

LUCAS NATÁLIO CHAVERO

**COMPÓSITO ORDENADO DE ACRILATO E SÍLICA
COMO PLATAFORMA PARA NANOESTRUTURAÇÃO
DE MATERIAIS**

FLORIANÓPOLIS

2009

COMPÓSITO ORDENADO DE ACRILATO E SÍLICA
COMO PLATAFORMA PARA NANOESTRUTURAÇÃO
DE MATERIAIS

Lucas Natálio Chavero

Autor

Maria Luísa Sartorelli

Orientadora

*Dissertação apresentada junto ao
Programa de Pós-Graduação em Física
da Universidade Federal de Santa
Catarina, como parte dos requisitos para
obtenção do título de Mestre em Física.*

UFSC – Florianópolis

Abril 2009

DEDICATÓRIA

Esse trabalho é dedicado àqueles que fazem parte de mim, que incondicionalmente acreditaram e me apoiaram desde o início:

Morgui, Danyboy e Leda.

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer ao Professor Dr. Roberto Cid Fernandes (Coordenador da Pós) e a CAPES por suas bolsas emergenciais, mais especificamente aquelas quatro que caíram na minha cabeça no período em que estava concluindo o trabalho.

Agradecer aos senhores Lanegan, Baudelaire e Daniel's por ajudar a exorcizar meus demônios quando eles eram mais freqüentes, intensos e maldosos.

A todos do Lab. (são vários e para não esquecer ninguém quero que todos se incluam nessa lista), em especial àqueles que participaram integralmente desse trabalho ou tiveram maior influência no mesmo, Alex (que agora se encontra nas bandas de Araguaína-TO), Éverton, Edna e Guilherme (que nesse meio tempo resolveu ir pra Seattle e virar grunge).

Ao professor Valderes Drago e o pessoal do Laboratório de Efeito Mössbauer pelas inúmeras vezes que disponibilizaram sua centrífuga (e também nos salvaram nas horas em que o café ou o filtro acabavam).

Ah, e como poderia esquecer! Morgana Indiara Chavero, Daniel Alberto Chavero e Ledaní Leuchtenberguer Chavero... Não preciso nem comentar.

Sartomer por nos ceder gratuitamente dois litros do monômero que foi utilizado no trabalho, a Ciba por fornecer o fotoiniciador utilizado para a polimerização dos filmes e a TWAS pelo spin-coating com janela de quartzo.

A Telma e Antônio da coordenadoria de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de Santa Catarina.

Ao Laboratório de Caracterização Microestrutural (LCM) da Engenharia Mecânica e Laboratório Central de Microscopia Eletrônica (LCME), ambos da UFSC, pelas análises no MEV.

O lado animal da família Chavero (Napo, Juno, Sarney, Chelsea).

A toda a galera de Itapema, em especial Claudio (da velha guarda do Rock/Blues) e Dico (flamenguista, mas gente boa).

A minha orientadora, Professora Dra. Maria Luísa Sartorelli, pelo empenho e tempo dedicado a minha orientação.

EPÍGRAFE

"Don't you know there ain't no devil,
there's just God when he's drunk."

Tom Waits

RESUMO

Neste trabalho apresentamos o processo de nanoestruturação por máscara híbrida, que permite a fabricação de redes ordenadas de esferas metálicas a partir de um molde polimérico. As máscaras híbridas são formadas em substratos de silício, por spin-coating de uma solução contendo esferas de sílica monodispersas num solvente polimérico fotossensível, posteriormente submetido a um processo de cura por radiação ultravioleta (fotopolimerização). Todas as esferas utilizadas para a fabricação das máscaras foram sintetizadas no próprio laboratório, com o domínio do processo de síntese de esferas submicrométricas de sílica monodispersas para diversos diâmetros. Obtidas as máscaras, dois caminhos poderão ser seguidos: remoção do polímero através de plasma de oxigênio ou remoção seletiva das esferas de sílica por corrosão química. No segundo caso, após a remoção das esferas, obtemos um polímero microporoso que posteriormente pode ser preenchido com o metal de interesse via eletrodeposição. Após a retirada do molde polimérico observamos que os depósitos adquirem um espaçamento e periodicidade semelhante àquele que as esferas de sílica possuíam enquanto envoltas pelo polímero. O domínio da técnica de fabricação de redes metálicas ordenadas ainda é inédito no país e abre um imenso potencial para o estudo de propriedades fotônicas, spintrônicas ou catalíticas, além de possibilitar o desenvolvimento de sensores e dispositivos. Mesmo que a qualidade dos depósitos metálicos tenha ficado aquém de nossas expectativas, resultados preliminares referentes a seu ordenamento revelam estratégias que poderão ser adotadas em trabalhos futuros.

ABSTRACT

This work introduces a nanostructuring procedure that allows the fabrication of ordered arrays of metallic spheres molded by a polymeric mask. Those masks are formed on silicon substrates by spin-coating of silica nanospheres embedded in a viscous monomer matrix, which is polymerized thereafter. Furthermore, the process of monodisperse silica colloidal synthesis was mastered and monodisperse spheres of varying sizes were produced. The ordered composite may be further processed, either by removal of the polymer matrix by oxygen plasma etching, or by selective chemical etching of the silica spheres. The latter procedure yields a microporous mold, whose interstices may be filled with metal by electrodeposition. Further removal of the polymeric template reveals a set of ordered metallic clusters with spacing and periodicity resembling those of the original mask. This technique enables the fabrication of nanostructured ordered arrays for applications in photonics, spintronics or catalysis, as well as sensors and devices.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	01
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	05
2.1. Formação de Máscaras Coloidais por Evaporação.....	05
2.2. Dupla Máscara.....	09
2.3. Máscara Híbrida.....	11
2.4. Spin-Coating.....	14
2.5. Estrutura hexagonal Compacta e Hexagonal Não-Compacta.....	17
2.6. Cristal Fotônico.....	18
2.7. Esferas de Sílica.....	21
2.8. Eletrodeposição.....	24
3. SEÇÃO EXPERIMENTAL	26
3.1. Máscara Híbrida.....	26
3.2. Síntese das Esferas de Sílica.....	26
3.3. Solução Sílica/Monômero.....	28
3.4. Preparação do Substrato.....	29
3.5. Spin-Coating.....	31
3.6. Polimerização.....	33
3.7. Remoção do Polímero.....	35
3.8. Remoção da Sílica.....	36
3.9. Eletrodeposição.....	36
3.10. Preparação do Eletrodo de Trabalho.....	37
3.11. Célula Eletrolítica e Eletrólito.....	39
3.12. Voltametria.....	40
3.13. Métodos de Deposição.....	41
3.14. Caracterização das Amostras.....	42
3.15. Análise da Dispersão das Esferas.....	44

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	45
4.1. Síntese das Esferas de Sílica.....	45
4.2. Máscara Híbrida, Polímero Microporoso e Cristal de Sílica.....	55
4.3. Eletrodeposição de Cobalto.....	65
5. CONSIDERAÇÕES FINAIS	71
5.1. Conclusão.....	71
5.2. Perspectivas Futuras.....	73
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	74

1. INTRODUÇÃO

O LabSiN (Laboratório de Sistemas Nanoestruturados), desde o início de suas atividades, vem desenvolvendo e aperfeiçoando diversas técnicas para a produção de materiais nanoestruturados de alta qualidade a um baixo custo. Quando formadas a partir de materiais magnéticos, essas estruturas são de grande interesse tecnológico, pois suas propriedades físicas diferenciadas possuem um grande potencial no desenvolvimento de sensores e dispositivos.

Dentre as inúmeras técnicas conhecidas e difundidas encontra-se a litografia de nanoesferas (LiN) [1-4], que é caracterizada pelo uso de máscaras coloidais como molde para o posterior preenchimento de seus interstícios com algum outro material. O processo de fabricação desses cristais coloidais baseia-se em mecanismos de auto-ordenamento a partir de soluções, aquosas ou não-aquosas, de esferas sub-micrométricas.

Diversas técnicas de auto-ordenamento foram desenvolvidas para a fabricação de cristais coloidais. Dentre as mais conhecidas e difundidas podemos citar a sedimentação inclinada, sedimentação gravimétrica, deposição vertical e *spin-coating* [5-8], sendo esta última a que foi empregada no desenvolvimento deste trabalho.

O ordenamento coloidal por *spin-coating* possui inúmeras vantagens quando comparadas com as demais técnicas de ordenamento. Dentre elas, o menor tempo de fabricação, e a possibilidade de criar cristais coloidais de espessura homogênea, com ótima reprodutibilidade.

Dentro desse contexto, este projeto dedica-se à implantação de uma rota alternativa de fabricação de máscara coloidal de grande versatilidade, que é denominada máscara híbrida, e que permitirá a obtenção de nanoestruturas metálicas ordenadas de arranjo não compacto, a partir de procedimentos que sejam viáveis economicamente e estejam ao alcance das possibilidades dentro do laboratório.

Essa técnica envolve o uso de esferas sub-micrométricas de sílica dispersas em um monômero viscoso e não-volátil [6]. Depois de atingido o ordenamento das esferas dentro do monômero através do processo de *spin-coating*, a estrutura resultante é fixada por polimerização da matriz por radiação ultravioleta. Mantém-se, dessa forma, o ordenamento das esferas, que ficarão envolvidas pelo polímero em uma estrutura periódica. A partir desse nanocompósito ordenado, dois caminhos podem ser escolhidos: remoção seletiva das esferas de sílica, com obtenção de um polímero microporoso, ou remoção do molde polimérico, com a permanência das esferas de sílica em uma rede ordenada. As duas estruturas podem vir a ser utilizadas como máscaras.

A grande vantagem da técnica de máscara híbrida reside na possibilidade de se produzir, a partir de alguns poucos procedimentos, três importantes materiais tecnológicos – nanocompósito polimérico, polímero microporoso e cristal de sílica.

Essas possibilidades resultam das diferenças entre as propriedades químicas dos compostos envolvidos (sílica e monômero de acrilato), que permitem que após a formação do nanocompósito polimérico, as esferas de sílica ou o polímero possam ser removidos de forma independente e sem interferir na integridade do outro.

Os três tipos de estrutura formados detêm grande interesse tecnológico devido à sua estrutura periódica e ordenada em escala nanométrica. Em particular, a variação periódica do índice de refração da nanoestrutura resulta em propriedades fotônicas que podem ser exploradas na fabricação de sensores ópticos [9,10].

Dentre as três estruturas citadas anteriormente, a que mais interessa, neste trabalho, é o polímero microporoso que é obtido após a polimerização do monômero de acrilato e remoção das esferas de sílica por corrosão química. Esse polímero servirá de máscara para a eletrodeposição de material magnético sobre um substrato semiconductor de silício, possibilitando a obtenção de uma rede de nanoesferas metálicas onde posteriormente poderão ser feitas análises de caráter magnético, como medidas de magnetização e de magnetorresistência, visando uma futura aplicação em sensores e dispositivos microeletrônicos.

Outro aspecto interessante da técnica de máscara híbrida, que usa soluções coloidais em meios não-aquosos, é que, ao contrário dos cristais produzidos através de sistemas auto-organizáveis a partir de soluções aquosas, ela possibilita fabricar cristais de algumas poucas monocamadas até centenas de monocamadas com um ordenamento hexagonal de longo alcance e também com esferas de diâmetros maiores do que os usuais.

Além da implementação de um novo método para a produção de máscaras coloidais, também foi desenvolvido o procedimento para síntese das nanoesferas de sílica utilizadas neste trabalho.

As soluções coloidais com esferas de sílica, assim como as de poliestireno (PS) e polimetilmetacrilato (PMMA), possuem papel central em todas as atividades desenvolvidas no LabSiN, o que por si só já justifica o trabalho dispendido para se dominar o processo de síntese. Dentre os maiores benefícios obtidos com a síntese das esferas estão a possibilidade de sintetizar colóides com diâmetros que variam num intervalo relativamente grande e a enorme redução de gastos com a importação de esferas adquiridas comercialmente, já que os materiais utilizados para a síntese são de baixo custo e as técnicas empregadas estão ao nosso alcance.

Este trabalho aborda diferentes tópicos de física e ciência dos materiais, uma vez que o tema em questão envolve a manipulação de diferentes materiais (silício, sílica, polímeros e metais), diferentes processos de fabricação (síntese química, fotopolimerização e eletrodeposição) e propriedades físicas (efeitos fotônicos).

O domínio dessa técnica de fabricação de redes ordenadas metálicas ainda é inédito no país e abre imenso potencial para o estudo de propriedades fotônicas [9,10], spintrônicas [11] ou catalíticas [12], além do desenvolvimento de dispositivos e sensores, como já foi citado anteriormente.

A organização deste trabalho conta com basicamente três partes, partindo de uma discussão inicial sobre conceitos que posteriormente serão abordados ou utilizados para justificar certos procedimentos adotados, também situando historicamente algumas das técnicas mais relevantes para o contexto geral do trabalho e discutindo a motivação para o desenvolvimento desse projeto.

Na sequência, é apresentada uma descrição detalhada de todos os procedimentos experimentais adotados, partindo da síntese das esferas de sílica, passando pela fabricação das máscaras híbridas, fotopolimerização do monômero, remoção do polímero e das esferas de sílica, culminando com a eletrodeposição de cobalto com a utilização do polímero poroso como máscara, além de todas as outras técnicas utilizadas para a caracterização dessas amostras.

Por último serão apresentados os resultados obtidos em cada uma das etapas para a fabricação das máscaras híbridas e formação das estruturas magnéticas, desde a síntese das esferas de sílica, parâmetros para produção do compósito polimérico e seus derivados e eletrodeposição de cobalto no substrato semiconductor de silício com a utilização das máscaras poliméricas como molde.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Formação de Máscaras Coloidais por Evaporação

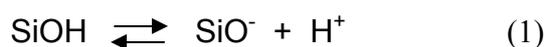
Máscaras coloidais são estruturas periódicas e ordenadas de duas ou três dimensões formadas a partir de uma solução contendo esferas sub-micrométricas de poliestireno (PS), polimetilmetacrilato (PMMA) ou sílica (SiO_2) [13-18]. Essas estruturas são obtidas pelo auto-ordenamento das esferas devido à evaporação do solvente em que se encontram e podem ser feitas sobre uma variedade de substratos, onde posteriormente pretenda-se crescer outros materiais nano-estruturados como metais [19, 20], polímeros [21] ou cerâmicas [22-24], através de técnicas como eletrodeposição, evaporação, *sputtering* [25] e sol-gel [26]. Essas estruturas têm sido extensivamente estudadas devido a suas importantes aplicações tecnológicas, principalmente por suas características fotônicas [9,10], além de inúmeras outras aplicações em áreas tão diversas como catálise [12], filtragem [27], nanoreatores [28] ou gravação magnética [29]. Originalmente essas esferas encontram-se dispersas em uma solução geralmente aquosa, e em concentrações que variam de 1 a 10% em massa.

A estrutura formada assemelha-se por sua geometria ordenada a um “cristal”, e por analogia, o processo de ordenamento será também chamado neste trabalho de processo de cristalização. Os “cristais” formados, por outro lado, são chamados de cristais coloidais devido a sua origem, cristais opalescentes, por sua aparência, ou fotônicos, pela sua propriedade de difratar a luz visível.

As características e propriedades da solução coloidal onde se encontram as esferas dependem do material de que são constituídas e do meio em que estão dispersas. No caso das esferas de sílica, observa-se que as mesmas, quando dispersas em meio aquoso, adquirem carga superficial negativa devido à dissociação de grupos silanol ($\equiv\text{Si}-\text{OH}$) de sua superfície [30-32].

O grau de dissociação desses grupos e, conseqüentemente, a densidade de carga superficial que as esferas de sílica adquirem, dependem de um equilíbrio entre as espécies iônicas da superfície da sílica e os íons livres no meio aquoso [30-32].

O processo de dissociação dos grupos silanol está representado abaixo (Eq. 1):



Outros trabalhos ainda revelaram que para o caso de esferas de sílica com alto grau de porosidade em soluções aquosas, estas apresentam densidade de carga específica extremamente alta que pode ser atribuída às contribuições dos microporos e da superfície externa das esferas, aumentando dessa forma a sua densidade de carga total [30].

Mudanças relacionadas com a densidade de carga das esferas ainda podem ser observadas caso sejam utilizados outros meios de dispersão ou se mudarmos o pH da água [30-32].

Devido ao fato das esferas de sílica possuírem carga negativa, a força de repulsão eletrostática entre as esferas em uma solução aquosa é maior ou igual à força atrativa de van der Waals ali existente [13,17,18]. Isso resulta na estabilidade coloidal e não permite que as esferas se aglomerem enquanto estiverem em suspensão na solução, fator imprescindível para a fabricação de máscaras coloidais de boa qualidade e sem defeitos. Modificando a superfície dos colóides de sílica ou as propriedades do solvente utilizado, como já foi citado anteriormente, é possível alterar a estabilidade da solução coloidal e observar uma eficácia maior das forças de van der Waals presentes nas interações entre partículas.

Quanto ao mecanismo de cristalização de máscaras coloidais em duas dimensões, extensivos estudos [33] revelaram que, para uma solução coloidal em meio aquoso, tanto a interação eletrostática quanto a força de van der Waals existentes exercem pouca influência no processo de cristalização das esferas. Foi observado que as interações que regem o processo de cristalização são basicamente constituídas por forças capilares entre as esferas, levando a um movimento convectivo na solução e induzindo o ordenamento das esferas sobre o substrato.

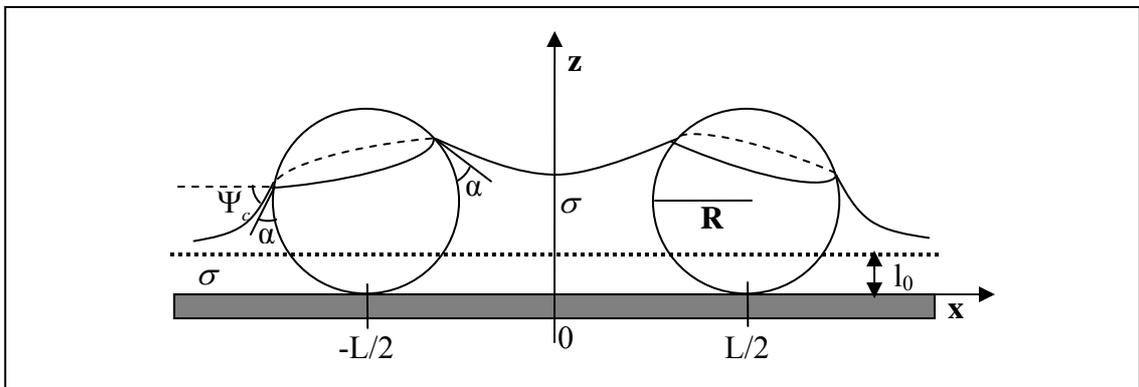


Figura 2.1: Esferas parcialmente imersas em um líquido onde se observa a formação de um menisco [33].

A força de atração no plano horizontal em razão da força capilar é representada por:

$$F_x \approx 2\pi r_c^2 \sigma (\sin^2 \Psi_c) \left(\frac{1}{L} \right) \quad (2) \quad r_c \ll L \ll \left(\frac{\sigma}{g(\Delta\rho)} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (3)$$

sendo σ a tensão superficial do líquido, r_c o raio da linha de contato entre as três fases, ψ_c a média do ângulo de inclinação entre o menisco e a linha de contato, g a aceleração da gravidade e $\Delta\rho$ a diferença entre a densidade na fase líquida em relação à fase gasosa.

Enquanto as partículas encontram-se intermediadas pelo fluido sobre o substrato, a fase líquida forma uma ponte de capilaridade entre duas ou mais partículas, que pode ser atrativa ou repulsiva dependendo se o formato dessas pontes é côncavo ou convexo, respectivamente.

O fator responsável pela formação de cristais bidimensionais já é bem conhecido [33] e consiste na evaporação gradativa do solvente presente na solução coloidal, podendo ser separado em dois estágios:

- 1) Formação de núcleos de cristalização devido à diferença de pressão hidrostática entre a fase gasosa e líquida;
- 2) Crescimento do cristal devido à evaporação do solvente e relacionada com a curvatura do menisco.

