Roll-to-Roll*. Foram obtidos os coloides de sílica pelo método Stöber, com formato esférico, monodispersos e com diâmetros de (155 ± 17) , (230 ± 13) , (270 ± 11) , (315 ± 13) , (380 ± 14) e (518 ± 14) nm. Observamos que características como forma e distribuição dos diâmetros podem estar associadas a qualidade dos reagentes utilizados.

No estudo de deposição dos cristais coloidais de sílica, desenvolvemos, através de um balanço de massa simples, uma equação empírica capaz de prever a concentração da suspensão coloidal em função do diâmetro da partícula para formar um filme monocamada. A partir desta equação, validamos o método de deposição de nanoesferas de sílica para uma faixa diâmetros de 154 nm a 518 nm, pois relaciona parâmetros de rede e parâmetros de processamento. Observamos ainda existe uma concentração ótima para qual a monocamada será formada em um arranjo hexagonal compacto. Concentrações acima da concentração ótima provocam descontinuidades no filme depositado pela formação de dupla camada. A fim de verificar a influência dos parâmetros de processamento sobre o filme formado, investigamos a deposição das nanoesferas em diferentes velocidades de rotação do substrato, fluxos de injeção e concentração da suspensão. Dentro da faixa estudada, observamos que para a concentração ótima a velocidade e fluxo não alteram a formação do filme em monocamada. Por outro lado, quando a concentração da suspensão é a acima da concentração ótima, modificar a velocidade ou o fluxo não fez com que a monocamada fosse alcançada. Esta instabilidade pode estar associada às propriedades das suspensões coloidais. Constatamos também, que o método de fabricação de cristais coloidais estudado pode ser empregado para deposição em substratos com diferentes energias de superfície tais como PET, ITO/PET e aço polido.

Além disto, verificamos através das imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura que os filmes de cristais coloidais produzidos apresentam boa organização, o que pôde ser confirmado pela análise de caracterização óptica por reflectância especular. Por meio desta, foi possível comprovar o deslocamento das bandas de reflectância em função da variação do ângulo de incidência da luz, em concordância com a Lei de Bragg, indicando periodicidade da rede de cristais no plano xy. Isto foi possível não só devido ao método de deposição dos filmes, mas também, à qualidade das esferas produzidas pelo método de síntese empregado.

Por ter como característica a periodicidade de rede, estas estruturas foram adequadas para a fabricação de superfícies melhoradas para aumento do sinal Raman. Demonstramos, utilizando a molécula de Rodamina 123, que a estrutura plasmônica de PET/SiO₂/ouro quando avaliada em função do limite de detecção é capaz de produzir espectro Raman com concentrações 10⁻⁶ M. Além das aplicações que necessitam da característica de rede, tem-se àquelas que requerem as propriedades óticas como adesivos reflexivos e camada anti-reflexo em células solares.

Do ponto de vista tecnológico, obter um método de fabricação de cristais bidimensionais por deposição direta, em larga escala e sobre diferentes substratos traz uma grande variedade de aplicações destas estruturas, além daquelas que apresentamos aqui, desde sensores ópticos a filtros seletivos em células solares tandem.

Como perspectivas futuras, sugerimos estudar com mais detalhes as aplicações mencionadas no capítulo 8. Também sugerimos explorar a técnica quanto aos fenômenos envolvidos nos processos de deposição, através da mudança de solvente das suspensões coloidais. Com isso, verificar o processo de deposição mediante diferentes tensões superficiais e o comportamento do parâmetro β .

REFERÊNCIAS

1. Photonic Crystals - Global Strategic Analysis. s.l. : Publicado por Research and Markets, 2016. p. 101. ID: 3619370.
2. BILLAH, M. R. et al. Multi-chip integration of lasers and silicon photonics by photonic wire bonding. In: Conf. on Lasers and Electro-Optics (CLEO'15) 2015, San Jose (CA). **Proceedings...** San Jose: IEEE, 2015.
3. HOOSE, T. et al. Multi-Chip Integration by Photonic Wire Bonding: Connecting Surface and Edge Emitting Lasers to Silicon Chips. In: Optical Fiber Communication Conference (OFC'16) 2016, Anaheim (CA). **Proceedings...** Anaheim: IEEE, 2016.
4. SCHNEIDER, S. et al. Optical coherence tomography system mass-producible on a silicon photonic chip. **Opt. Express**, v. 24, n. 2, p. 1573-1586, 2016.
5. DIETRICH, P. et al. Lenses for low-loss chip-to-fiber and fiber-to-fiber coupling fabricated by 3D direct-write lithography. In: Conf. on Lasers and Electro-Optics (CLEO'16) 2016, San Jose (CA). **Proceedings...** San Jose: IEEE, 2016.
6. JOANNOPOULOS, P. R., VILLENEUVE, P.R. e FAN, S. Photonic Crystals: putting a new twist on lighth. **Nature**, v. 386, p. 143-149, 1997.
7. ARMSTRONG, E. e O'DWYER, C. Artificial opal photonic crystals and inverse opal structures - fundamentals and applications from optics to energy storage. **J. Mat. Chem. C**, v. 3, p. 6109-6143, 2015.
8. VALENTIN, P. T. **Um estudo sobre cristais fotônicos 1D e 2D**. 2015. 133 p. Tese (Doutorado em Ciências). Universidade Federal de Minas Gerais, Viçosa, 2015.
9. KALLEPALLI, L. N. D. et al. Ultra-high ordered, centimeter scale preparation of microsphere Langmuir films. **J. Col. and Inter. Sci.**, v. 446, p. 237-243, 2015.
10. BIRNIE III, D. P. and MANLEY M. Combined flow and evaporation of fluid on a spinning disk. **Phys. Fluids**, v. 9, p. 870-875, 1997.
11. KAPLAN, C. N. et al. Dynamics of evaporative colloidal patterning. **Phys. Fluids**, v. 27, p. 092105-1 a 092105-17, 2015.
12. LIU, G. Q., WANG, Z. S. e JI, Y. H. Influence of growth parameters on the fabrication of high-quality colloidal crystals via a controlled evaporation self-assembly method. **Thin Solid Films**, v. 518, p. 5083-5090, 2010.
13. MACHUI, F. et al. Cost analysis of roll-to-roll fabricated ITO free single and tandem organic solar modules based on data from manufacture. **Energy Environ. Sci.**, v. 7, p. 2792-2802, 2014.