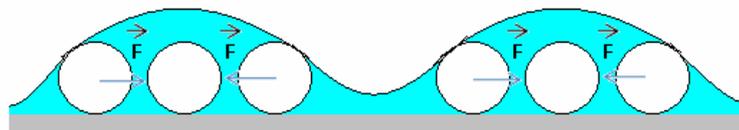


Figura 2.2: Ação entre partículas localizadas em um determinado domínio.

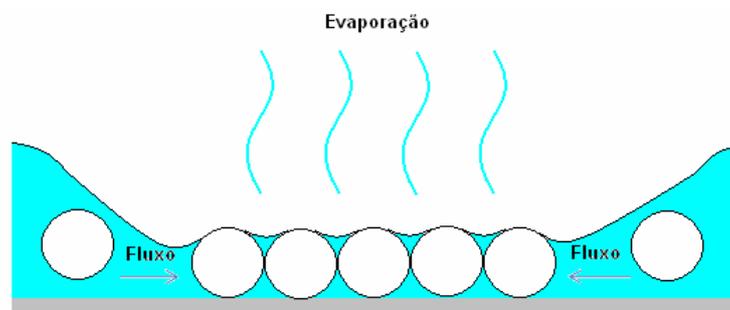


Figura 2.3: Fluxo hidrodinâmico devido ao processo de evaporação.

Esse tipo de ordenamento, regido por forças capilares de imersão e forças de arraste hidrodinâmicas pode ser chamado de ordenamento convectivo, sendo que os cristais constituídos por monocamadas de esferas podem ser fabricados controlando-se apenas a forma da interface ar/líquido e a taxa de evaporação do solvente da solução coloidal utilizada para a fabricação dos cristais.

Para a obtenção desses cristais coloidais existem diversos métodos bastante difundidos e bem estabelecidos, sendo alguns mais ou menos eficientes, dependendo do tipo de cristal que se deseja fabricar, como sedimentação gravitométrica, sedimentação inclinada, deposição vertical, *spin-coating* (que será discutido mais detalhadamente logo adiante) além de outros que envolvem soluções coloidais em meios não aquosos [6, 34].

2.2. Dupla Máscara

Uma técnica muito interessante que possibilita produzir estruturas diferenciadas e de grande interesse tecnológico faz uso dos cristais coloidais como intermediários do processo e chama-se dupla máscara [35]. Tal método consiste em preencher os interstícios de um cristal coloidal com algum polímero condutor, por exemplo, o polipirrol (PPy) sulfonado. Após a remoção do molde primário, por dissolução química, segue-se um tratamento eletroquímico adequado, que transforma o PPy em um molde secundário isolante, permitindo a partir daí que se infiltrem os espaços originalmente ocupados pelas esferas do cristal coloidal com o material de interesse, moldado assim numa réplica perfeita da máscara coloidal original.

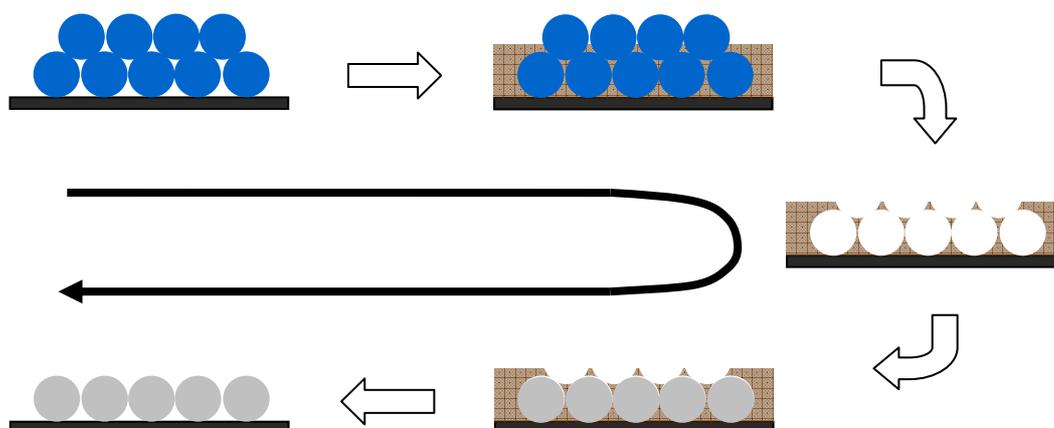


Figura 2.4: Imagem esquemática do processo de dupla máscara, onde os interstícios do cristal coloidal são preenchidos com polipirrol. Em seguida as esferas são removidas, os poros são preenchidos com um segundo material e o polímero é arrancado, restando apenas esferas idênticas ao cristal original.

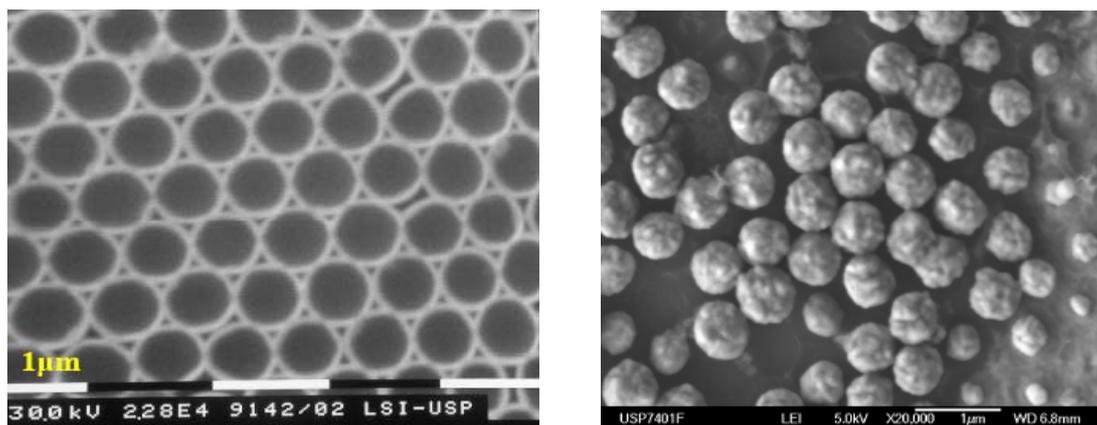


Figura 2.5: Imagens retiradas de [35] que mostram à esquerda os poros de polipirrol e à direita esferas de cobalto depositadas onde anteriormente encontrava-se o cristal coloidal.

Esse processo torna-se possível já que o polipirrol (PPy), composto orgânico aromático de composição C_4H_4NH , pertencente a uma classe de polímeros que possuem características de semicondutores do tipo p e também chamados de metais sintéticos (sua descoberta ocorreu em 1977 [36] e rendeu o Prêmio Nobel de Química em 2000 [37]), pode ser deixado condutor ou isolante através de processos eletroquímicos [35].

Esse método mostrou-se muito eficiente em sua proposta (produção de moldes secundários a partir de cristais coloidais), formando dessa forma uma rede polimérica porosa e nanoestruturada que poderá servir para a produção de outras estruturas diferenciadas. Após a deposição do polímero nos interstícios da máscara coloidal, observa-se que o polímero depositado não preenche o filme de maneira compacta, mas cresce acompanhando a superfície das esferas e formando uma película ao redor destas. Tal comportamento atribui-se ao fato das esferas em solução aquosa possuírem carga negativa, atraindo dessa forma os anéis de pirrol eletrostaticamente para a superfície e facilitando assim o processo de polimerização [35].

2.3. Máscara Híbrida

Assim como a técnica de dupla-máscara, a máscara híbrida é uma forma versátil e barata de se obter estruturas com importantes aplicações tecnológicas e propriedades diferenciadas. A partir delas podem-se produzir cristais coloidais bi- ou tridimensionais com aplicações em revestimentos antirefletivos [38-41], superfícies autolimpantes [42], nanoreatores [43], substratos para espalhamento Raman intensificado por superfícies (SERS) [44], além de polímeros microporosos muito utilizados como biossensores ou na separação de macromoléculas e DNA [45-47].

Máscara híbrida é um compósito polimérico formado a partir de esferas sub-micrométricas de sílica embebidas em uma matriz polimérica fotossensível posteriormente polimerizada através de radiação ultravioleta, obtendo dessa forma uma estrutura periódica e ordenada de esferas de sílica em um molde polimérico.

Essa técnica foi utilizada no trabalho publicado em meados do ano de 2005 por Jiang e McFarland [6], e possibilitava a fabricação de três estruturas distintas – nanocompósito polimérico ordenado, cristal coloidal e polímero microporoso de boa qualidade e com ordenamento de longo alcance. Além disso, trouxe uma nova configuração para o ordenamento das esferas, que se arranjam, no plano paralelo ao substrato, em uma configuração hexagonal não-compacta (non-close-packed “ncp”) [6, 48-49], diferente da configuração compacta que é explorada na maioria dos trabalhos [9, 50], e que será discutida detalhadamente neste trabalho mais adiante.

A solução utilizada para a fabricação das máscaras é composta por esferas sub-micrométricas de sílica (SiO_2), monômero de acrilato e iniciador fotossensível para polimerizar a amostra. Observa-se que essa solução coloidal não está em meio aquoso, possuindo como solvente um monômero viscoso e não volátil.

O monômero utilizado nesse trabalho e também proposto na literatura, triacrilato de trimetilolpropano etoxilado (*Ethoxylated trimethylolpropane triacrylate* - ETPTA), foi escolhido por se tratar de um monômero de cura rápida, de alta viscosidade (60 cps) e volatilidade muito baixa, requisitos fundamentais para a fabricação das máscaras híbridas.

Sua estrutura química é a seguinte:

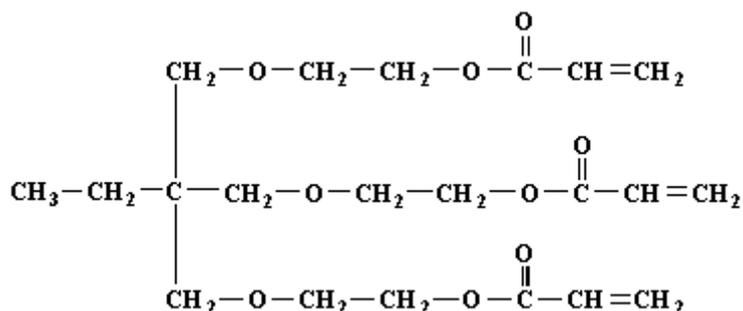


Figura 2.6: Fórmula estrutural do triacrilato de trimetilopropano etoxilado – ETPTA.

onde o íon acrilato (representado por $\text{CH}_2=\text{CHCOO}^-$) é o ânion do ácido acrílico e pertence ao grupo vinil (dois carbonos ligados por ligação dupla). Uma das características dos acrilatos é que devido à alta reatividade da ligação dupla eles formam polímeros facilmente. O metilolpropano é representado acima pela junção de propano ($\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_3$) com metanol (CH_3-OH). Completando sua estrutura temos o termo etoxilado referente aos dois carbonos ligados a um dos oxigênios (o termo etoxi vem de $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{O}^-$).

A solução transparente resultante, após a dispersão das esferas de sílica no monômero de acrilato (ETPTA), permanece estável por até seis meses para esferas com diâmetro de no máximo 400 nm, sendo que para esferas maiores essa estabilidade é reduzida para 1 a 3 meses. Entretanto, com uma pequena agitação as esferas podem ser novamente redispersadas no monômero. Tal estabilidade coloidal é atribuída a um potencial repulsivo existente entre as partículas de sílica devido à concentração de cargas na superfície das mesmas que, por conseguinte, reduzem as forças atrativas de van der Waals entre as esferas [13,17,18].

Acrescentando na solução coloidal algum eletrólito que contenha íons positivos observa-se que as forças atrativas de van der Waals tornam-se mais efetivas. Isso ocorre pela diminuição do potencial zeta (potencial elétrico na interface entre colóide e solvente, que mede o grau de repulsão entre partículas carregadas em uma dispersão) devido a um efeito de blindagem recorrente do acúmulo de íons positivos na superfície das esferas.

Em comparação com soluções coloidais de sílica em meios aquosos, que possuem um aspecto leitoso, a solução sílica/monômero é praticamente translúcida, fato que deve ser atribuído à proximidade entre os valores dos índices de refração da sílica (1,42) e monômero (1,4689) [17].

As diferentes propriedades químicas do monômero e sílica permitem a remoção seletiva de um dos componentes, sem alterar a estrutura morfológica do outro componente. Essa é a característica que torna esse método tão versátil e cheio de possibilidades para a produção de novas estruturas.

O iniciador utilizado para desencadear a reação de polimerização possui um espectro de absorção na região do ultravioleta (UV) e é indicado para a fotopolimerização de pré-polímeros insaturados, como por exemplo, monômeros de acrilato [51].

Sua composição química é

2-Hydroxy-2-methyl-1-phenyl-propan-1-one.

Sua estrutura química:

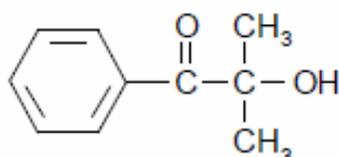


Figura 2.7: Fórmula estrutural do fotoiniciador utilizado.

E seu espectro de absorção:

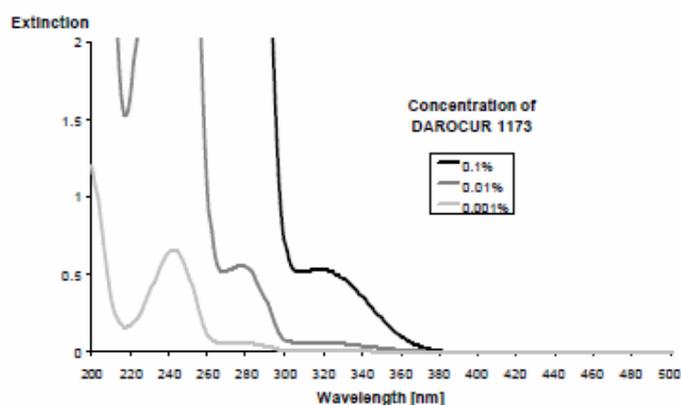


Figura 2.8: Espectro de absorção do fotoiniciador Darocur® 1173.

2.4. *Spin-Coating*

Spin-coating é uma técnica versátil e relativamente simples utilizada na fabricação de filmes finos, películas ou cristais coloidais. Nesse método o substrato é posicionado sobre um disco girante (*spin-coater*), onde será pipetada a solução desejada. Em seguida, o equipamento é acionado e inicia sua rotação, espalhando o material por todo o substrato. No caso da utilização de soluções coloidais, a formação do cristal ocorre devido à perda de solvente por evaporação (caso o solvente seja volátil) e perda de soluto e solvente por centrifugação, sendo o material descartado pelas bordas do substrato. A qualidade e espessura do filme nesse método dependem dos parâmetros de aceleração angular, velocidade angular e tempo de rotação do *spin-coater*, além da natureza e viscosidade do solvente, concentração do soluto e temperatura e umidade locais, que têm influência direta sobre a taxa de evaporação e viscosidade da solução [52, 53]. A grande vantagem dessa técnica é que uma vez estabelecido o protocolo ideal de fabricação, podem-se obter cristais compactos e de boa qualidade de maneira muito mais rápida que as outras técnicas (da ordem de minutos) e com alta reprodutibilidade.

O mecanismo de auto-ordenamento para o método de *spin-coating*, com soluções coloidais em meios não-aquosos e pouco voláteis como no caso das esferas de sílica embebidas pelo monômero de acrilato, ocorre devido a uma combinação das forças centrífuga e de viscosidade [6] referente à resistência no meio fluido que envolve as esferas de sílica. O resultado é a formação de camadas coloidais hexagonais não-compactas. Como já discutido, esse método é uma combinação entre o processo de *spin-coating* e centrifugação, já que aqui o solvente da solução coloidal não é eliminado por evaporação, mas permanece no filme envolvendo as esferas de sílica. A repulsão eletrostática entre as partículas desempenha apenas um papel menor entre as interações que ocorrem no processo de *spin-coating*, devido à baixa constante dielétrica média do monômero.

A força centrífuga e de viscosidade são representadas, respectivamente, através das seguintes equações [53]:

$$F_c = \rho \omega^2 r \quad (4)$$

$$F_v = -\eta(\partial^2 v / \partial z^2) \quad (5)$$

Um diferencial dessa técnica é que além de fabricar cristais com muitas monocamadas também se pode trabalhar com esferas de sílica maiores. Em solução aquosa, esferas de sílica com diâmetros maiores que 400 nm se precipitam muito rapidamente, dificultando a formação de cristais coloidais por qualquer um dos métodos usuais [54-56]. A equação de sedimentação é representada por:

$$v = (2/9)(R_s^2 \Delta \rho g / \eta) \quad (6)$$

onde R_s é o raio da esfera, $\Delta \rho$ é a diferença de densidade entre a sílica e o solvente e η é a viscosidade do solvente.

Analisando a equação de sedimentação para algum colóide imerso num solvente qualquer, observa-se que a sedimentação das esferas no monômero leva um tempo aproximadamente setenta vezes maior que as mesmas esferas dispersas em água, fato que ajuda a entender a boa estabilidade da solução de sílica e ETPTA.

Ao lançar um feixe de luz branca sobre a amostra enquanto ela rotaciona sobre o *spin-coater*, pode-se observar em um ângulo de inclinação com o plano da mesma o surgimento gradativo de uma forte difração monocromática com o aspecto de uma estrela de seis pontas [6], substituindo o aspecto iridescente que a solução possuía inicialmente.

A distância entre cada uma das seis pontas da estrela possui exatos ângulos de 60° [6] e ficam estacionários enquanto a amostra permanece girando no *spin-coater*, o que indica a formação de um arranjo hexagonal paralelo à superfície do substrato em quase todo o volume da amostra. Além disso, variando o ângulo de observação surgem reflexos de múltiplas cores, o

que é causado por outras ordens de difração de Bragg, indicando que se trata aqui de um cristal fotônico [9,10].

Enquanto a força centrífuga e de viscosidade [6] competem para organizar as esferas de sílica no processo de *spin-coating*, parte da solução é descartada pelas bordas do substrato, o que determina a espessura do filme resultante.

A espessura do filme depende dos parâmetros de aceleração angular, velocidade angular e tempo de rotação do *spin-coater*, sendo que a reprodutibilidade das amostras é boa. Segundo Jiang e McFarland em seu trabalho de 2005 [6], a espessura do filme é inversamente proporcional à velocidade final do *spinner* e à raiz quadrada do tempo de rotação final, o que concorda bem com o modelo de *spin-coating* para solvente líquido [53]:

$$H \approx (A/\omega\sqrt{t}) \quad (7)$$

onde H é a espessura do filme, A é uma constante determinada pela viscosidade e densidade da solução, ω é a velocidade angular final e t é o tempo de rotação.

Os tempos e velocidade de rotação foram variados, no trabalho de Jiang e McFarland [6], que obtiveram para a constante A um valor aproximado de $97800 \text{ m/s}^{1/2}$.

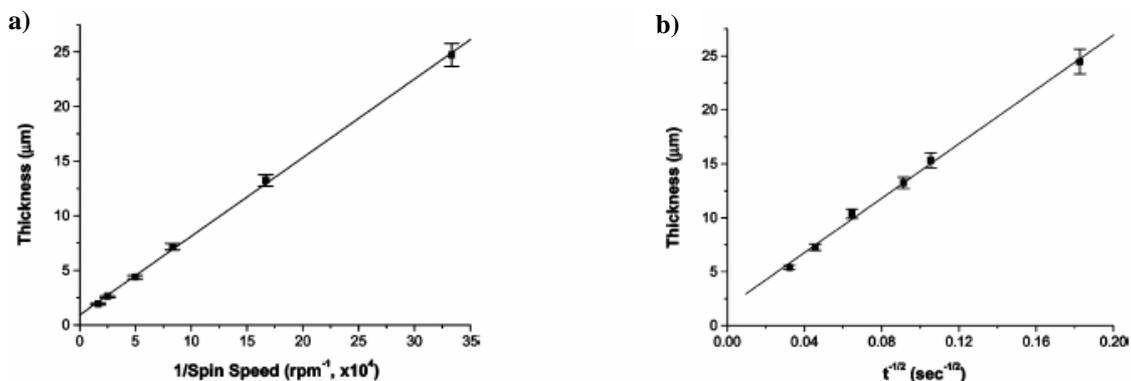


Figura 2.9: Gráficos retirados da referência [6] que ilustram a dependência da espessura do filme com a) velocidade de rotação e b) tempo de rotação do *spinner*.