14. KREBS, F. C. Fabrication and processing of polymer solar cells: A review of printing and coating techniques. **Sol. Energy Mater. Sol. Cells**, v. 93, p. 394–412, 2009.
15. CARLÉ, J. E. et al. A laboratory scale approach to polymer solar cells using one coating/printing. **Sol. Energy Mater. Sol. Cells**, v. 108, p. 126-128, 2013.
16. LEE, W. et al. A fully roll-to-roll gravure-printed carbon nanotube-based active matrix for multi-touch sensors. **Sci. Rep.**, v. 5, 10 p., 2015.
17. HUTTUNEN, O. et al. Flexography-Printed In_2O_3 Semiconductor Layers for High Mobility. **Adv. Mater.**, v. 27, p. 7168–7175, 2015.
18. TOOLAN, D. T. W. et al. On the mechanisms of colloidal self-assembly during spin-coating. **Soft Matter**. 2014, v. 10, p. 8804-8812, 2014.
19. PRATHER, D.W., et al. **Photonic crystals: Theory, applications and fabrication**. Hoboken, New Jersey : Ed. Wiley, 2009.
20. DUTTA, H. S. et al. Coupling light in photonic crystal waveguides: A review. **Phot. Nano. Fund. Appl.**, v. 20, pp. 41–58, 2016.
21. RAYLEIGH, L. The propagation of waves through a medium endowed with a periodic structure. **Philos. Mag.**, v. 24, p. 145-159, 1887.
22. YABLONOVITCH, E. et al. Photonic band-structure the face-centered-cubic case employing nonspherical atoms. **Phys. Rev. Lett.**, v. 67, p. 2295-2298, 1991.
23. SOZUER, H. S. e HAUST, J. V. Photonic bands: Convergence problems with the plane-wave method. **Phys. Rev. B.**, v. 45, p. 13962-13992, 1992.
24. ÖZBAY, E. et al. Measurement of a three-dimensional photonic band gap in crystals structure made of dielectric rods. **Phys. Rev. B.**, v. 50, n. 3, p. 1945-1949, 1994.
25. FREYMANN, G. et al. Bottom-up assembly of photonic crystals. **Chem. Soc. Rev.**, v. 42, p. 2528-2554, 2013.
26. SOUKOULIS, C. M. Photonic band gap materials: the "semiconductors" of the future? **Phys. Scr.**, v.66, p. 146-150, 1996.
27. BUSCH, K. et al. Periodic nanostructures for photonics. **Phys. Rep.**, v. 444, p. 101 – 202, 2007.
28. CAMPBELL, M. et. al. Fabrication of photonic crystals for the visible spectrum by holographic lithography. **Nature**, v. 404, p. 53-56, 2000.
29. GALISTEO-LÓPEZ, J. F. et al. Self-Assembled Photonic Structures. **Adv. Mater.**, v. 23, p. 30-69, 2011.
30. LEE, S. et al. Colloidal Clusters of Plasmonic Nanoparticles with Controlled Topological Parameters. **Chem Nano Mat.**, v. 3, p. 772 – 778, 2017.

31. CERSONSKY, R. K. Relevance of packing to colloidal self-assembly. **PNAS Latest Articles**, p. 1-6, 2017.
32. HAMON, C. e LIZ-MÁRZAN, L. M. Colloidal design of plasmonic sensors based on surface enhanced Raman scattering. **J. Col. Inter. Sci.**, v. 512, p. 834–843, 2018.
33. LIU, K. et al. Microfluidic printing directing photonic crystal bead 2D code patterns. **J. Mater. Chem. C.**, v. 6, p. 2336--2341, 2018.
34. OCCHICONE, A. et al. A novel technique based on Bloch surface waves sustained by one-dimensional photonic crystals to probe mass transport in a microfluidic channel. **Sens. Actuators B Chem.**, v. 247, p. 532-539, 2017.
35. OSIAK, M. et al. Structuring materials for lithium-ion batteries: advancements in nanomaterial structure, composition, and defined assembly on cell performance. **J. Mater. Chem. A**, v. 2, p. 9433-9460, 2014.
36. PIERANSKI, P. Two-Dimensional Interfacial Colloidal Crystals. **Phys. Rev. Lett.**, v. 45, p. 569–572, 1980.
37. ISA, L. et al. Particle Lithography from Colloidal Self- Assembly at Liquid-Liquid Interfaces. **ACS Nano**, v. 4, n. 10, p. 5665–5670, 2010.
38. WALKER, D. A. et al. Electrostatics at the nanoscale. **Nanoscale**, v. 3, n. 4, p. 1316-1344, 2011.
39. MCNAEE, C. E. et al. Interfacial Forces between a Silica Particle and Phosphatidylcholine Monolayers at the Air-Water Interface. **Langmuir**, v. 26, n. 18, p. 14574–14581, 2010.
40. MCNAMEE, C. E. et al. Effect of the Degree of Dissociation of Molecules in a Monolayer at an Air/Water Interface on the Force Between the Monolayer and a Like-Charged Particle in the Subphase. **J. Phys. Chem. B**, v. 116, n. 46, p. 13731–13738, 2012.
41. SHCHERBINA, M. A. e CHVALUN, S. N. Driving Forces of the Self-Assembly of Supramolecular Systems: Partially Ordered Mesophases. **Rus. J. Phys. Chem. A**, v. 92, 6, p. 1161-1170, 2017.
42. GRZELCZAK, M. et al. Directed Self-Assembly of Nanoparticles. **ACS Nano**. 2010, v. 4, n. 7, p. 3591–3605, 2010.
43. HOU, J. et al. Patterned Colloidal Photonic Crystals. **Angew. Chem. Int. Ed.**, v. 57, p. 2544 – 2553, 2018.
44. MALAQUIN, L. et al. Controlled Particle Placement through Convective and Capillary Assembly. **Langmuir**, v. 23, p. 11513-11521, 2007.