2.5. Estrutura Hexagonal Compacta e Hexagonal Não-compacta

Máscaras coloidais tradicionais, formadas a partir do auto-ordenamento de esferas sub-micrométricas de PS, PMMA ou sílica em um solvente aquoso, possuem um arranjo cristalino onde as esferas, após a formação do cristal, ficam se tocando no plano, sendo que cada uma delas está rodeada por outras seis esferas e assim periodicamente.

De um plano para outro, no caso de tratar-se de um cristal com mais de uma monocamada, as esferas da monocamada superior estão acomodadas no espaço existente entre três esferas da camada inferior, de forma que o cristal esteja bem compacto tanto no plano quanto em uma direção inter-planos. Tal arranjo é denominado hexagonal compacto (*hexagonal closed packed - hcp*) e está presente na maioria dos cristais coloidais fabricados a partir de uma solução coloidal contendo água como solvente.



Figura 2.10: Ilustrações da estrutura hexagonal compacta (*hcp*) com perspectiva de cima (à esquerda) e de perfil (à direita).

Outro arranjo possível de ser encontrado em cristais coloidais, e que também pode vir a ser muito útil na fabricação de estruturas diferenciadas, refere-se a uma configuração hexagonal não-compacta (*non-closed packed - ncp*). Nesse caso as esferas sub-micrométricas não estão se tocando no plano, entretanto, as diferentes camadas se apóiam, umas sobre as outras.

Quando se analisa cristais com mais de uma monocamada observa-se que nesse caso as esferas, da mesma forma que no caso anterior, estão se tocando de um plano para outro. As esferas na monocamada superior estão acomodadas no espaço entre três esferas da monocamada inferior. Esse arranjo pode ser obtido usando a técnica de máscara híbrida [6].

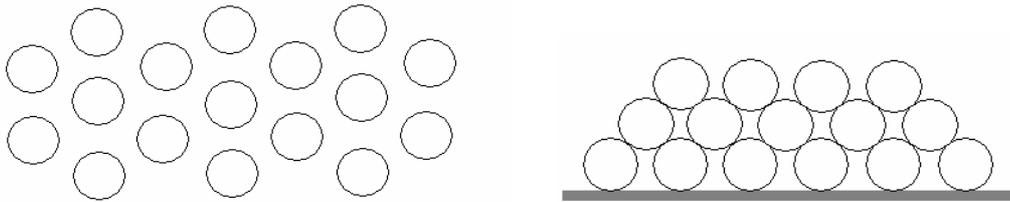


Figura 2.11: Ilustrações da estrutura hexagonal não-compacta (*ncp*) com perspectiva de cima (à esquerda) e de perfil (à direita).

2.6. Cristal Fotônico

Cristais fotônicos, também conhecidos como *Photonic Band Gap* (PBG), são estruturas periódicas e regulares formadas pela alternância de materiais dielétricos em escala nanométrica que afetam a trajetória de propagação dos fótons que incidem sobre a referida estrutura. São materiais ou estruturas que possuem uma variação periódica de sua constante dielétrica. Como a periodicidade dessas estruturas é da ordem do comprimento de onda da luz visível, o cristal apresentará uma forte difração monocromática que dependerá do ângulo de incidência da luz sobre o cristal. Isso ocorre devido a diferentes ordens da difração de Bragg que estabelece algumas bandas de energia proibidas para fótons de determinados comprimentos de onda.

A Lei de Bragg [57] diz que se a diferença de caminho óptico percorrido pelos fótons for um múltiplo inteiro do comprimento de onda (λ), as reflexões entre os sucessivos planos do cristal poderão ser reforçadas por interferência construtiva.

Ao incidir sobre a amostra um feixe de luz branca a Lei de Bragg prediz feixes difratados para cada comprimento de onda (λ) e cada orientação do ângulo (θ) que satisfaçam sua equação.

A equação de Bragg é dada por:

$$n\lambda = 2d \cdot \sin \theta \quad (8)$$

E representada pelo seguinte esquema:

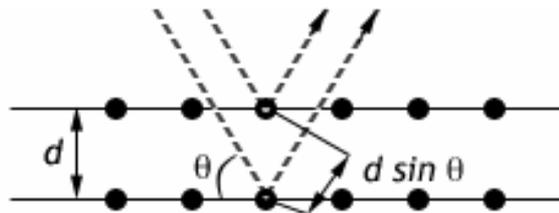


Figura 2.12: Imagem ilustrativa da difração de Bragg ocorrendo em um cristal.

Para o caso de estruturas onde ocorre uma diferença periódica dos índices de refração dos materiais envolvidos e a luz incide normalmente [58], a Lei de Bragg pode ser representada por:

$$n\lambda = 2\tilde{n}d \quad (9)$$

onde d é a distância entre os sucessivos planos do cristal e \tilde{n} é o índice de refração efetivo do conjunto, que pode ser aproximado pela seguinte equação:

$$\tilde{n} = (f_a n_a^2 + f_b n_b^2)^{1/2} \quad (10)$$

Na expressão acima f_a e n_a são, respectivamente, a fração de volume e índice de refração de um dos componentes envolvidos, enquanto que f_b e n_b representam, respectivamente, a fração de volume e índice de refração do outro componente.

O efeito de difração que ocorre no cristal depende da estrutura cristalina do mesmo e do comprimento de onda (λ) da luz incidente. Para que os efeitos de difração ocorram na faixa da luz visível, a periodicidade do cristal deve ser da ordem do comprimento de onda da radiação incidente. A radiação é refletida especularmente de planos paralelos no cristal, onde cada plano reflete uma parcela da radiação, e os feixes difratados ocorrem quando as reflexões de planos paralelos no cristal interferem construtivamente. A Lei de Bragg ocorre somente para comprimentos de onda onde $\lambda \leq 2d$, sendo ela uma consequência da periodicidade da rede cristalina.

Como já discutido anteriormente, a luz que entra através do cristal é parcialmente refletida pelas inúmeras interfaces internas devido à periodicidade do mesmo. O complexo mecanismo de viagem dos feixes, reforçando ou cancelando uns aos outros, depende do comprimento de onda da luz, da direção de viagem através do cristal, do índice de refração dos materiais que compõem o cristal e do arranjo cristalino existente.

Apesar da dispersão da luz em estruturas periódicas já ser estudada há mais de 120 anos e tendo como marco o artigo precursor de Lord Rayleigh (*On the Maintenance of Vibrations by Forces of Double Frequency, and on the Propagation of Waves Through a Medium Endowed with a Periodic Structure*) publicado em 1887 na *Philosophical Magazine* [59], sobre multi-camadas dielétricas periódicas em uma dimensão (1D), o termo cristal fotônico foi utilizado pela primeira vez somente em 1987, após a publicação de dois artigos por Eli Yablonovitch [60] e Sajeev John [61], ambos responsáveis pela grande dimensão, em termos de importância, que essas estruturas passaram a ter.

Após as publicações de Eli Yablonovitch e Sajeev John em 1987 houve um crescimento exponencial no número de publicações sobre cristais fotônicos, sendo que em 1991 Yablonovitch apresentou o primeiro cristal fotônico tridimensional (3D) para microondas [62]. Cinco anos mais tarde, Thomas Krauss abre uma nova possibilidade nessa área ao produzir o primeiro cristal fotônico bidimensional (2D) para comprimentos de onda da luz visível [63], abrindo uma vasta gama de possibilidades na fabricação de cristais fotônicos em materiais semicondutores.

2.7. Esferas de Sílica

Com a descoberta de inúmeros fenômenos relacionados a estruturas periódicas com dimensões da ordem de poucos micrômetros ou mesmo de escala nanométrica, a busca de estruturas dessa natureza tornou-se bastante almejada, fato que levou ao desenvolvimento de várias técnicas para a fabricação das mesmas.

Uma delas trata-se da litografia de nanoesferas [1-4] e conta com a fabricação de cristais coloidais através de soluções contendo esferas submicrométricas e monodispersas de poliestireno (PS), polimetilmetacrilato (PMMA) ou sílica (SiO_2). Com tal perspectiva torna-se muito relevante o domínio do processo de produção dessas esferas submicrométricas, sejam elas de PS, PMMA ou sílica.

O crescimento controlado de esferas submicrométricas de sílica monodispersas foi pela primeira vez estabelecido, em termos de proporção de reagentes, morfologia, dispersão entre outros, na publicação de Stöber, Fink e Bohn, no ano de 1968 [13]. Nesse trabalho eles propunham o crescimento controlado de esferas de sílica monodispersas a partir da hidrólise de silicatos alquila e subsequente condensação de ácido silícico em soluções alcoólicas, sendo que a amônia era utilizada como catalisador morfológico.

Colóides formados de partículas monodispersas feitas de polímeros ou algum outro material orgânico já haviam sido sintetizados anteriormente. Entretanto, as tentativas de síntese de suspensões de esferas de sílica monodispersas e em escala nanométrica falharam. Em 1956, Kolbe descreveu o mecanismo de formação das esferas de sílica a partir de reações à base de tetraetil silicato em solução alcóolica com água na presença de determinadas bases. Entretanto, tais partículas apresentaram uma configuração aproximadamente elipsoidal.

O método de Stöber, como é conhecido, já foi diversas vezes adaptado desde a publicação do artigo original em 1968, sempre com o intuito de refinar e melhorar ainda mais as possibilidades para a produção de esferas de sílica monodispersas em escala submicrométrica. Em artigo publicado no ano de 1988, Bogush, Tracy e Zukoski [18] estenderam o trabalho de Stöber, Fink e Bohn [13] ao apresentar um extensivo estudo para a preparação das partículas

de sílica monodispersas. Seu método ocorria através da hidrólise de tetraetil ortosilicato (tetraethyl orthosilicate – TEOS, (figura abaixo)) em solução aquosa contendo amônia.

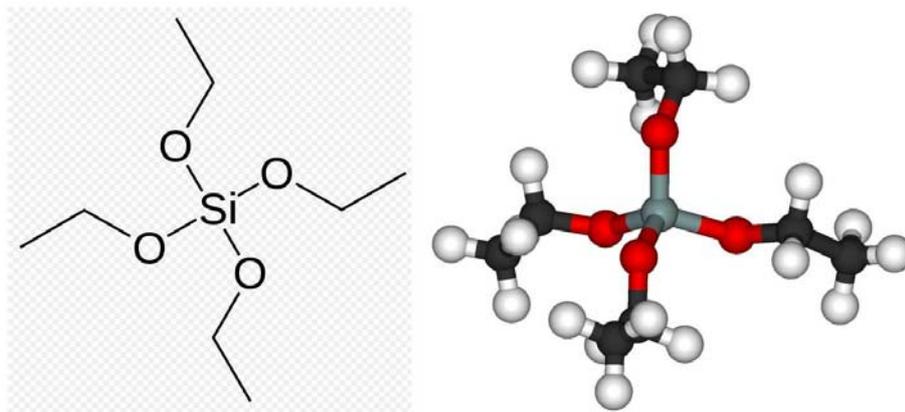
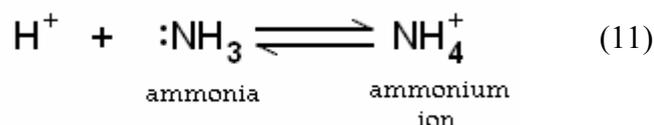


Figura 2.13: Tetraetil ortosilicato – TEOS [64].

A amônia (NH_3) é uma base fraca, que quando dissolvida em água, reage com o íon hidrônio (H^+) resultando no íon amônio (NH_4^+):



Este, por sua vez, é um ácido conjugado forte, que reage com qualquer base para retornar à molécula neutra amônia [65]. Ou seja, a amônia atua como um catalisador do processo de hidrólise [64] do TEOS (Eq. 12).



O procedimento de Bogush *et al.* possibilita aumentar a concentração em massa das esferas de sílica na solução final, além de melhorar a morfologia e dispersão das mesmas [18]. Os autores relacionaram o tempo de síntese com a temperatura, estudaram a porosidade e densidade das esferas e estabeleceram detalhadamente, e de forma mais quantitativa do que era encontrado anteriormente na literatura, as concentrações, proporções e influência de todos os reagentes envolvidos no processo de síntese.

Em suas análises, Bogush *et al.* [18] determinaram a densidade das esferas de sílica com diâmetros que variavam de 80 a 900 nm, obtendo valores que ficavam entre 2,04 e 2,10 g/cm³. Além disso, calcularam também a composição final das partículas sintetizadas obtendo 92,7% de SiO₂, 0,25% de grupos etoxi OC₂H₅ e 5,75% de H₂O. Um aspecto importante e inovador desse trabalho consiste na possibilidade de se obter partículas maiores e com maior fração de massa final na solução sem perder a homogeneidade das esferas. Essa técnica refere-se ao acréscimo gradual de TEOS na solução através de diversos passos enquanto o processo de síntese ainda está ocorrendo: no primeiro passo produz-se a “semente” enquanto que as etapas seguintes teriam a função de efetivamente crescer as esferas de forma homogênea.

Para relacionar o diâmetro final das partículas com o diâmetro das sementes e os volumes de TEOS utilizados inicialmente e nos passos subsequentes, os autores propuseram a seguinte relação:

$$d = d_0(V/V_0)^{1/3} \quad (13)$$

onde d é o diâmetro médio final das esferas, d_0 é o diâmetro médio das esferas semente, V_0 é o volume de TEOS usado para produzir as sementes e V o volume de TEOS adicionado na solução (incluindo V_0).

Analisando outros resultados de seus trabalhos quanto ao diâmetro das esferas, observaram que pequenas partículas crescem mais rapidamente do que partículas grandes, o que leva a sugerir que a reação ocorre de forma exponencial, tornando-se cada vez mais lenta com o decorrer do tempo.

Observaram também que a densidade das partículas é independente de seus diâmetros ou do número de etapas de sua preparação. Estudos cinéticos os levaram a considerar que as partículas crescem principalmente através de um mecanismo de agregação, sendo que essas taxas de crescimento dependem do tamanho das esferas, onde a probabilidade de agregação entre duas partículas do mesmo tamanho diminui à medida que as mesmas crescem, aspectos esses que são previstos pela teoria de estabilidade coloidal.

A solução resultante possui boa estabilidade coloidal, fato que é atribuído ao surgimento de uma substancial interação repulsiva inter-partículas devido a uma concentração de cargas na superfície das esferas. Dessa forma, as forças atrativas de van der Waals presentes exercem pouca influência, o que evita a floculação e resulta numa boa distribuição de partículas na solução.

2.8. Eletrodeposição

O processo de eletrodeposição é um ramo da eletroquímica utilizado para o crescimento de filmes finos metálicos, poliméricos ou cerâmicos sobre algum substrato condutivo e que envolve reações de oxidação e redução de íons. Nas últimas décadas a eletrodeposição tem sido bastante utilizada na indústria de microeletrônica, por se tratar de uma técnica versátil e barata que possibilita a manipulação da estrutura do depósito através da simples alteração dos parâmetros de deposição.

Reações de oxi-redução

Os mecanismos de nucleação e formação do depósito por transferência de carga podem ser analisados através de duas semi-reações eletroquímicas distintas e que ocorrem nas interfaces eletrodo/eletrólito, sendo elas semi-reações de oxidação e redução.

Essas reações ocorrem em um sistema que se denomina sistema eletroquímico e que é formado por eletrodos e soluções eletrolíticas onde se encontram os íons que serão oxidados ou reduzidos no processo de eletrodeposição. O sentido (oxidação ou redução) e velocidade da reação dependerão da diferença de potencial aplicada entre os eletrodos no sistema eletroquímico.

Na semi-reação de oxidação os ânions presentes na solução eletrolítica são oxidados na superfície do ânodo, que é o eletrodo positivo, cedendo elétrons para o mesmo.

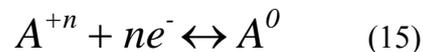
Essa semi-reação pode ser representada da seguinte forma:



onde B^{-n} é o material reduzido e B^0 o material oxidado.

Na semi-reação de redução são os elétrons presentes na superfície do cátodo (eletrodo negativo) que se combinam com os cátions presentes na solução eletrolítica, agregando-os à superfície do substrato.

A semi-reação de redução pode ser expressa da seguinte forma:



onde A^{+n} é o material oxidado e A^0 o material reduzido.

Como visto anteriormente, na interface onde se encontra o substrato condutor ou semicondutor o transporte de cargas ocorrerá através dos elétrons, enquanto que na outra interface, que está na fase líquida e refere-se ao eletrólito, o transporte de cargas ocorrerá por intermédio dos íons presentes na solução eletrolítica.

Características como o sentido e velocidade da reação eletroquímica serão determinados pela diferença de potencial que será estabelecida entre a interface eletrodo/eletrólito. Para poder medir essa diferença de potencial estabelecida deve-se introduzir outro terminal metálico (outro eletrodo) que também ficará imerso na solução eletrolítica, completando dessa forma o conjunto eletroquímico denominado de célula eletroquímica.

3. SEÇÃO EXPERIMENTAL

3.1. Máscara Híbrida

O processo de fabricação das máscaras híbridas ocorre por *spin-coating* de uma solução, constituída de esferas de sílica submicrométricas dispersas em um monômero de acrilato fotossensível, sobre um substrato de silício. O filme resultante é posteriormente polimerizado em um forno de radiação ultravioleta dando origem à máscara híbrida ou compósito polimérico. Obtidas as máscaras híbridas dois caminhos poderão ser escolhidos, dependendo do tipo de estrutura que se queira obter: remoção do polímero via plasma ou forno de alta temperatura, sobrando apenas uma rede ordenada de esferas de sílica, ou então, remoção das esferas de sílica por corrosão química, nesse caso sobrando apenas o molde polimérico microporoso ordenado e periódico.

A seguir serão explicitadas todas as etapas que constituem o procedimento para a produção das máscaras híbridas e subsequentes técnicas que foram utilizadas, desde a síntese das esferas de sílica até a fabricação de duas importantes estruturas: polímero microporoso e rede de esferas de sílica.

3.2. Síntese das Esferas de Sílica

Devido ao alto custo de importação das soluções coloidais de sílica utilizadas no processo de fabricação das máscaras híbridas e a larga utilização das mesmas em nosso laboratório, optou-se por sintetizar as esferas de sílica a fim de minimizar o custo do processo. Além disso, o domínio do processo de síntese dá liberdade para trabalhar com esferas de diversos diâmetros, testar novas rotas de fabricação de cristais coloidais, ou até mesmo incorporar novos materiais (nanopartículas metálicas, pontos quânticos ou moléculas orgânicas luminescentes).

O processo utilizado para sintetizar as esferas de sílica é baseado no método de Stöber: as esferas são produzidas a partir de determinadas concentrações de amônia, água bidestilada deionizada e um silicato como catalisador, em uma solução saturada de etanol com amônia.

O reator onde ocorrerá a síntese, que pode ser de vidro ou plástico, primeiramente deve ser limpo com uma solução de 2% de ácido fluorídrico (HF) em água para remover qualquer impureza ou resíduo de gordura que possa estar presente. Logo após, o mesmo é enxaguado com água deionizada para retirar quaisquer resquícios do ácido.

Os reagentes utilizados possuem alto grau de pureza e são constituídos por álcool etílico absoluto (99,5% P.A.), água bidestilada deionizada, tetraetil ortosilicato (TEOS – 98%) e hidróxido de amônia (NH_3OH – 28% NH_3 , P.A.) como catalisador da reação. Calculadas as concentrações dos reagentes para os diâmetros de esferas desejados, os mesmos são misturados dentro do reator através de um agitador magnético (foram utilizados dois, um da Dist e outro com controle de temperatura da Microquímica MQAMA-301) com velocidade moderada e constante durante o tempo de reação.



Figura 3.1: Foto do agitador magnético utilizado na síntese das esferas de SiO_2 .

O referente processo garante uma boa dispersão para esferas que vão de 200 nm até 900 nm de diâmetro, sendo que o crescimento delas pode ser feito a partir de uma única etapa que pode durar de 3 a 8 horas. Alternativamente, pode-se efetuar um acréscimo gradativo de TEOS e água bidestilada deionizada na solução, em intervalos de 8 horas, aumentando o número de etapas da síntese. Esse processo é indicado quando se deseja sintetizar esferas com diâmetros que se aproximam do limite superior citado

anteriormente, obtendo dessa forma esferas mais homogêneas e uma solução com fração de massa maior.

Logo após o término da reação, a solução resultante é centrifugada diversas vezes para que possam ser retirados quaisquer resíduos resultantes da síntese. Para esse processo utilizou-se uma centrífuga simples (Centribio) sem controle de temperatura e com velocidade angular máxima de 4000 rpm, já que a sílica possui uma densidade ($\approx 2,00 \text{ g/cm}^3$) muito maior que todas as outras substâncias resultantes da reação. Após a centrifugação as esferas são redispersadas em outro solvente, água ou etanol, por exemplo, através de um ultra-som (Unique, modelo Maxiclean USC-700) com a concentração de massa desejada, estando pronta para armazenamento ou utilização no processo de fabricação das máscaras híbridas.



Figura 3.2: Fotos respectivamente do ultra-som e centrífuga utilizados primeiramente no processo de síntese das esferas de sílica e depois para a produção da solução sílica/monômero.

3.3. Solução Sílica/Monômero

Para fazer a solução de sílica e monômero de acrilato que será utilizada no processo de fabricação das máscaras híbridas, as esferas anteriormente sintetizadas e armazenadas deverão ser novamente centrifugadas a fim de que se possa eliminar o solvente original, para em seguida dispersá-las novamente, mas desta vez no monômero de acrilato de trimetilpropano etoxilado (*ethoxylated trimethylolpropane triacrylate* – ETPTA, MW 428, viscosidade 60 cps, SR 454, SARTOMER).

Antes da redispersão das esferas de sílica no monômero, as mesmas devem estar embebidas em etanol e não em água, uma vez que o monômero é hidrofóbico; qualquer resquício de água resulta em pequenos aglomerados e floculações na solução final já que a água não é miscível no monômero.

O procedimento todo é análogo ao já citado na produção das esferas de sílica, entretanto, aqui o novo solvente será o monômero. Após a centrifugação, sempre será deixado algum resíduo de etanol para que no momento de acrescentar o monômero seja mais fácil para misturar e re-dispersar as esferas. Junto à sílica é acrescentada uma quantidade de monômero para que a fração de esferas resultante seja em torno de 50%. Em seguida adiciona-se à mistura 10% (em massa) de fotoiniciador (Darocur 1173, 2-Hydroxy-2-methyl-1-phenyl-propan-1-one).

Para eliminar o etanol residual presente na solução final, o recipiente contendo a solução é deixado destampado dentro de uma capela a fim de que o etanol evapore, restando apenas monômero, fotoiniciador e as esferas de sílica prontas para a utilização na produção das máscaras híbridas. Logo que é adicionado o monômero e o iniciador, a solução resultante possui um aspecto meio esbranquiçado e não muito viscoso, mas à medida que o etanol vai evaporando, ela fica mais viscosa e transparente, fato que é atribuído à semelhança entre os índices de refração do monômero e da sílica.

3.4. Preparação do substrato

Os substratos utilizados no processo de fabricação das amostras foram do tipo *n* (100) com resistência 6 – 9 Ω .cm e dopados com fósforo ou do tipo *p* (100) com resistência 10 – 20 Ω .cm e dopados com boro. O silício adquirido comercialmente vem na forma de lâminas com 10 cm de diâmetro e espessura de 0,05 cm. Para a fabricação de substratos as lâminas de silício originais são clivadas com uma caneta diamantada em quadrados com arestas de 1,5 cm.

Antes da utilização dos substratos, os mesmos são posicionados em um porta-amostra de teflon com capacidade para nove unidades e deixados por quinze minutos em um ultra-som com água destilada deionizada para que sejam removidos quaisquer resquícios de sujeira, como por exemplo, alguma poeira remanescente do momento em que a lâmina de silício foi clivada e dividida em partes menores.

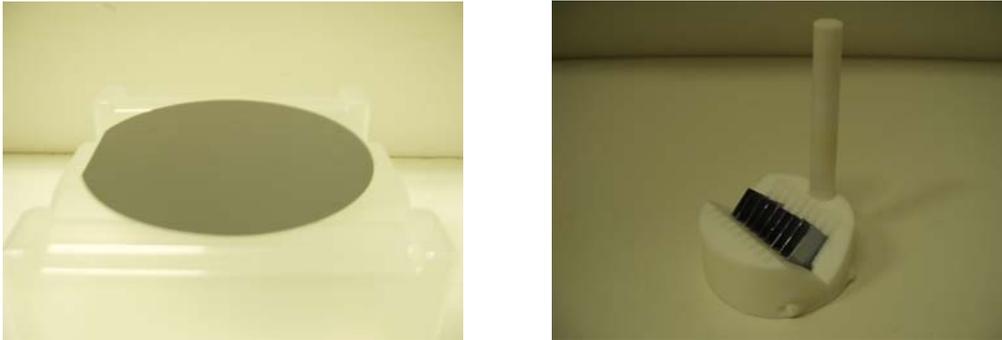


Figura 3.3: À esquerda temos uma lâmina de silício inteira e à direita pequenos pedaços do silício clivado e posicionado em um suporte de teflon.

As lâminas de silício possuem um óxido natural que as tornam um pouco hidrofílicas, entretanto, a solução que será utilizada na fabricação das máscaras híbridas é hidrofóbica. Para melhorar a interação entre a solução e a superfície do substrato, deve-se deixar a superfície do silício hidrofóbica, através de um tratamento químico com ácido fluorídrico (HF), que remove a camada de óxido, deixando as ligações dos átomos de silício da superfície saturadas com hidrogênio. Para isso os substratos, antes de sua utilização, são mergulhados por 20 segundos em uma solução com 2% de HF diluído em água bidestilada deionizada. Em seguida eles são enxaguados com água destilada e secos com gás nitrogênio.

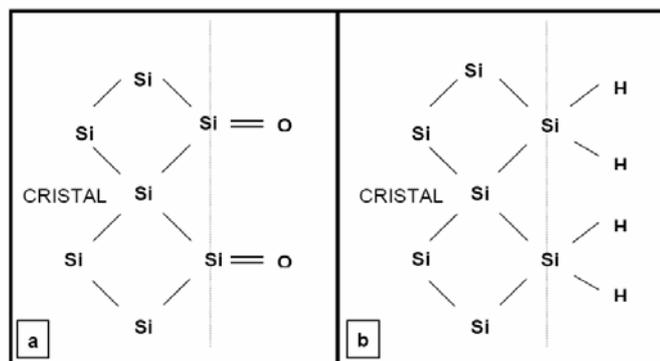


Figura 3.4: Superfície do silício a) oxidada e b) passivada.

3.5. Spin-Coating

Antes da utilização do *spin-coater*, aproximadamente 10 μl da viscosa solução de monômero/sílica é pipetada sobre o substrato de silício e espalhada em toda sua superfície. Ao incidir luz branca sobre o substrato com a solução, observa-se que esta possui uma aparência iridescente, o que indica que está ocorrendo efeito de difração no espectro da luz visível.

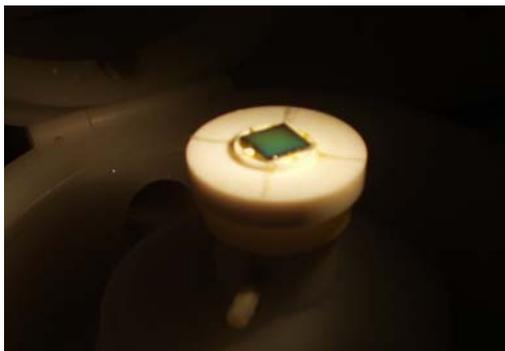


Figura 3.5: Foto da solução sílica/monômero sobre o substrato antes do ordenamento através do *spin-coater*.

Após a solução ser espalhada sobre o substrato, ele é posicionado sobre um *spin-coater* (marca: Laurell, modelo: WS-400B-6NPP/LITE/10K) que, ao ser acionado, promoverá o auto-ordenamento das esferas embebidas pelo monômero. A obtenção de um arranjo ordenado é indicada pelo aparecimento de uma estrela de difração de seis pontas com a incidência de luz branca.

a)



b)

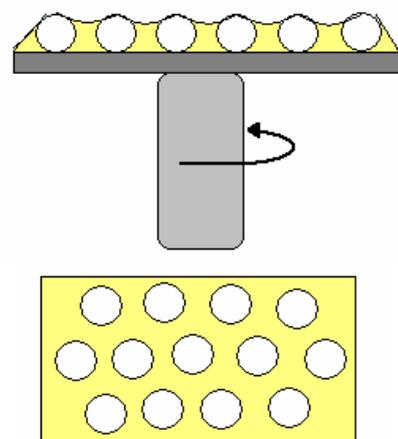


Figura 3.6: a) Foto do *spin-coater*. b) Desenho esquemático da formação do cristal por *spin-coating*.

A espessura final e o grau de ordenamento do compósito dependerão do tempo e velocidade de rotação do *spin-coater*, sendo que a pressão de vapor do solvente não possui maior influência no processo, já que o monômero utilizado é pouco volátil, pois possui uma pressão de vapor muito baixa.

Um protocolo de fabricação típico está exemplificado na Figura 3.7. O auto-ordenamento é realizado entre os tempos t_1 e t_2 . Quando este é atingido, aumenta-se a velocidade a fim de ejetar o material excedente e alcançar a espessura desejada, que é controlada pelo tempo t_4 .

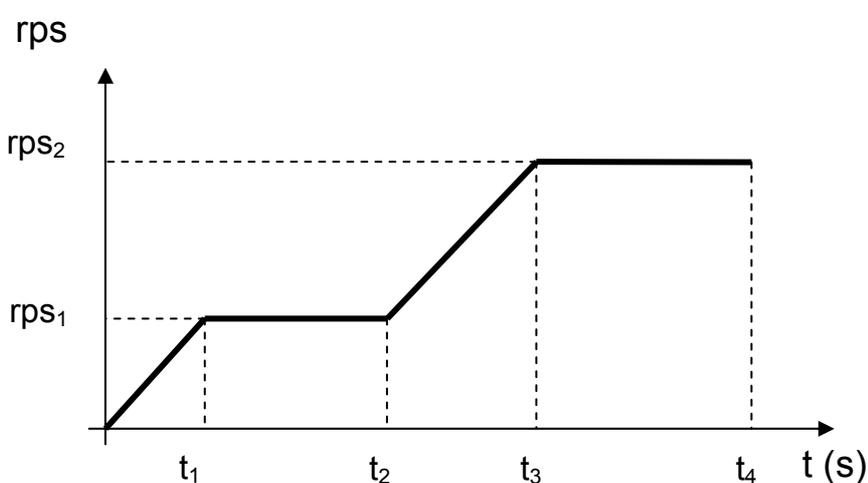


Figura 3.7: Gráfico que exemplifica os parâmetros de formação do cristal. A figura ilustra dois passos do procedimento.

A não-volatilidade do solvente é o grande diferencial desta técnica. O processo de ordenamento pode ser mantido por tempo indeterminado, sem perda de material e sem perda de mobilidade das partículas. Isso não é possível no caso de soluções coloidais aquosas, onde a volatilidade do solvente causa o aumento progressivo da viscosidade da solução, limitando o tempo disponível para ordenamento do cristal por rotação.

Controlando os parâmetros mencionados acima é possível produzir máscaras tridimensionais de forma rápida e reprodutível, de espessura controlada.

3.6. Polimerização

Obtido o ordenamento das esferas de sílica, o monômero onde as esferas encontram-se embebidas deverá ser polimerizado para que se possa enrijecer o filme, e desta forma, manter o ordenamento alcançado anteriormente durante o *spin-coating*.

Essa polimerização ocorrerá através de radiação ultravioleta (fotopolimerização) já que, como citado anteriormente, foi acrescentado ao monômero um iniciador fotossensível que desencadeará a reação de polimerização. A fotopolimerização pode ser obtida de duas formas distintas e sua escolha será feita de acordo com as características do filme que se deseja obter.

Na primeira delas, a amostra é retirada com cuidado do *spin-coater* imediatamente após o processo de auto-ordenamento, e em seguida, evitando incliná-la, transferida para um forno de radiação com lâmpada ultravioleta UV (Philips HP-125R, 125 W), onde será exposta por 1 ou 2 minutos à radiação. Dentro do forno a amostra ficará sobre um suporte a aproximadamente 10 cm de distância da lâmpada enquanto é polimerizada.



Figura 3.8: Foto do forno de radiação ultravioleta construído no laboratório e utilizado para polimerizar a amostra.

Este método funciona bem para filmes de pequena espessura, pois, devido ao pouco material, o processo de desordenamento, que se inicia pelas bordas, é lento e não compromete a qualidade do cristal durante o curto intervalo de tempo em que a amostra é retirada do *spin-coater* e levada ao forno. Para filmes mais espessos, produzidos a partir de rotações mais baixas, o processo de desordenamento é mais pronunciado, já que a solução excedente, que fica retida no substrato, acaba retornando ao centro da amostra.

Com o intuito de diminuir o intervalo de tempo entre o fim do processo de *spin-coating* e a reação de polimerização, resolveu-se adaptar a lâmpada de radiação ultravioleta sobre o *spin-coater* a uma distância de aproximadamente 10 cm. Além de não manipular a amostra antes da polimerização, comprometendo dessa forma o ordenamento, diminui-se o intervalo de tempo para efetivá-la. Isso foi possível devido à utilização de um *spin-coater* com uma janela de quartzo que possibilita a passagem da radiação ultravioleta, onde foi adaptada uma lâmpada UV (G-Light Germicide Lamp, 20W) para desencadear a polimerização. Tal método melhorou a qualidade do filme, entretanto, razoáveis efeitos de borda ainda eram observados.



Figura 3.9: Foto do forno de radiação ultravioleta construído no laboratório e adaptado sobre o *spin-coater*.

No terceiro procedimento testado, polimeriza-se a amostra enquanto a mesma ainda está rotacionando sobre o *spin-coater*.

Primeiramente mantém-se o substrato rotacionando durante tempo suficiente para que as esferas se auto-ordenem e o filme adquira a espessura desejada. Em seguida, a lâmpada de radiação ultravioleta é acionada, garantindo uma polimerização gradativa da amostra e evitando o processo de desordenamento de amostras mais espessas.

3.7. Remoção do Polímero

Uma característica muito importante desse compósito polimérico consiste no fato de que as esferas de sílica e o polímero possuem diferentes propriedades químicas, o que por sua vez permite que se possa remover apenas um dos materiais sem comprometer a integridade do outro, e dessa forma, produzir duas úteis e importantes estruturas.

A remoção do polímero é promovida por um forno a alta temperatura através da degradação – queima – do material polimérico. Após ser polimerizada, a amostra é mantida em um forno (Jung, 0913) a uma temperatura controlada de 900°C durante um tempo que varia de 6 até 24 horas para a total remoção do polímero. Efetuada a queima restarão apenas as esferas de sílica sobre o substrato, pois estas possuem uma temperatura de transição vítrea acima de 1000°C.

Em temperaturas menores o polímero não desaparece totalmente, sendo que o resíduo polimérico adere ao substrato, prejudicando a utilização deste como molde para eletrodeposição.



Figura 3.10: Foto do forno industrial utilizado para a queima do polímero.

3.8. Remoção da Sílica

As esferas de sílica são removidas do polímero por corrosão química. Após a amostra ser polimerizada, a mesma é imersa em um recipiente de plástico contendo 2% de ácido fluorídrico (HF) diluído em água. Em seguida, a amostra é lavada em água destilada e seca com gás nitrogênio. O tempo de imersão na solução de HF varia de acordo com a espessura do filme. Quanto maior a espessura do filme, maior o tempo de imersão. Entretanto, a imersão prolongada favorece a penetração do ácido pelas bordas do filme, acarretando a corrosão do substrato e o descolamento do polímero. Para filmes de três a quatro camadas de esferas, um período de 20 segundos é suficiente para dissolver completamente as esferas de sílica sem danificar o filme. Para finalizar, a amostra é deixada em um forno esterilizador a uma temperatura de aproximadamente 50°C para que qualquer resíduo de água desapareça e reste apenas o polímero sobre o substrato.



Figura 3.11: Forno utilizado para secar a amostra após as esferas de SiO₂ serem removidas.

3.9. Eletrodeposição

Para o processo de eletrodeposição, as máscaras de maior interesse e que foram utilizadas nesse trabalho, referem-se aos moldes poliméricos microporosos remanescentes da remoção das esferas de sílica via corrosão química por HF. A intenção aqui é eletrodepositar cobalto nos interstícios do filme, onde anteriormente encontravam-se as esferas de sílica, crescendo dessa forma uma rede metálica nanoestruturada.

No processo eletroquímico utilizou-se uma célula eletrolítica de três eletrodos conectados a um potenciostato. O substrato de silício recoberto com o filme polimérico poroso atua como eletrodo de trabalho (*Working Electrode - WE*) onde ocorrerá a deposição do metal. Como contra-eletródo (*Counter Electrode - CE*) utilizou-se uma folha de platina, por esta ser inerte no intervalo de potencial utilizado. Como eletrodo de referência (*Reference Electrode - RE*) foi usado um eletrodo de calomelano saturado.

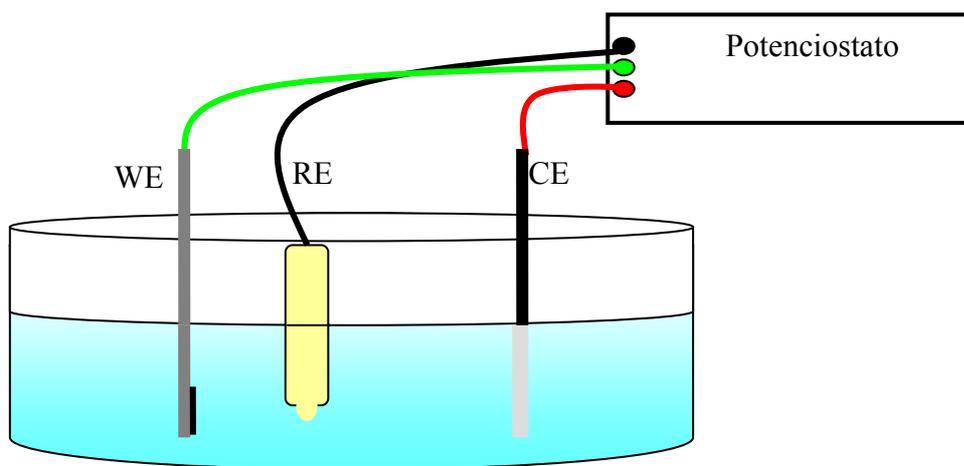


Figura 3.12: Cuba eletrolítica, eletrodo de trabalho (WE), contra eletrodo (CE), eletrodo de referência (RE). Os três eletrodos são ligados a um potenciostato.

4.10. Preparação do Eletrodo de Trabalho

Após a remoção das esferas de sílica da máscara polimérica, a amostra é posicionada como eletrodo de trabalho numa haste metálica (de inox) que propicia o contato elétrico.

Primeiramente é espalhada sobre a haste metálica de 3 cm de largura e 10 cm de comprimento, no local onde o substrato de silício será fixado, uma liga de gálio-índio que tem o papel de eliminar a barreira Schottky que impede o fluxo de elétrons na interface metal semicondutor. O mesmo é feito com a face rugosa do substrato de silício, sendo que a mesma é limpa em 2% de HF diluído em água para que somente depois seja espalhada a liga de gálio-índio.

A liga é composta de 70% de gálio e 30% de índio fazendo com que o contato entre a haste e o silício torne-se ôhmico, estabelecendo dessa forma uma conexão elétrica entre o semicondutor e a célula eletroquímica e garantindo que toda a corrente que flui do eletrodo passe pela superfície do silício.