45. GUO, Y. et al. Effects of substrate and experimental conditions on the fabrication of well-ordered silica fabrication of well-ordered silica. **Surf. Rev. Lett.**, v. 20, n. 3, p. 1350039(9), 2013.
46. VOGEL, N. et al. Advances in Colloidal Assembly: The Design of Structure and Hierarchy in Two and Three Dimensions. **Chem. Rev.**, v. 115, p. 6265–6311, 2015.
47. DANOV, K. D. et al. Capillary Forces between Colloidal Particles Confined in a Liquid Film: The Finite-Meniscus Problem. **Langmuir**, v. 17, p. 6599-6609, 2001.
48. KRALCHEVSKY, P. A. e NAGAYAMA, K. Capillary Forces between Colloidal Particles. **Langmuir**, v. 10, p. 23-36, 1994.
49. DIMITROV, A. S. e NAGAYAMA, K. Continuous Convective Assembling of Fine Particles into Two-Dimensional Arrays on Solid Surfaces. **Langmuir**, v. 12, p. 1303-1311, 1996.
50. GOLDENBERG, L. M. et al. Ordered Arrays of Large Latex Particles Organized by Vertical Deposition. **Langmuir**, v. 18, p. 3319-3323, 2002.
51. BORN, P. et al. Role of the Meniscus Shape in Large-Area Convective Particle Assembly. **Langmuir**, v. 27, p. 8621–8633, 2011.
52. —. Crystallization Mechanisms in Convective Particle Assembly. **Langmuir**, v. 28, p. 8300–8308, 2012.
53. WANG, X. et al. Vertical cell assembly of colloidal crystal films with controllable thickness. **Mater. Lett.**, v. 63, p. 1981–1983, 2009.
54. YAN, Q. et al. Fabrication of colloidal crystal heterostructures using a horizontal deposition method. **J. Crystal Growth**, v. 288, p. 205–208, 2006.
55. ARCOS, C. et al. Orientationally correlated colloidal polycrystals without long-range positional order. **Phys. Rev. E.**, v. 77, p. 050402(4), 2008.
56. HE, Y. et al. Fabrication of large-area, close-packed, monolayer colloidal crystals via a hybrid method of spin coating and peeling–draining. **Thin Solid Films**, v. 639, p. 98–106, 2017.
57. CHEN, J. et al. Controllable fabrication of 2D colloidal-crystal films with polystyrene nanospheres of various diameters by spin-coating. **Appl. Surf. Sci.**, v. 270, p. 6–15, 2013.
58. KOHOUTEK, T. et al. Large-area inverse opal structures in a bulk chalcogenide glass by spin-coating and thin-film transfer. **Optical Mater.**, v. 36, p. 390–395, 2013.
59. YANG, Z. et al. Self-assembly of large scale and high-quality colloidal particle films by spin-coating. In: 2nd International Conference on Advances in Materials and Manufacturing Processes (ICAMMP 2011), 2011, Guillin, China. **Proceedings...** Guillin: Advanced Materials Research. 2011, v. 418-420, p. 876-879.