A seguir é colada uma fita dupla-face sobre a máscara microporosa, previamente recortada em uma área conhecida ($0,2 \text{ cm}^2$), isolando o conjunto e delimitando assim a área em que se deseja eletrodepositar o material.

Outra forma de proceder consiste em primeiramente fixar o compósito polimérico (polímero e sílica) na haste de inox, de forma que a fita dupla-face previamente recortada seja colada sobre o compósito. Somente então a mesma é imersa em HF, promovendo dessa forma a remoção das esferas de sílica somente na área delimitada pela fita. Isso ajuda a impedir que haja infiltração do eletrólito pelas extremidades, evitando que ocorra deposição em locais indesejados do substrato, já que as esferas ali presentes servirão de barreira para a solução.

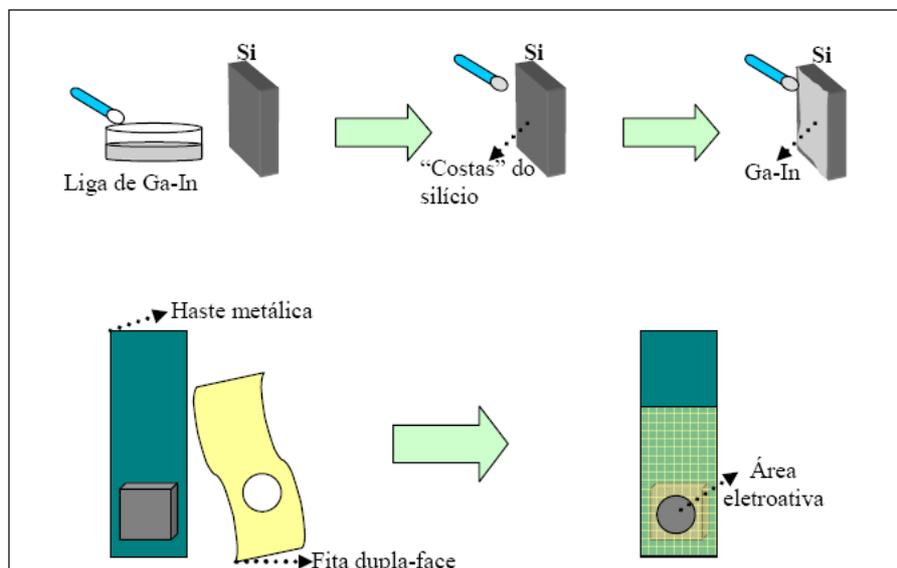


Figura 3.13: Imagem esquemática do procedimento para preparação das amostras.

3.11. Célula Eletrolítica e Eletrólito

A célula eletrolítica utilizada possui basicamente três eletrodos conectados a um potenciostato.

Como contra-eletródo foi utilizado uma folha de platina de 1,5 cm de largura por 3 cm de comprimento presa a uma haste metálica. A escolha da platina ocorreu pelo fato desta ser eletroquimicamente inerte no intervalo de potenciais utilizados nesse trabalho. Pode-se observar que a área do contra-eletródo é muito maior que a área delimitada no eletródo de trabalho (área delimitada pela fita dupla-face sobre a amostra). Dessa forma garante-se que a taxa de oxidação que ocorre no contra-eletródo não seja o fator limitante do processo de deposição.

Ao que precede a utilização da folha de platina como contra-eletródo no processo de deposição, é feita sua limpeza, via química, através de uma solução piranha composta de 50% de água bidestilada deionizada, 25% de ácido clorídrico (HCl) e 25% de ácido nítrico (HNO₃), sendo que, após ficar imersa durante determinado intervalo de tempo nessa solução, a haste é lavada com água destilada para retirarmos os resquícios da solução “piranha” e evitar qualquer tipo de contaminação do eletrólito.

Como eletródo de referência utilizou-se um de calomelano saturado (*Saturated Calomel Electrode - SCE*). Para sua limpeza foi utilizada água destilada deionizada e com o intuito de evitar o ressecamento, o eletródo é guardado em uma solução à base de NaCl quando não está sendo utilizado.

O potenciostato utilizado neste trabalho é o Modelo 363 da *Princeton Applied Research*. Para os processos de voltametria e eletrodeposição a célula eletrolítica é colocada dentro de uma cabine de alumínio fechada e escura, que funciona como uma gaiola de Faraday, além de evitar processos de fotoeletrodeposição.



Figura 3.14: Potenciostato e caixa metálica onde se encontra a célula eletroquímica utilizada nos processos de voltametria e deposição.

O eletrólito utilizado para as deposições e voltametrias foi obtido a partir de 0,30 M de sulfato de cobalto (CoSO_4), 0,005 M de sulfato de cobre (CuSO_4 anidro) e 0,30 M de citrato de sódio ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$) em solução aquosa.

3.12. Voltametria

A voltametria é uma técnica empregada para se obter informações sobre o que está ocorrendo na interface eletrodo/eletrólito. Ela caracteriza as reações de redução e oxidação dos íons metálicos no processo de deposição, fornecendo informações importantes a respeito da nucleação, picos de redução e oxidação.

Essa técnica consiste na varredura do potencial a uma taxa constante com a simultânea aquisição da corrente elétrica, sendo que a curva do potencial em função da corrente é chamada de voltamograma.

Existem duas formas de se realizar uma voltametria. Na voltametria linear parte-se de um potencial inicial E_1 até um potencial máximo E_2 . Na voltametria cíclica, após atingir o potencial E_2 , inverte-se o sentido da taxa de varredura até atingir um valor mínimo E_3 antes de retornar ao potencial $E_4 = E_1$.

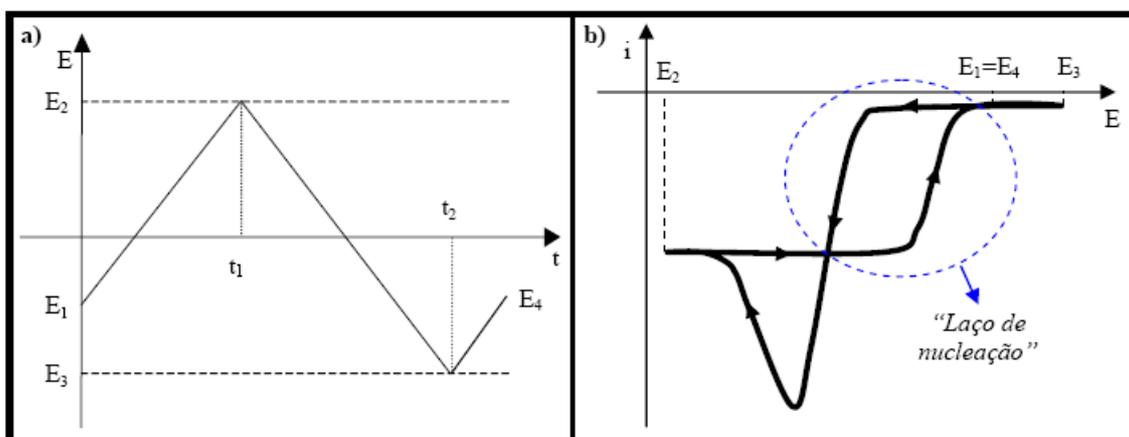


Figura 3.15: a) Gráfico da variação do potencial na voltametria. b) Gráfico de um voltamograma (voltametria cíclica).

3.13. Métodos de Deposição

Os métodos de deposição mais comumente utilizados na técnica de eletrodeposição são o galvanostático, onde a corrente elétrica que passa pelo sistema é mantida constante durante o tempo em que durar a deposição e o potenciostático, em que o potencial é mantido constante durante o tempo de deposição. Este último foi o método utilizado ao longo deste trabalho.

Durante o processo de deposição, registra-se a evolução da corrente (ou do potencial) ao longo do tempo, para o caso de deposição potenciostática (ou galvanostática). Essa curva é chamada transiente de corrente (ou de potencial).

Em ambos os casos a espessura do filme pode ser controlada através do cálculo da carga depositada, que, para o caso da deposição potenciostática, corresponde à integral do transiente de corrente.

Ao se analisar os transientes de corrente no método potenciostático ou transientes de potencial no método galvanostático, pode-se obter informações importantes quanto ao processo de nucleação e crescimento do filme na interface eletrodo/eletrólito.

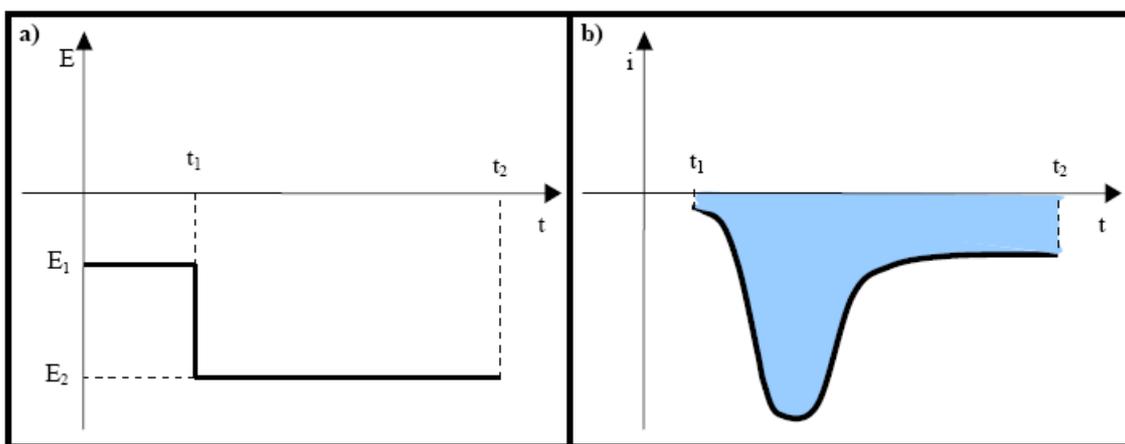


Figura 3.16: a) Comportamento do potencial (deposição potenciostática). b) Transiente de corrente.

3.14. Caracterização das Amostras

Durante todo o desenvolvimento desse trabalho o microscópio eletrônico de varredura (MEV) mostrou-se um instrumento de caracterização absolutamente necessário no que diz respeito ao controle de qualidade, tanto das esferas de sílica sintetizadas (diâmetro e dispersão) quanto das máscaras híbridas (controle do ordenamento e espessura dos filmes).

Um dos microscópios utilizados nesse trabalho é da marca *Philips*, modelo XL 30, pertencente à Engenharia Mecânica da UFSC (Laboratório de Caracterização Microestrutural - LCM) e o outro pertence ao Laboratório Central de Microscopia Eletrônica da UFSC (JEOL, modelo JSM-6390LV).

Na microscopia eletrônica de varredura (*Scanning Electron Microscope – SEM*) um feixe de elétrons primários incide sobre a região da amostra que se deseja analisar. A interação desse feixe com a superfície da amostra faz com que sejam observados vários tipos de radiações como elétrons secundários, elétrons retroespalhados, elétrons Auger e fótons, entre outras. Analisando essas radiações pode-se obter várias informações importantes referentes à topologia da amostra e composição dos materiais.

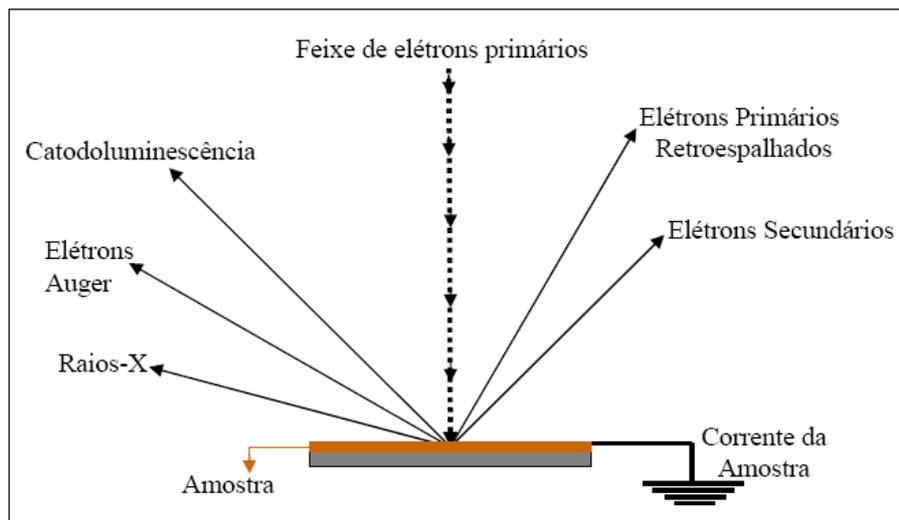


Figura 3.17: Representação das radiações emitidas após o feixe de elétrons primários incidir sobre a amostra.

Os sinais de maior interesse referem-se aos elétrons secundários e aos elétrons primários retroespalhados, sendo que os primeiros são responsáveis pelas imagens topográficas e de alta resolução da amostra e os últimos pelas imagens das variações de composição da amostra.

Para poder caracterizar através do MEV as esferas de sílica sintetizadas no laboratório, primeiramente é preciso prepará-las para tornar possível tal análise. A solução coloidal de sílica é espalhada sobre um substrato de silício posicionado sobre o *spin-coater*. Após ajustar o tempo, aceleração e velocidade de rotação do equipamento, este fará com que a solução se distribua na superfície do substrato de forma que o solvente gradualmente evapore, restando apenas um cristal com as esferas de sílica. Antes de efetivamente analisá-las no microscópio, deve-se evaporar uma pequena camada de ouro sobre as amostras, pois as esferas de sílica nada mais são que óxido de silício, material isolante que se carrega eletricamente quando bombardeado pelo feixe de elétrons do microscópio, o que distorce a imagem adquirida. Para obter boas imagens deve-se recobrir a amostra com uma fina camada metálica que deve ficar aterrada.

Para a análise das máscaras híbridas, do polímero microporoso e da rede de sílica o procedimento é semelhante. Para fazer as análises da espessura dos filmes fabricados (número de camadas da amostra), o substrato é clivado ao meio e posicionado sobre o suporte do microscópio na vertical, de modo que ele possa ser analisado de perfil em sua seção reta.

As amostras com as deposições de cobalto efetuadas sobre o substrato de silício, por serem constituídas de material condutor, não necessitariam, a princípio, de uma película de ouro para serem analisadas no MEV. Entretanto, devido a uma exposição à alta temperatura (momento em que o polímero é degradado no forno a 900°C), o metal acaba oxidando e tem necessidade de ser recoberto por ouro.

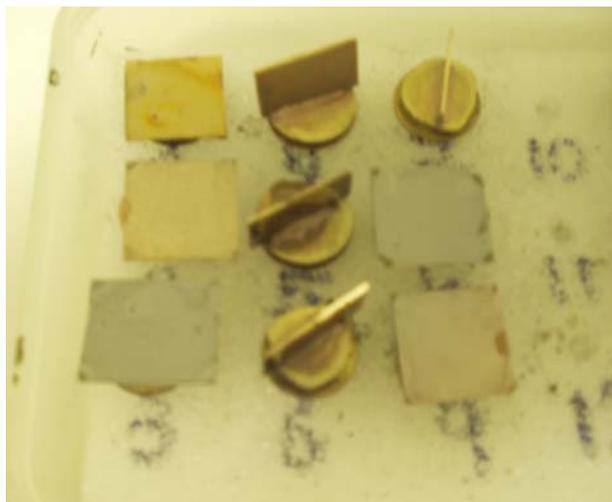


Figura 3.18: Foto dos substratos na vertical (para analisar a espessura do filme) e na horizontal (para analisar sua superfície). Pode-se observar pelo tom dourado que as amostras já foram evaporadas com ouro e estão prontas para serem analisadas no MEV.

3.15. Análise da Dispersão das Esferas

Para estudar a qualidade das esferas de sílica sintetizadas e estabelecer o desvio padrão existente para as diversas soluções coloidais produzidas, foi utilizado um programa (*Image Tool*) com o qual, a partir das imagens obtidas pelo microscópio eletrônico de varredura, é possível medir o diâmetro de cada uma das esferas. À medida que as esferas são medidas, o programa guarda os dados em uma tabela e a cada passo dá o valor do desvio padrão para o total de medidas efetuadas.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Este trabalho pode ser dividido e analisado em função das três etapas que constituem todo o processo de fabricação das estruturas diferenciadas propostas inicialmente. A primeira parte refere-se à síntese das esferas de sílica que serão utilizadas para a produção das máscaras híbridas; a segunda parte trata da fabricação dos compósitos poliméricos, polímeros microporosos e cristais de sílica; e a última traz os resultados obtidos no processo de eletrodeposição.

4.1. Síntese das Esferas de Sílica

Como já citado anteriormente, o processo de síntese foi baseado no trabalho de Bogush, Tracy e Zukoski [18], que consistiu em reagir uma concentração determinada de TEOS com diferentes concentrações de água e amônia em solução de etanol. Embora os detalhes experimentais do trabalho original fossem esparsos, existiu o cuidado, da parte desses autores, de explicitar a preparação de uma solução de etanol saturada com amônia a 3 molar: o gás NH_3 foi extraído pela passagem do hidróxido de amônia através de uma coluna seca, e borbulhado na solução de etanol.

Baseado nesta informação assumiu-se que os constituintes básicos da reação deveriam ser: TEOS, água, amônia e etanol saturado com amônia ($\text{Et}+\text{NH}_3$). Na impossibilidade de trabalhar com amônia pura, adotou-se um procedimento modificado que consistiu em adicionar concentrações determinadas de TEOS e água destilada e deionizada em uma solução previamente preparada de etanol e hidróxido de amônia (29%). A solução de etanol já continha, portanto, uma certa quantidade de amônia e água, cujas concentrações molares ficaram, na maior parte das sínteses, em torno de 1,8 e 4,1 mol/l, respectivamente. A esta solução foram adicionadas concentrações

fixas de TEOS, água e amônia. A concentração final de amônia na solução variou entre 1 e 3 molar.

Na Tabela 4.1 estão relacionadas as concentrações molares finais de cada um dos reagentes, além do tamanho médio de partícula e dispersão obtidos.

síntese	[TEOS] (mol/l)	[NH3] (mol/l)	[H2O] (mol/l)	[H2O]/[TEOS]	Tamanho (nm)	Dispersão (nm)
1	0,10	1,02	3,36	33,6	—	polidispersa
2	0,10	2,09	14,8	148	—	polidispersa
3	0,10	2,99	16,9	169	480	
4	0,17	1,16	5,69	33,4	—	polidispersa
5	0,17	2,09	6,84	40,2	—	polidispersa
6	0,17	2,39	7,53	44,3	—	polidispersa
7	0,17	2,39	8,53	50,2	640	
8*	0,17	4,01	12,3	72,1	350	5,0 %
9	0,17	2,09	14,8	87,3	700	
10	0,20	2,99	7,91	39,5	550	3,2 %
11	0,20	2,99	11,9	59,5	1000	2,2 %
12	0,20	2,61	16,0	80,2	560	
13	0,20	2,66	16,2	80,8	500	5,0 %
14	0,20	3,19	17,4	86,9	590	
15	0,20	2,99	21,9	110	420	3,5 %
16	0,30	2,09	9,84	32,8	550	
17	0,30	2,99	16,9	56,4	650	
18	0,50	2,99	16,9	33,8	—	polidispersa

Tabela 4.1: Concentração total de reagentes e tamanhos de partícula.

O gráfico da Figura 4.1 mapeia, de modo aproximado, as concentrações de TEOS e água para as quais foram obtidas partículas monodispersas. Observa-se que para baixas concentrações de TEOS e água as partículas desenvolvem uma distribuição polidispersa. O limite de altas concentrações de TEOS não foi investigado em maiores detalhes, mas já se tem uma indicação de um limite superior de TEOS em torno de 0,5 molar.

Vale ressaltar que a concentração de amônia variou entre uma síntese e outra, não sendo possível, portanto, estabelecer uma relação clara, definida, entre as concentrações iniciais dos reagentes e o tamanho final das partículas.

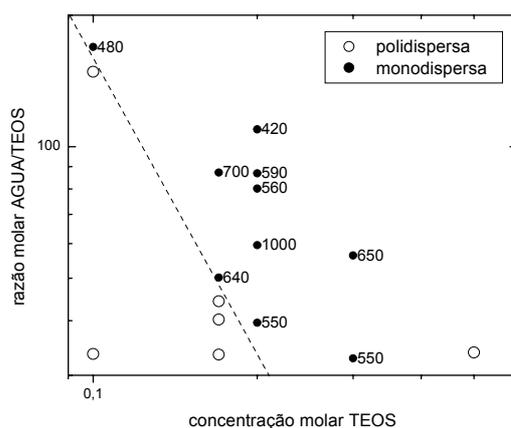


Figura 4.1: Mapeamento das concentrações de TEOS e água que resultam em soluções coloidais monodispersas. O valor ao lado de cada ponto refere-se ao diâmetro médio de partícula obtido. A linha tracejada demarca a região de concentrações que dá origem a soluções de alta dispersão de tamanhos ou bimodais.

Com o objetivo de comparar esses resultados com o trabalho original de Bogush *et al.* [18] selecionou-se o conjunto de dados em que a concentração de amônia se manteve aproximadamente constante (~ 3 molar), para uma concentração fixa de TEOS de 0,2 molar, enquanto variou-se a concentração de água. Os resultados, representados por símbolos sólidos, são mostrados na Figura 4.2.

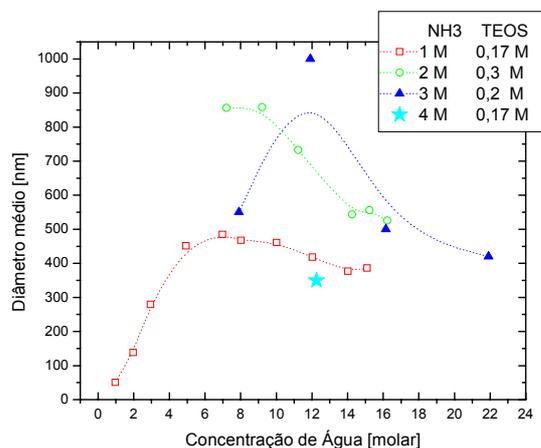


Figura 4.2: Diâmetro médio de partículas em função da concentração molar de água utilizada na síntese. Pontos vazados referem-se a dados retirados da literatura [18]. Pontos sólidos referem-se a dados obtidos neste trabalho, usando uma concentração de 3 molar de NH_3 e 0,2 molar de TEOS. A estrela refere-se a uma síntese realizada com excesso de amônia.

Bogush e seus colaboradores observaram que, tanto para 0,17 como para 0,3 molar de TEOS, o tamanho máximo de partícula é obtido para concentrações de água em torno de 7 a 8 molar (símbolos vazados).

Observaram também que o tamanho de partícula aumenta com a concentração de TEOS, atingindo um máximo de 800 nm para todas as concentrações de TEOS investigadas.

Os dados do presente trabalho revelam a mesma tendência de máximo, embora este esteja deslocado para concentrações de água em torno de 12 molar. Por outro lado, atingiu-se, em um único passo, esferas de 1 micron, mantendo condições semelhantes de temperatura e concentração mais baixa de TEOS.

Este resultado surpreendente talvez se explique pela cinética da reação que certamente é distinta em cada um dos casos. No mesmo gráfico é mostrado o resultado obtido na *Síntese 8*, com concentrações de água e TEOS semelhantes à da *Síntese 11* (que resultou nas partículas de 1 micron), mas com excesso de amônia. Neste caso foram obtidas partículas de 350 nm, o menor diâmetro alcançado nos experimentos desse trabalho.

Em um trabalho de 2002, Park *et al.* [66] demonstraram que, para uma determinada concentração de reagentes, uma cinética mais lenta, propiciada por uma mistura controlada de reagentes, dá origem a partículas de maior tamanho. Já no presente trabalho, o excesso do catalisador amônia, na *Síntese 8*, propicia provavelmente, uma maior velocidade de reação, e com isso, as partículas ficam menores.

Em conclusão, o processo de síntese das esferas de sílica foi dominado, com a obtenção de partículas monodispersas e de diversos diâmetros. O intervalo de tamanhos obtido para as esferas sem que as mesmas percam a boa dispersão e homogeneidade está entre os limites de 350 e 1000 nm de diâmetro, sendo que não foram obtidas soluções de boa qualidade para diâmetros menores ou maiores que os citados acima.

As imagens das Figuras 4.3, 4.4 e 4.5 ilustram a boa qualidade (dispersão e morfologia) de algumas das sínteses realizadas neste trabalho.

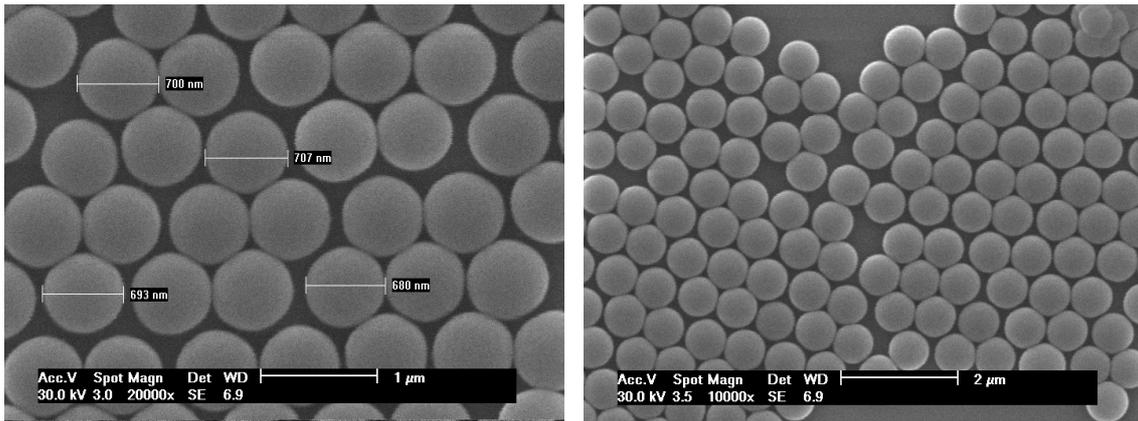


Figura 4.3: *Síntese 9.* Partículas de sílica com aproximadamente 700 nm de diâmetro e ótima dispersão (todas com o mesmo diâmetro). Trata-se da mesma síntese, onde à esquerda observa-se uma imagem de MEV com maior magnitude e à direita menor magnitude.

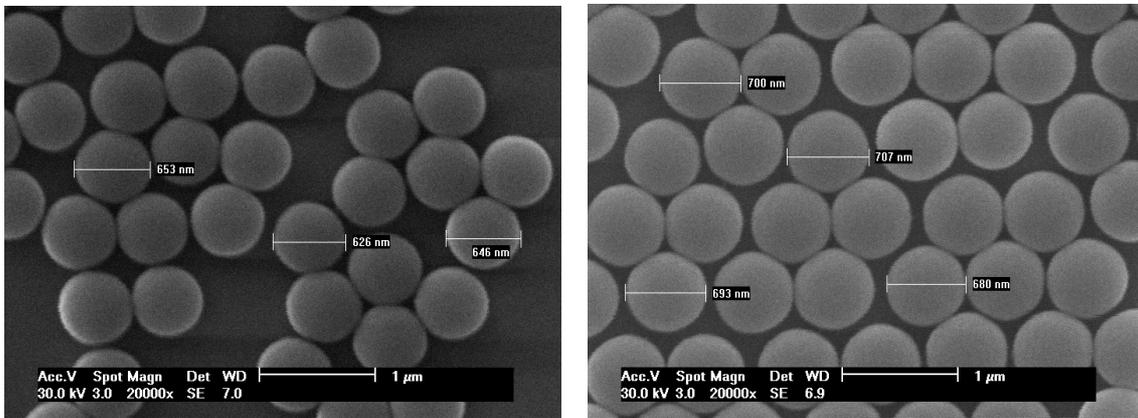


Figura 4.4: *Síntese 7.* A síntese referente às imagens acima foi realizada com as concentrações discriminadas abaixo.
TEOS: 0,17 M; NH_3 : 2,39 M e H_2O : 8,53 M.

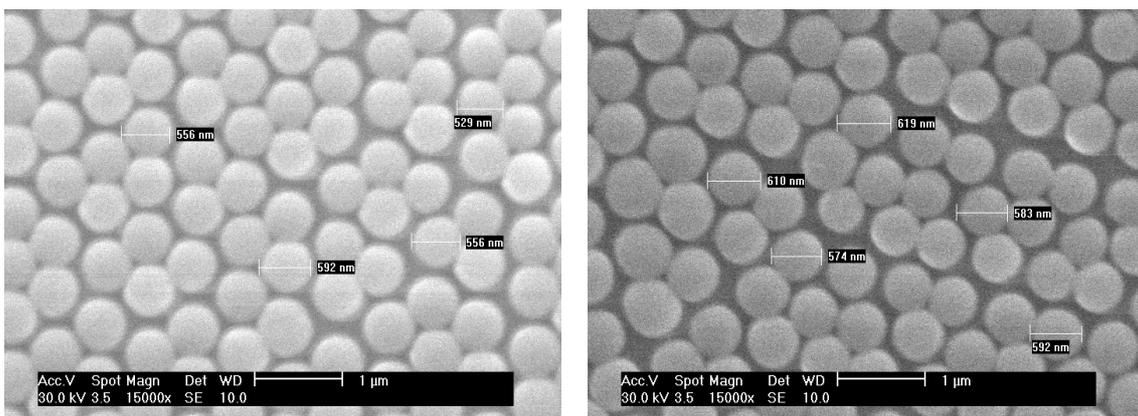


Figura 4.5: *Síntese 17.* As concentrações nesse caso são de TEOS: 0,3M; NH_3 : 2,99 M e H_2O : 16,9 M.

Comparando as esferas de sílica produzidas no laboratório com esferas obtidas comercialmente, observa-se que elas possuem ótima qualidade (Figura 4.6).

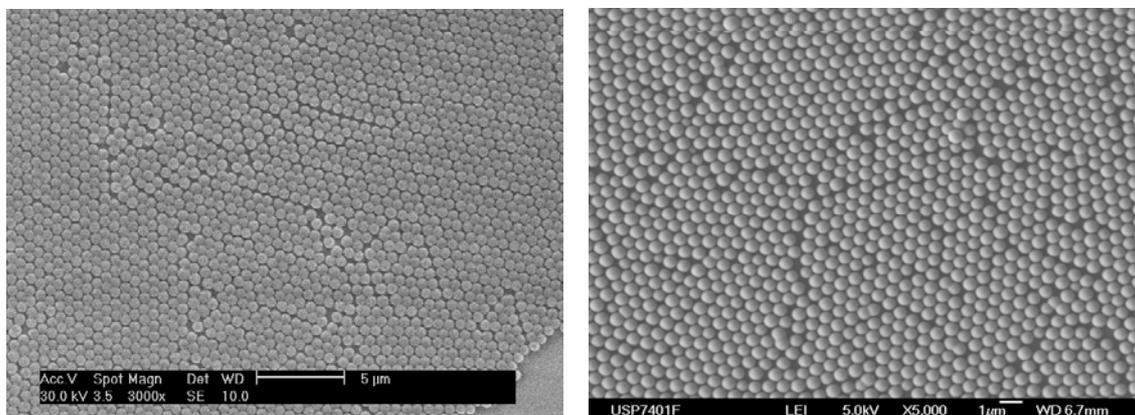


Figura 4.6: Imagens que ilustram a qualidade das esferas sintetizadas no laboratório (foto à esquerda) e aquelas adquiridas comercialmente (foto à direita).

Na próxima página serão mostradas, as micrografias e a distribuição de tamanhos das sínteses realizadas com ~ 3 molar de amônia e 0,2 molar de TEOS (Figuras 4.7 a 4.10).

Na página seguinte, os resultados para a *Síntese 8** (Figuras 4.11 e 4.12).

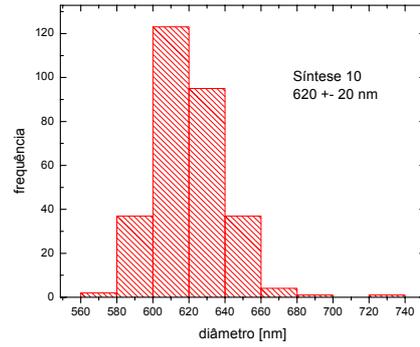
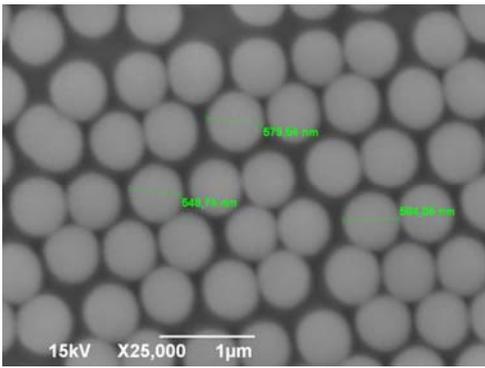


Figura 4.7: Síntese 10. Micrografia e histograma.

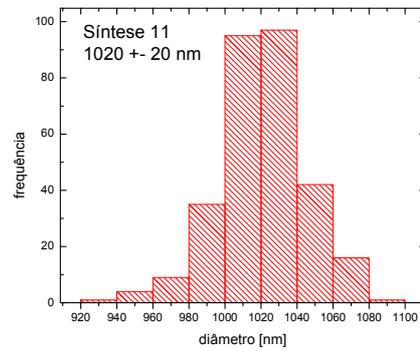
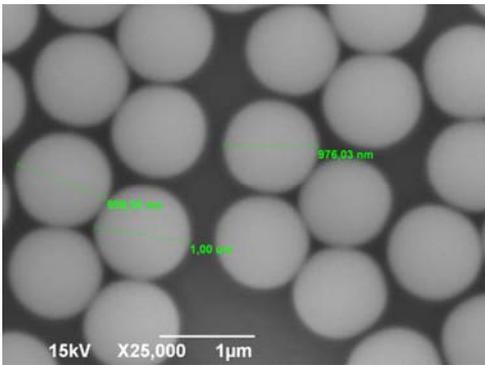


Figura 4.8: Síntese 11. Micrografia e histograma.

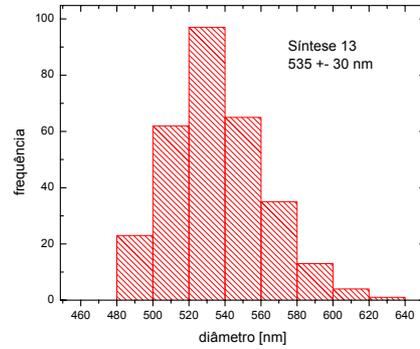
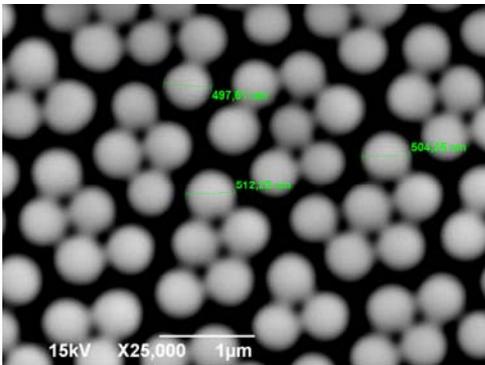


Figura 4.9: Síntese 13. Micrografia e histograma.

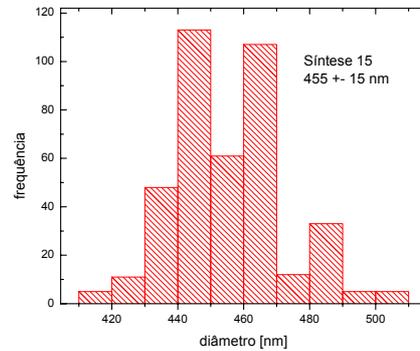
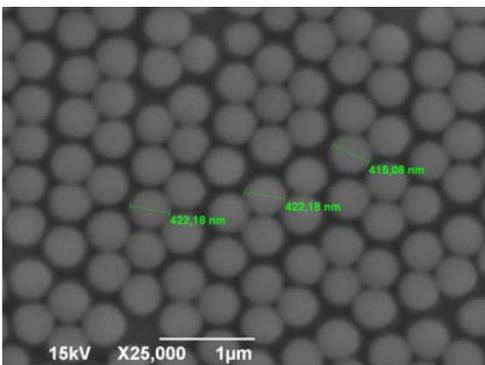


Figura 4.10: Síntese 15. Micrografia e histograma.

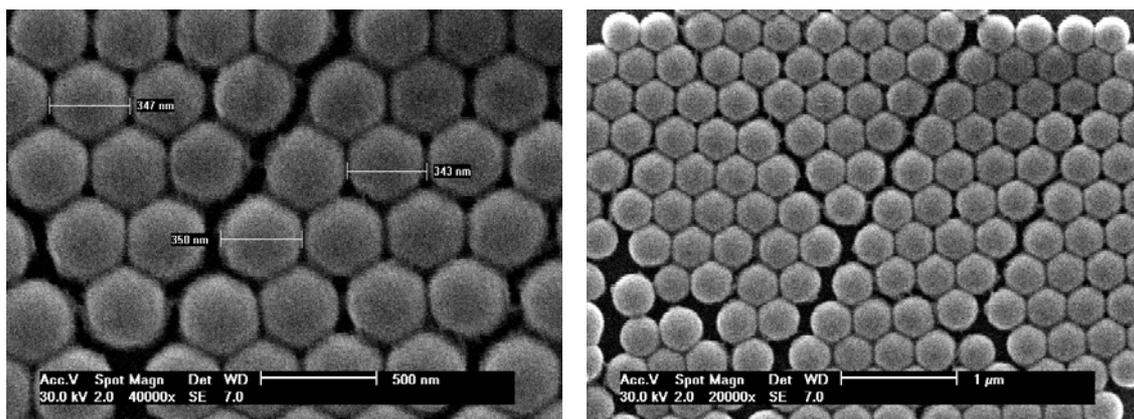


Figura 4.11: *Síntese 8**. Partículas de sílica com diâmetro de aproximadamente 350 nm produzidas a partir de uma solução com concentração de reagentes distinta daquela mostrada acima. Observa-se uma ótima dispersão.

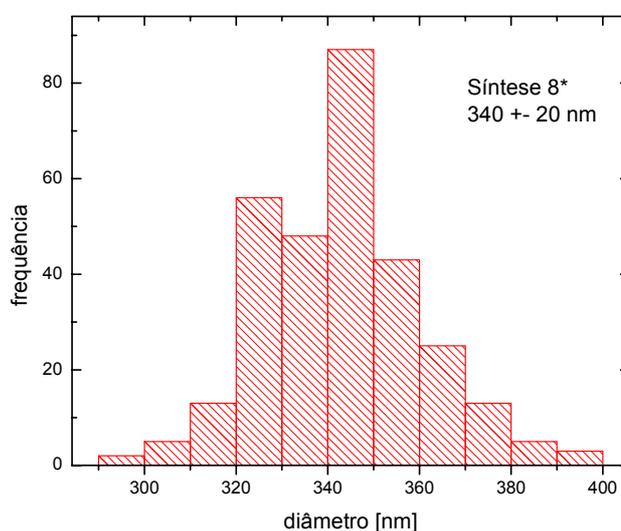


Figura 4.12: Histograma que representa a distribuição de tamanhos das esferas.

Como já foi discutido nos capítulos anteriores, o processo de síntese pode ocorrer em uma única etapa ou múltiplas etapas, dependendo do interesse que se tenha quanto à concentração de massa das partículas na solução e dos diâmetros que se deseja obter.

No crescimento em múltiplas etapas, cresce-se primeiramente uma “semente”, para que a partir daí seja gradativamente acrescentada à solução mais H₂O e TEOS, obtendo dessa forma um acréscimo de massa no produto final e esferas com diâmetros maiores.

As imagens abaixo (Figura 4.13) mostram uma síntese em três passos, onde os reagentes foram acrescentados a cada 4 horas (Figura 4.14).