60. CABRERA, E. J. Photonic Characteristics of Langmuir-Blodgett Self-Assembled Monolayers of Colloidal Silica Particles. **Nano. Nanotech. Lett.**, v. 4, p. 1-5, 2012.
61. SZEKERES, M. et al. Two-dimensional ordering of Stöber silica particles at the air/water interface. **Coll. and Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects.**, v. 227, p. 77–83, 2003.
62. BLUTE, I. et al. Silica nanoparticle sols. Part 3: Monitoring the state of agglomeration at the air/water interface using the Langmuir–Blodgett technique. **J. Col. Inter. Sci.**, v. 336, 2, p. 584-591, 2009.
63. SCHULZE, H. J. e BIRZER, J.O. Stability of Thin Liquid Films on Langmuir-Blodgett Layers on Silica Surfaces. **Colloids Surf.** , v. 24, p. 209-224, 1987.
64. LARSEN, M. C. Binary Phase Diagrams at the Air–Water Interface: An Experiment for Undergraduate Physical Chemistry Students. **J. Chem. Educ.**, v. 91, p. 597-601, 2014.
65. BARDOSOVA, M. et al. The Langmuir-Blodgett Approach to Making Colloidal Photonic Crystals from Silica Spheres. **Adv. Mater.**, v. 22, p. 3104–3124, 2010.
66. BAHIA, B. J. **Jornal, história e técnica: história da imprensa brasileira**. 5 Ed. Rio de Janeiro : Mauad X, 2009. p. 443. Vol. 2.
67. CAGNANI, L. D. **Desenvolvimento e fabricação de protótipo roll-to-roll para estudos de produção em série de dispositivos orgânicos**. 2013. p. 116. Dissertação (Mestrado em Ciência) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2013.
68. SONDERGAARD, R. R. et al. Roll-to-roll fabrication of polymer solar cells. **Mater. Today** , v. 15, p. 36-49, 2012.
69. SONDERGAARD, R. R., HOSEL, M. e KREBS, F. C. Roll-to-Roll fabrication of large area functional. **Organic Mater.**, v. 51, p. 16-34, 2013.
70. LI, X. AND GILCHRIST, J. F. Large-Area Nanoparticle Films by Continuous Automated Langmuir–Blodgett Assembly and Deposition. **Langmuir**. 2016, Vol. 32, pp. 1220-1226.
71. PARCHINE, M. et al. Large area 2D and 3D colloidal photonic crystals fabricated by a roll-to-roll Langmuir-Blodgett method. **Langmuir**, v. 32, p. 5862-5869, 2016.
72. Nanofabrication Technologies for Roll-to-Roll Processing. Morse, Jeffrey D. Boston : Report from the NIST-NNN Workshop, 2011.
73. COYLE, D. J. Roll coating. In: COHEN, E. D. e GUTOFF, E. B. **Modern coating and drying technology**. New York: VCH Publishers, 1992, p. 310.
74. MALONE, B. **An experimental investigation of roll coating phenomena**. 1992. p. 299. Thesis. Department of Mechanical Engineering , University of Leeds, Leeds, 1992.
75. COYLE, D. J. et al. Film-splitting flows in forward roll coating. **J. Fluid Mech.**, v. 171, p. 183-207, 1986.