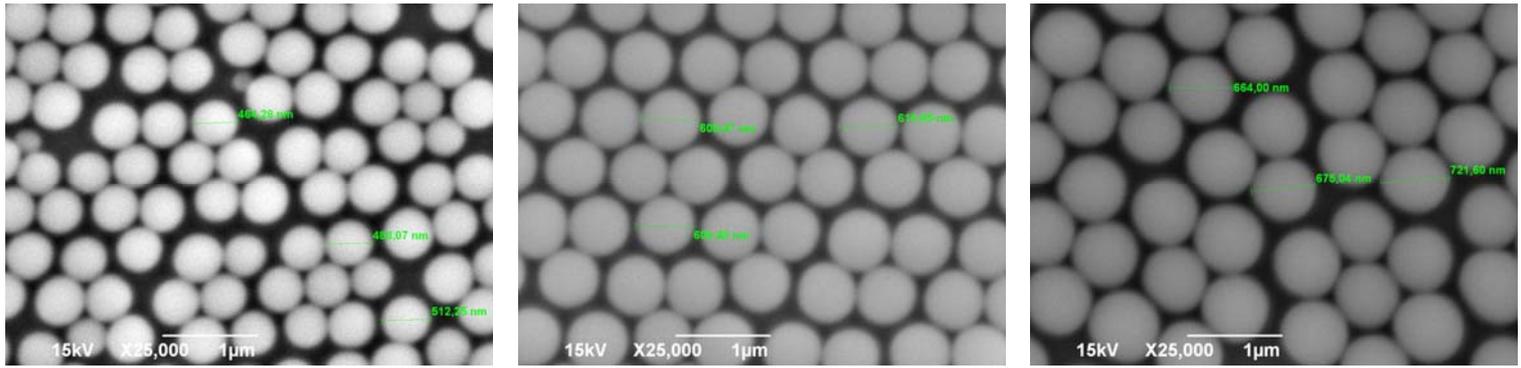


Figura 4.13: Síntese 3 (a), (b) e (c), respectivamente.

Síntese realizada em três passos onde primeiramente foi crescida uma semente (imagem à esquerda) a partir de 0,1 M de TEOS, 16,9 M de água e 2,99 M de NH_3 , com o acréscimo sucessivo de mais TEOS e água (proporção 1:2) em intervalos de 4 horas (imagens do meio e à direita).

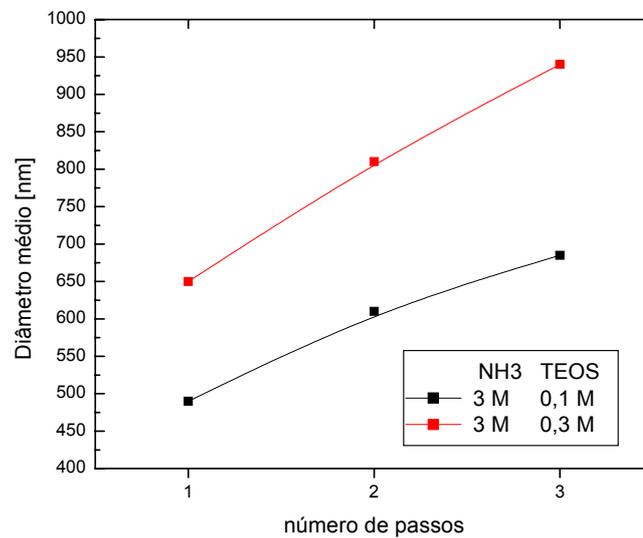


Figura 4.14: Crescimento das esferas em múltiplas etapas. Sínteses 3 (preta) e 17 (vermelha)

As concentrações utilizadas nos sucessivos passos após a produção da “semente” referem-se a uma fração molar de 1:2 de TEOS e H_2O , respectivamente, sendo utilizada a mesma concentração de TEOS do primeiro passo. Nesse caso o tempo de reação nos sucessivos passos também pode variar de 3 a 8 horas dependendo das concentrações utilizadas, assim como já discutido anteriormente para o caso de um único passo.

Aumentando ou diminuindo muito a concentração de NH_3 ou TEOS na solução perde-se a monodispersão das partículas. Dessa forma tem-se como resultado da síntese uma solução coloidal de baixa qualidade com esferas aglomeradas e de diversos diâmetros, como ilustram as imagens das Figuras 4.15 e 4.16.

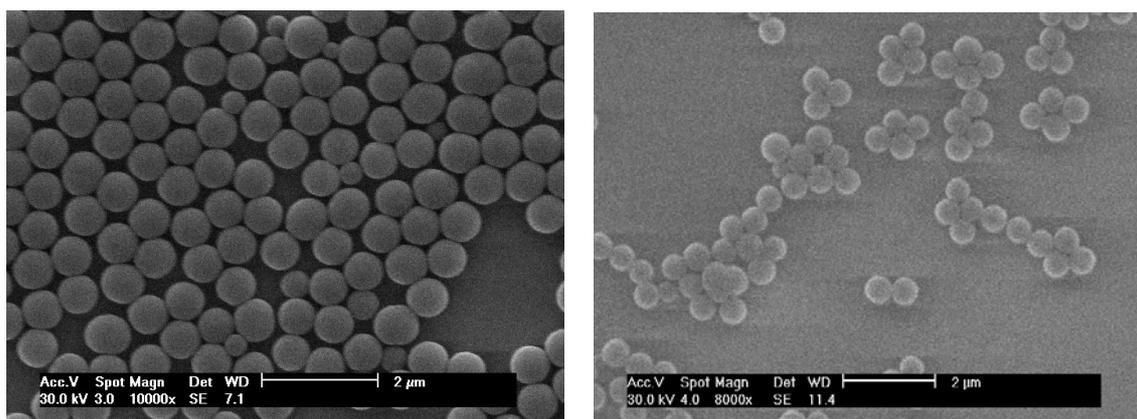


Figura 4.15: *Síntese 4* (à esquerda) e *Síntese 2* (direita): Partículas de sílica produzidas a partir da extrapolação dos limites de concentração dos reagentes. Observa-se uma grande dispersão e esferas aglomeradas, em ambas as fotos.

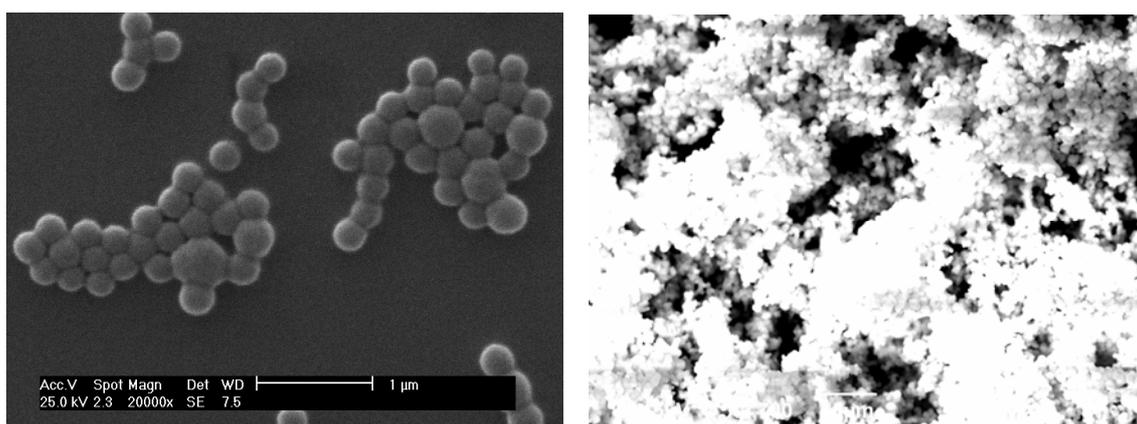


Figura 4.16: *Síntese 1* (à esquerda) e *Síntese 18* (à direita): Na síntese à esquerda, realizada com baixa concentração de TEOS e água (TEOS: 0,1 M; H_2O : 3,3 M), observa-se esferas que aparentemente se agregaram durante o processo de síntese, criando diversos aglomerados. Na imagem à direita utilizou-se uma concentração muito alta de TEOS (em torno de 0,5 M), ocasionando também um imenso aglomerado de esferas.

4.2. Máscara Híbrida, Polímero Microporoso e Cristal de Sílica

Máscaras híbridas tridimensionais de nanoesferas de sílica embebidas em matriz polimérica foram obtidas em grandes áreas e com um alto grau de ordenamento.

Logo que se espalha a solução sobre o substrato observa-se um aspecto iridescente (Fig. 4.17) que gradativamente, a partir do início do processo de *spin-coating*, é substituído pela estrela de seis pontas que ocorre devido ao auto-ordenamento das esferas envolvidas pelo monômero no substrato em um arranjo hexagonal não-compacto (*ncp*) (Figuras 4.18 e 4.19).



Figura 4.17: Substrato de silício com a solução sílica/monômero uniformemente espalhada por sua superfície. Pode-se observar que a solução antes do auto-ordenamento possui um aspecto iridescente.

As imagens da Figura 4.18 se referem a um substrato em rotação sobre o *spin-coater*, sendo que a estrela que é observada permanece estacionária durante todo o processo de *spin-coating*, após o auto-ordenamento.



Figura 4.18: Amostras em rotação sobre o *spin-coater*. Após o auto-ordenamento e aparição da estrela a mesma permanece estacionária durante o processo.

As imagens da Figura 4.19 mostram um filme após o processo de *spin-coating* e já polimerizado, com as esferas de sílica envolvidas por um polímero e refletindo na luz visível, onde as cores refletidas dependem do ângulo de incidência da luz.



Figura 4.19: Máscara híbrida já fotopolimerizada. Observa-se a formação de uma estrela de seis pontas devido a um ordenamento hexagonal não-compacto (ncp) das esferas.

Ao incidir sobre o filme um feixe de luz branca, observa-se que o filme apresenta um padrão de estrela de seis pontas, sendo que as pontas adjacentes formam exatos ângulos de 60° que permanecem estacionários enquanto a amostra é girada no plano. Tal aspecto sugere que há na totalidade da superfície do substrato um ordenamento hexagonal.

Ao analisar a estrutura das mesmas amostras por microscopia eletrônica de varredura (MEV) observa-se que realmente existe um ordenamento hexagonal não-compacto de longo alcance, onde a distância entre o centro de uma esfera e outra possui um valor aproximado de $1.41D$ ou $\sqrt{2}D$, sendo D o diâmetro das esferas utilizadas para a fabricação do filme (Figuras 4.20 e 4.21).

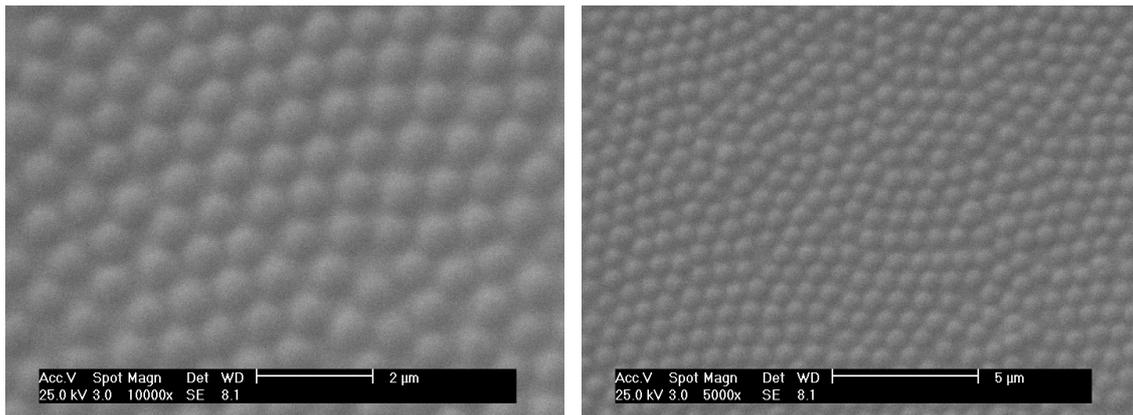


Figura 4.20: As imagens de MEV acima ilustram bem o ordenamento das esferas e a distância de aproximadamente $1,41 D$ de centro a centro.

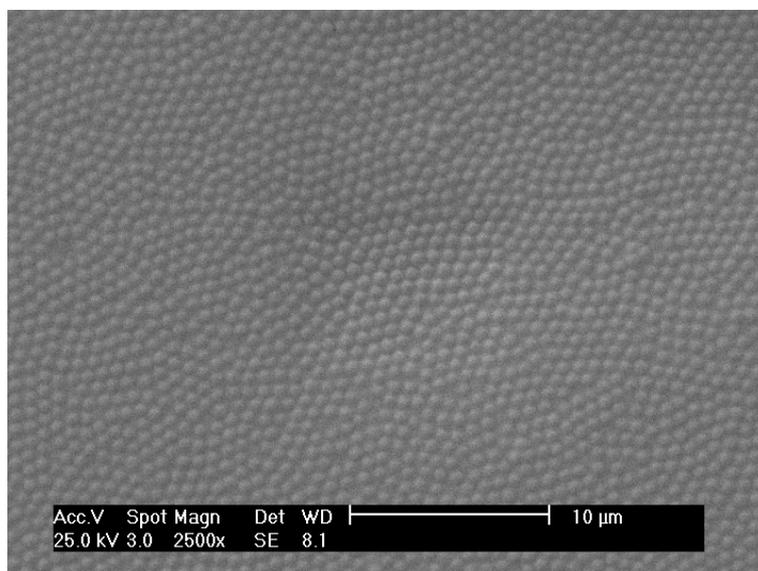


Figura 4.21: Imagens de MEV do composto polimérico. Observa-se que a estrutura possui um ordenamento hexagonal de longo alcance.

A qualidade e espessura do filme variam, como já citado anteriormente, de acordo com os parâmetros de velocidade angular e tempo de rotação do *spin-coater*.

Foram obtidas amostras de algumas poucas monocamadas até dezenas de monocamadas com alto grau de ordenamento e completa polimerização do monômero para diversas espessuras do filme, como mostram as imagens a seguir.

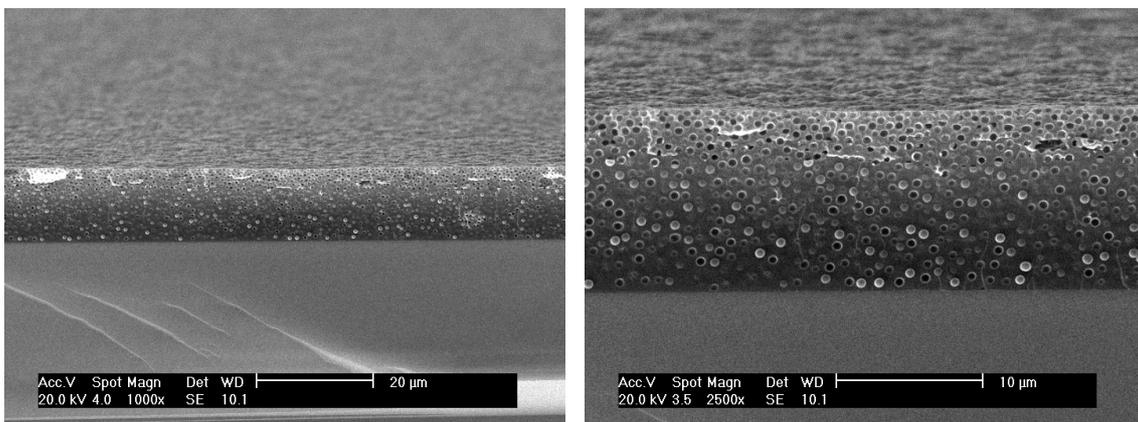


Figura 4.22: Filmes microporosos com inúmeras monocamadas, produzidos a partir de uma menor velocidade de rotação do *spinner*.

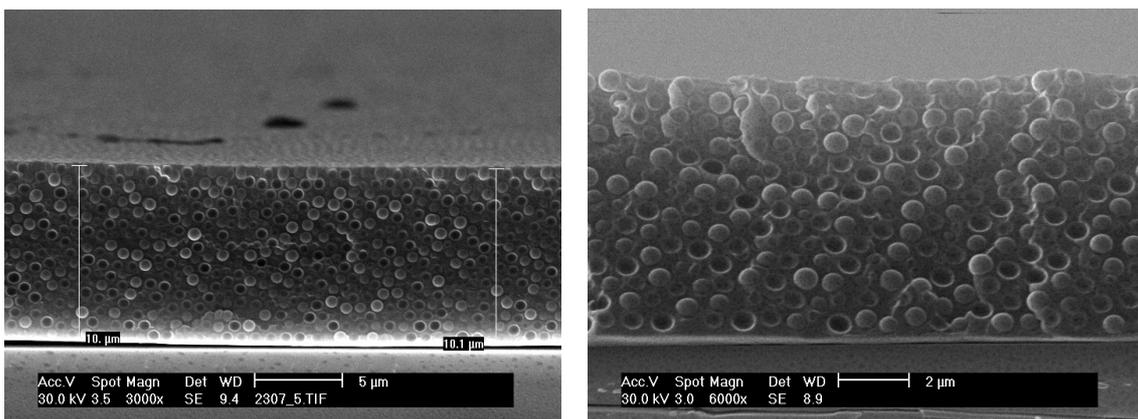


Figura 4.23: Imagens de MEV de uma amostra clivada para análise da espessura do filme.

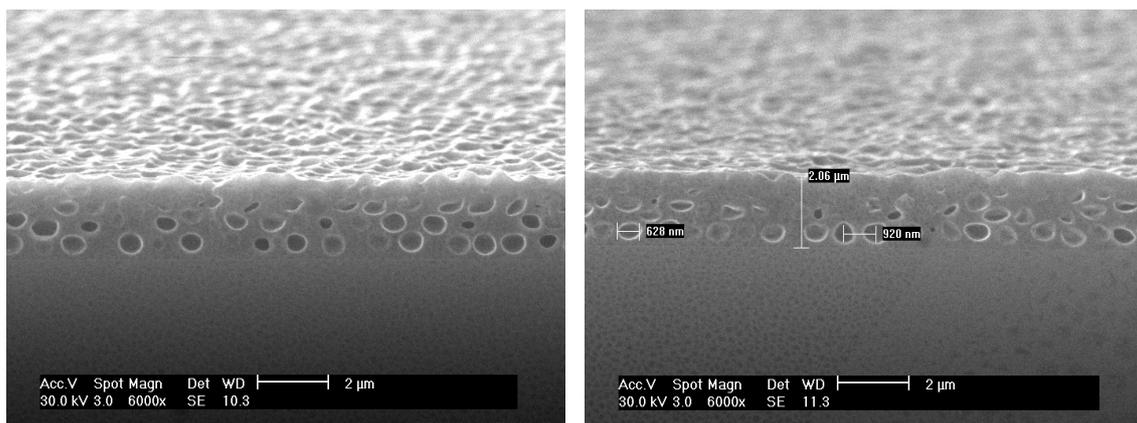


Figura 4.24: Filmes microporosos com três monocamadas produzidas a partir de uma maior velocidade de rotação.

Quanto menor a espessura do filme maior é a dificuldade de se obter amostras de qualidade e com ordenamento de longo alcance. Para altas velocidades e pequenas espessuras a área do filme ordenada fica restrita ao centro da amostra, bem menor que no caso das amostras com dezenas de monocamadas onde são utilizadas velocidades mais baixas e o ordenamento é encontrado em quase toda a superfície do filme. As imagens a seguir ilustram filmes menos espessos produzidos a partir de velocidades maiores.