76. BENKREIRA, H. et al. Roll coating of purely viscous liquids. **Chem. Eng. Sci.**, v. 36, p. 137-144, 1981.
77. DOWSON, D. et al. An experimental study of hydrodynamic film rupture in steadily-loaded, non-conformal contact. **J. Mech. Eng. Sci.**, v. 2, p. 462-466, 1980.
78. GASKELL, P. H. et al. An experimental investigation of meniscus roll coating. **J. Fluid Mech.**, v. 355, p. 17-44, 1998.
79. COYLE, D. J. et al. A simple model of reverse roll coating. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 29, p. 1416-1419, 1990.
80. COYLE, D.J. et al. Nonlinear theory of squeeze-roll coating. In: AIChE Spring National Meeting, 1990, Orlando. **Proceedings...** Orlando : s.n., 1990.
81. LOPES, F. A. **Fita radiocrômica impressa de polímero luminescente para monitoramento de baixas-médias doses de radiação gama (60Co) empregadas na indústria de alimentos.** 2016. p.129. Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais) - REDEMAT - Rede Temática em Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2016.
82. MACLEOD, D. M. Wire-wound rod coating. In: A. TRACTON. **Coatings technology: fundamentals, testing an processing techniques.** Boca Raton : Taylor and Francis Group, 2007, p. 19.1-19.8.
83. LEACH, R. H. et al. **The printing ink manual.** 5^o edição . Netherlands : Springer, 2007. p. 993p. .
84. ILER, R. K. **The Chemistry of Silica: Solubility, Polymerization, Colloid and Surface Properties, and Biochemistry.** New York : A Wiley-Interscience publication, 1979. p. 808.
85. PARK, J. et al. Model of Formation of Monodispersed Colloids. **J. Phys. Chem. B**, v. 105, p. 11630-11635, 2001.
86. BERGNA, H. E. **The Colloid Chemistry of Silica.** Washington, D.C : American Chemical Society, 1990. p. 695.
87. STÖBER, W., FINK, A. e BOHN, E. Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range. **J. Col. Inter. Sci.**, v. 26, p. 62-69.
88. BEHRING, J. L. et al. Adaptação no método do peso da gota para determinação da tensão superficial: um método simplificado para a quantificação da CMC de surfactantes no ensino de química. *Química Nova*, v. 27, n. 3, p. 492-495, 2004.
89. SELL, P. J. e NEWMANN, A. W. The Surface Tension of Solids. **Angew. Chem.**, v. 5, p. 299-307, 1966.
90. FOWKES, F. M. Attractive forces at interfaces. **Ind. Eng. Chem.**, 1964, Vol. 56, n. 12, p. 40-52, 1964.

91. D. K. OWENS, D. K. e WENDT, R. C. Estimation of the surface free energy of polymers. **J. Appl. Polym. Sci.**, v. 13, n. 8, p. 1741-1747, 1969.
92. KAEUBLE, D. H. Peel adhesion: influence of surface energies and adhesive rheology. **J. Adhes.**, v. 1, n. 2, p. 102-123, 1969.
93. KRALCHEVSKY, P. A. e DENKOV, N. D. Capillary forces and structuring in layers of colloid particles. **Curr. Opin. Colloid Interface Sci.**, v. 6, p. 383-401, 2001.
94. WEI, S. et al. Mechanism and application of capillary-force self-assembly micro/nanofabrication. In: International Conference on Manipulation, Manufacturing and Measurement on the Nanoscale (3M-NANO) 2016, Chongqin. **Proceedings...Chongqin: IEEE**, 2016.
95. DENKOV, N. D. et al. Mechanism of Formation of Two-Dimensional Crystals from Latex Particles on Substrates. **Langmuir**, v. 8, p. 3183-3190, 1992.
96. KRALCHEVSKY, P. A. et al. Capillary Meniscus Interaction between Colloidal Particles Attached to a Liquid-Fluid Interface. **J. Colloid Interface Sci.**, v. 151, p. 79-94, 1992.
97. RUSSEL, J. L. and MALLOUK, T. E. Double Replication of Silica Colloidal Crystal Films. **Appl. Mater. Inter.**, v. 9, p. 42075-42083, 2017.
98. ZHAO, Y. et al. Spherical Colloidal Photonic Crystals. **Acc. Chem. Res.**, v. 47, n. 12, p. 3632-3642, 2014.
99. LI, Y. et al. Study on the fabrication of composite photonic crystals with high structural stability by co-sedimentation self-assembly on fabric substrates **Appl. Surf. Sci.** v. 444, p. 145-153, 2018.
100. NAPPER, D. H. Colloid Stability. **Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop.**, v. 9, n. 4, pp. 467-477, 1970.
101. DELETORRE, P. et al. Simulação de densidade eletrônica para cristais unidimensionais e bidimensionais. **Rev. Bras. Ens. Fís.**, v. 23, p. 63-73, 2001.
102. KWAN, I. e MAPSTONE, J. Visibility aids for pedestrians and cyclists: A systematic review of randomised controlled trials. **Acc. Anal. Prev.**, v. 36, p. 305–312, 2004.
103. SULLIVAN, J. M. e FLANNAGAN, M. J. Heavy trucks, conspicuity treatment, and the decline of collision risk in darkness. **J. Safety Res.**, v. 43, p. 157–161, 2012.
104. TOPÇU, G. et al. Non-iridescent structural colors from uniform-sized SiO₂ colloids. **Phot. Nanostruc. Fund. Appl.**, v. 29, p. 22–29, 2018.
105. MOSKOVITS, M. Surface-enhanced spectroscopy. **Rev. of Mod. Phys.**, v. 57, p. 783-826, 1985.

106. HAYNES, C. L. et al. Surface Enhanced Raman Spectroscopy. **Analyt. Chem.**, v. 1, p. 338-346, 2005.
107. YOUNG, M. A. et al. Surface-enhanced Raman spectroscopy with a laser pointer light source and miniature spectrometer. **Can. J. Chem.**, v. 82, p. 1435–1441, 2004.
108. SHARMA, B. et al. SERS: Materials, applications and future. **Mat. Today**, v. 15, p. 16-24, 2012.
109. ZHAO, J. et al. Multi-branch Au/Ag bimetallic core-shell-satellite nanoparticle as versatile SERS substrate: the effect of Au branches in mesoporous silica interlayer. **J. Mater. Chem. C**, v. 5, p. 12678-12687, 2017.
110. BOERIO, F. J. e BAILEY, R. A. Polarized Raman scattering from polyethylene. **Polym. Lett. Ed.**, v. 12, p. 433-437, 1974.
111. PURVIS, J. e BOWER, D. I. Molecular Orientation in Poly(ethylene Terephthalate) by Means of Laser-Raman Spectroscopy. **J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed.**, v. 14, p. 1461-1484, 1976.
112. TANAKA, M. e YOUNG, R. J. Polarised Raman spectroscopy for the study of molecular orientation distributions in polymers. **J. Mater. Sci.**, v. 41, p. 963- 991, 2006.
113. LIU, X. et al. Fabrication of large-area, flexible micro-pyramid PET films SERS substrate and its application in the detection of dye herbal tea. **Laser Phys. Lett.**, v. 15, p. 1-7, 2018.
114. NEWMAN, M. B. et al. Monomer functionalized silica coated with Ag nanoparticles for enhanced SERS hotspots. **Appl. Surf. Sci.**, v. 440, p. 133-143, 2018.
115. YAJIMA, T. et al. Closely adjacent gold nanoparticles linked by chemisorption of neutral rhodamine 123 molecules providing enormous SERS intensity. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, v. 13, p. 12454–12462, 2011.
116. CHOWDHURY, J. et al. Surface-Enhanced Raman Scattering of Rhodamine 123 in Silver Hydrosols and in Langmuir–Blodgett Films on Silver Islands. **J. Coll. Interface Sci.**, v. 235, p. 317–324, 2001.
117. ASAPU, R. et al. Plasmonic Near-Field Localization of Silver Core-Shell Nanoparticle Assemblies via Wet Chemistry Nanogap Engineering. **ACS App. Mat. Interf.**, v. 9, n. 47, p. 41577-41585, 2017.
118. QUAN, J.M. et al. High-performance surface-enhanced Raman scattering substrate prepared by self-assembling of silver nanoparticles into the nanogaps of silver nanoislands. **App. Optics.**, v. 56, n. 20, p. 5751-5760, 2017.
119. YOCKELL-LELIEVRE, H. et al. Influence of the Particle Shape and Density of Self-Assembled Gold Nanoparticle Sensors on LSPR and SERS. **J. Phys. Chem. C.**, 2015, v. 119, n. 51, p. 28577-28585, 2015.

120. LUK, W. C. et al. Enhanced conversion efficiency of polymeric photovoltaic cell by nanostructured antireflection coating. **Org. Electron.**, v. 12, p. 557–561, 2011.
121. BEERAM, S. R. e ZAMBORINI, F. P. Selective Attachment of Antibodies to the Edges of Gold Nanostructures for Enhanced Localized Surface Plasmon Resonance Biosensing. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 131, p. 11689–11691, 2009.