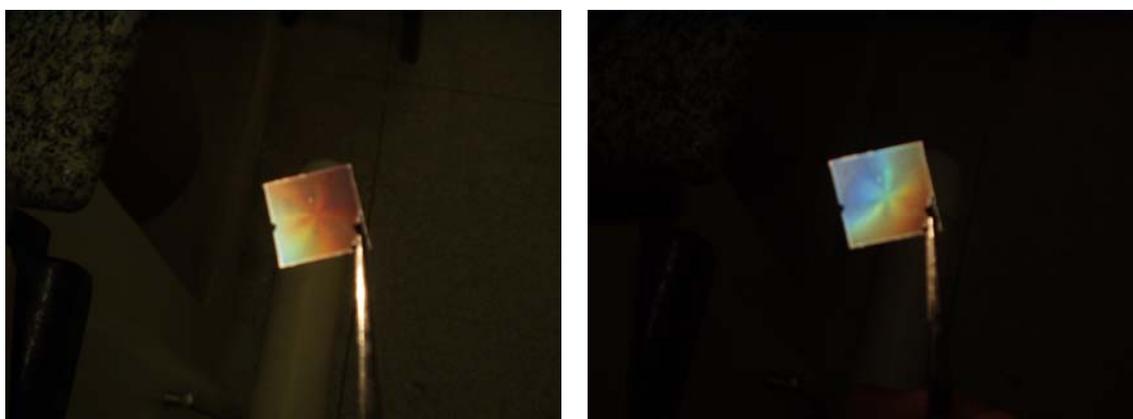


Figura 4.25: Esses filmes são produzidos a partir de velocidades de rotação maiores possuindo, portanto, menor espessura. Pode-se observar nas imagens que a estrela começa a ficar menos evidente e restrita ao centro da amostra.

Os parâmetros encontrados para a produção dos filmes variam de acordo com o diâmetro das esferas e concentração das mesmas no monômero, já que a alteração dessas características muda também a densidade e viscosidade da solução resultante, aspectos importantes no processo de auto-ordenamento.

Para a produção dos filmes foram utilizadas soluções contendo esferas de diversos diâmetros que variavam de 350 a 750 nm. A concentração em massa das esferas no monômero para todas as amostras produzidas ficou em torno de 50%.

Os filmes mais espessos são obtidos, independente do diâmetro das esferas, através de alguns poucos passos no processo de *spin-coating*. A amostra primeiramente é deixada rotacionando com uma velocidade relativamente baixa durante determinado intervalo de tempo. Como o monômero não evapora, esse tempo pode ser suficientemente longo para que as esferas alcancem o ordenamento desejado. Em seguida, a amostra é submetida a uma velocidade de rotação mais alta para eliminar o material excedente, definindo a espessura do filme.

Para filmes mais finos etapas adicionais devem ser incluídas no protocolo do *spin-coating*.

Os parâmetros a seguir referem-se a filmes obtidos a partir de esferas de 600 nm com aproximadamente 30 monocamadas de espessura à temperatura ambiente de 20°C. Valores próximos destes podem ser utilizados para esferas de diâmetros diferentes.

Passo	Velocidade (rpm)	Aceleração (rpm/s)	Tempo (min)	Volume (µl)
1	500	2040	3	10
2	2000	2040	1	-

Tabela 4.2: Parâmetros de fabricação de filmes com aproximadamente 30 monocamadas.

A Tabela 4.3 refere-se a um filme com 13 monocamadas de espessura mostrado na imagem anterior (Figura 4.23).

Passo	Velocidade (rpm)	Aceleração (rpm/s)	Tempo (min)	Volume (µl)
1	700	136	3	10
2	1000	136	1	-
3	3000	1360	1	-
4	6000	1360	2	-

Tabela 4.3: Parâmetros de fabricação de filmes com aproximadamente 13 monocamadas.

A Tabela 4.4 relaciona os parâmetros para a produção de um filme com 3 monocamadas de espessura (Figura 4.24).

Passo	Velocidade (rpm)	Aceleração (rpm/s)	Tempo (min)	Volume (μ l)
1	700	136	3	10
2	1000	136	1	-
3	3000	1360	1	-
4	6000	1360	1	-
5	8000	1360	2	-

Tabela 4.4: Parâmetros de fabricação de filmes com aproximadamente 3 monocamadas.

Dois procedimentos para a fotopolimerização foram testados. No primeiro, a amostra era polimerizada imediatamente após o processo de *spin-coating*. Esse procedimento funcionou muito bem para filmes menos espessos e sem excesso de solução. Para filmes mais espessos, o material excedente localizado nas bordas retornava ao centro, desorganizando o cristal. Para estes casos, amostra foi polimerizada durante o processo de *spin-coating*, logo após o ordenamento do cristal.



Figura 4.26: A imagem do lado esquerdo mostra os efeitos de borda existentes na produção de filmes mais espessos onde há excesso de solução. Após o término do processo de *spin-coating* a solução excedente no substrato desorganiza as esferas que haviam atingido o ordenamento. A imagem do lado direito representa uma amostra feita com os mesmos parâmetros, entretanto, polimerizada ainda no *spin-coater*.

Após a completa polimerização das amostras e a obtenção dos nanocompósitos poliméricos, pode-se escolher dois caminhos para a produção de outras duas importantes estruturas: remoção seletiva das esferas de sílica para a obtenção de um polímero microporoso; ou remoção do polímero, resultando em um cristal de sílica.

Para a produção do polímero microporoso, o nanocompósito é imerso em uma solução aquosa com ácido fluorídrico (HF) visando a corrosão seletiva das esferas de sílica. Através de imagens de MEV observa-se que as esferas de sílica, anteriormente envolvidas pelo polímero, foram totalmente corroídas pelo ácido, restando apenas o polímero com poros localizados onde anteriormente encontravam-se as esferas de sílica.

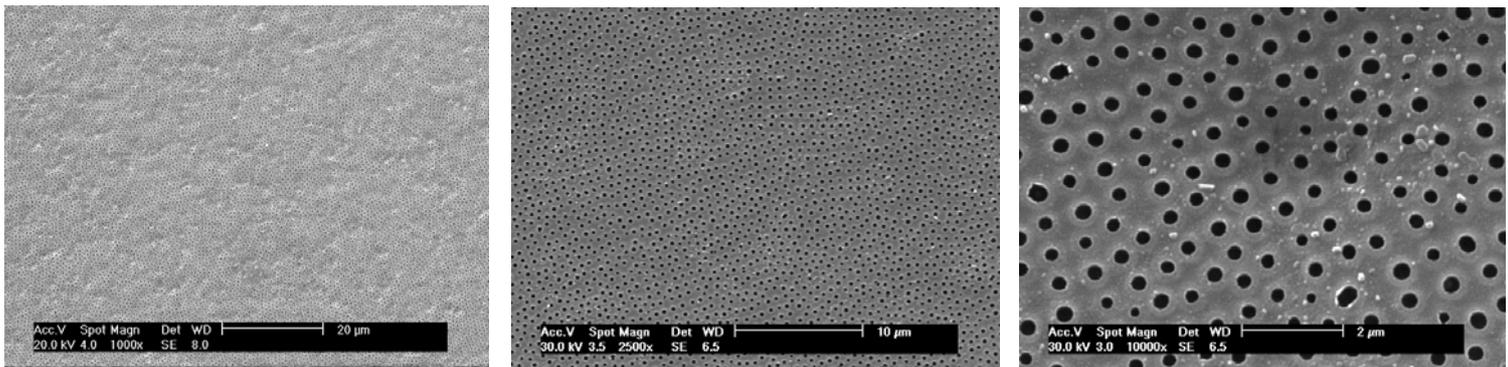


Figura 4.27: Polímeros microporosos com ordenamento de longo alcance. Imagens de MEV com diferentes magnitudes

O mesmo efeito foi observado para as amostras com diversas monocamadas, mostrando que ainda que as esferas não estejam se tocando no plano devido ao arranjo hexagonal não-compacto (ncp), os poros estão conectados entre si entre um plano e outro. Isso possibilita que o HF infiltre pelo filme até o substrato de silício, como pode ser visto nas imagens da seção reta da amostra a seguir.

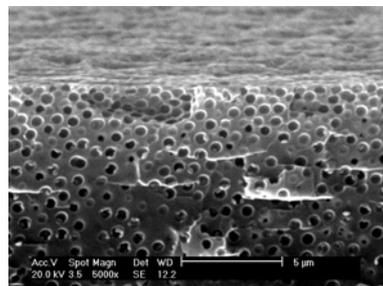


Figura 4.28: Seção reta de um polímero microporoso. Observa-se que o HF infiltrou através do filme pelos poros conectados de um plano para outro corroendo as esferas de sílica.

Pode-se observar nas imagens acima e nas anteriores, onde as amostras estão de perfil, que as esferas de sílica foram removidas com sucesso. O fato dos poros localizados no polímero não possuírem a princípio um aspecto muito ordenado não condiz com a realidade dessa estrutura. Ocorre que as esferas estão envolvidas pelo polímero até o topo do filme e quando as mesmas são removidas, o material polimérico que está acima do equador das mesmas e que não está à mesma altura em todo o filme dá esse aspecto diferenciado.

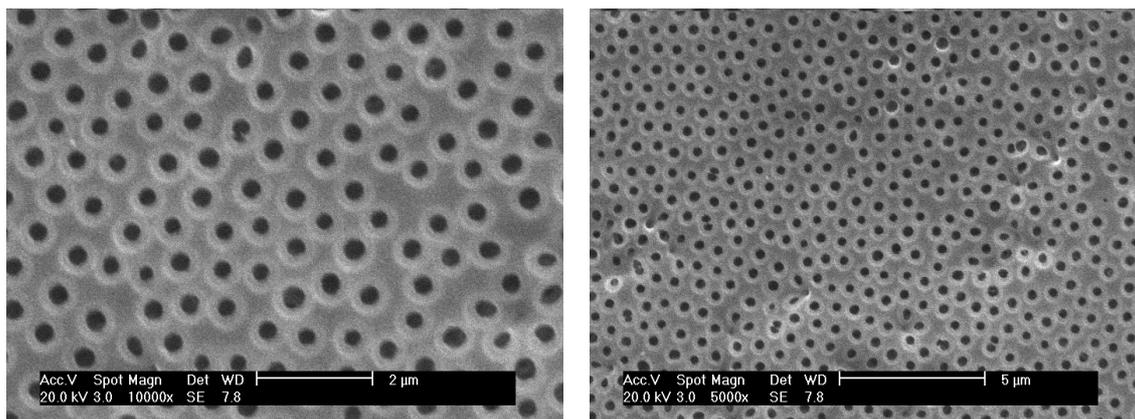


Figura 4.29: Polímeros porosos. O aspecto de auréola em torno dos poros representa o material polimérico que envolve as esferas acima de seu equador.

Uma forma de se analisar tal efeito é expor o material polimérico durante determinado intervalo de tempo a plasma de oxigênio, removendo o polímero até o equador dos poros onde anteriormente encontravam-se as esferas para dessa forma nivelar todo o filme à mesma altura.

Para a obtenção da outra importante estrutura derivada a partir do nanocompósito polimérico, o método utilizado para remover o polímero e permanecer com o cristal de sílica foi a degradação (queima) do mesmo em um forno a uma temperatura de 900°C durante 6 horas.

Nos primeiros testes as amostras foram expostas a uma temperatura de 600°C durante intervalos de tempo que poderiam chegar a 72 horas, entretanto, o polímero não desaparecia totalmente, deixando resquícios sobre o substrato.

Com o aumento da temperatura para 900°C, observa-se, nas imagens abaixo, que o polímero foi totalmente removido. Contudo, devido à exposição a essa temperatura elevada, houve o surgimento de trincas no cristal que provocaram seu colapso.

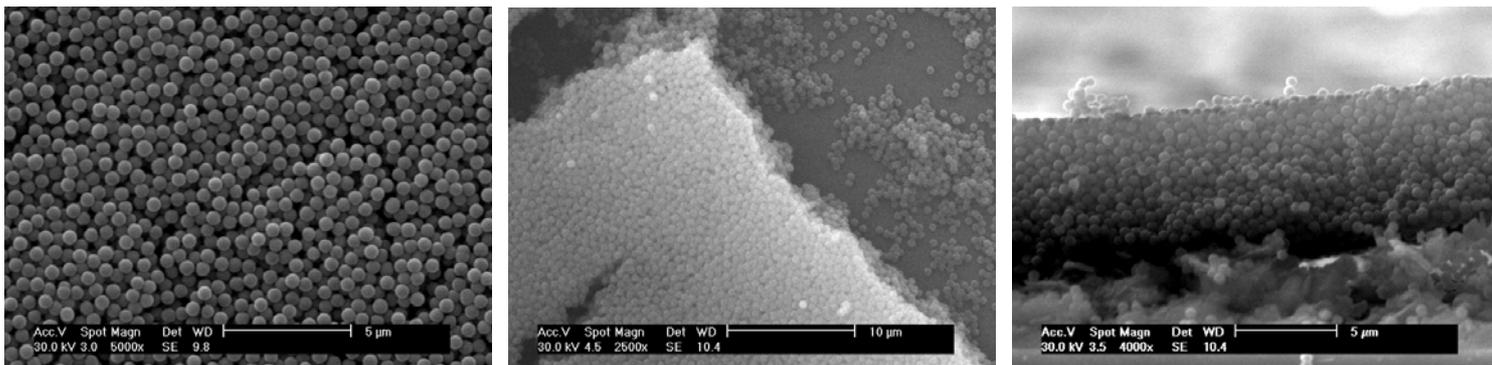


Figura 4.30: As imagens acima mostram as esferas remanescentes do processo de queima do polímero. Pode-se observar o surgimento de trincas na estrutura devido à exposição à alta temperatura que levam a uma estrutura colapsada.

O método mais indicado para a remoção do polímero, por não afetar o ordenamento da estrutura e também por possibilitar que se controle a espessura de polímero que se deseja remover, é via plasma de oxigênio. Entretanto, pela falta desse equipamento, optou-se pela degradação (queima) em um forno de alta temperatura.

4.3. Eletrodeposição de Cobalto

No processo de eletrodeposição foi utilizada uma solução contendo 300 mM de sulfato de cobalto (CoSO_4), 5 mM de sulfato de cobre (CuSO_4 anidro) e 300 mM de citrato de sódio ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$) em solução aquosa.

Para obter informações a respeito das reações que estão ocorrendo na interface eletrodo/eletrólito e determinar o melhor potencial de deposição para a referida solução, realizou-se uma voltametria cíclica em um substrato de silício liso (sem a máscara). A partir do voltamograma, selecionou-se o potencial de deposição de -1,1V/SCE.

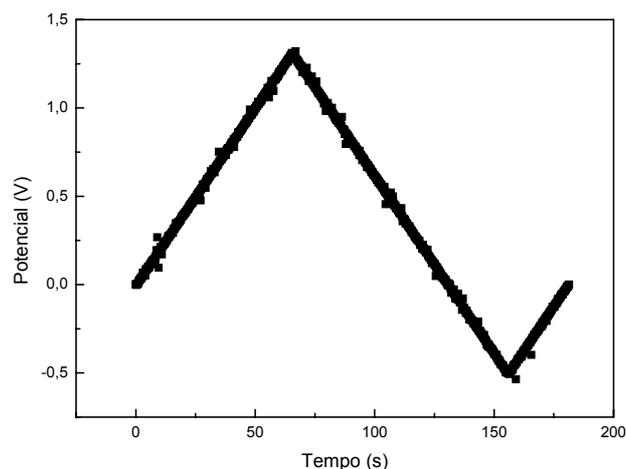


Figura 4.31: Gráfico do potencial em função do tempo no processo de voltametria. Para encontrar o melhor potencial de deposição foram varridos os potenciais acima em um processo cíclico.

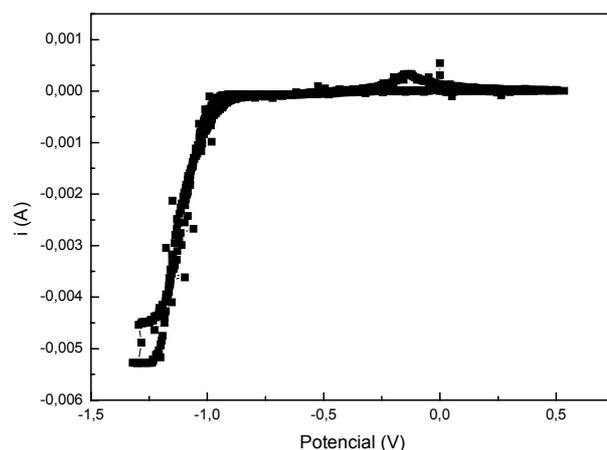


Figura 4.32: Gráfico da corrente em função do potencial (voltamograma). Observa-se que para -1,1V a corrente começa a ficar mais negativa.

Depois de estabelecidas as características da deposição e determinado qual o melhor potencial em que ela ocorrerá para a solução descrita anteriormente, é crescido um filme de cobalto em um substrato liso para examinar o comportamento da corrente em função do tempo (transiente de corrente) e observar se ela está de acordo com o esperado.

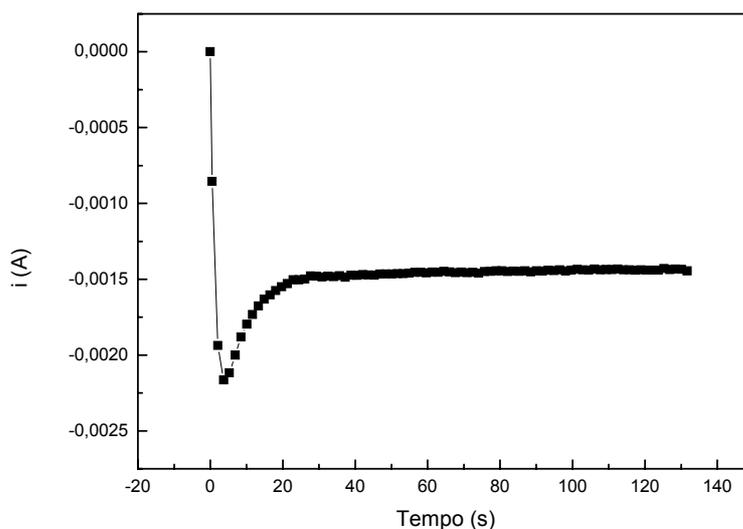


Figura 4.33: Gráfico da corrente em função do tempo (transiente de corrente). Observa-se um pico de corrente que com o passar do tempo fica constante.

Ao efetuar o processo de eletrodeposição em um substrato de silício com o polímero microporoso produzido anteriormente através das máscaras híbridas, observa-se um comportamento da corrente diferente daquele registrado na deposição em um silício liso, fato que está diretamente associado à configuração da amostra.

Pode-se observar no gráfico abaixo que a corrente em função do tempo registrada no processo de eletrodeposição, com o uso dos polímeros microporosos como máscara, é extremamente baixa, o que está relacionado com a dificuldade de deposição do material devido à estrutura da máscara.

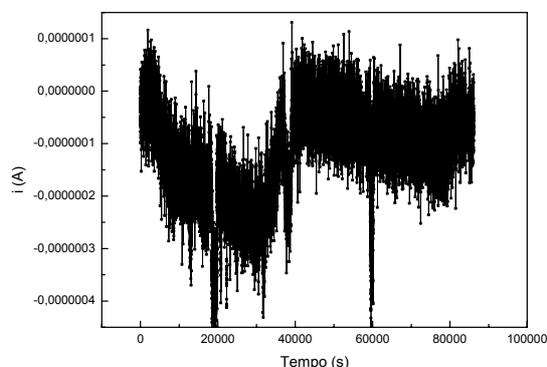


Figura 4.34: Gráfico da corrente em função do tempo de uma deposição feita com o uso de uma máscara polimérica sobre o substrato de silício.

O próximo gráfico refere-se à outra deposição também com a utilização de um polímero poroso como máscara. Nesse caso foi depositada uma carga maior que no caso anterior, entretanto, num intervalo de tempo menor. Pode-se observar que há uma descontinuidade na curva que é atribuída ao rompimento do filme do substrato de silício, o que aumenta dessa forma a área eletroativa e, conseqüentemente, torna a corrente mais negativa.

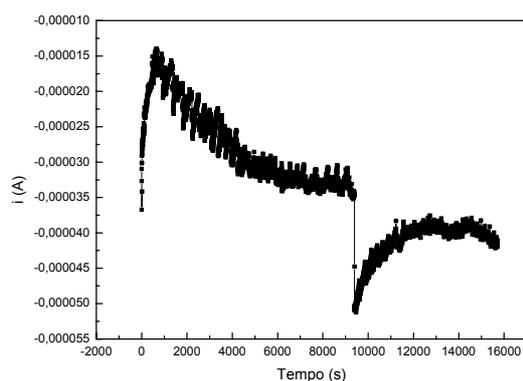


Figura 4.35: Gráfico de uma eletrodeposição onde o filme descolou do substrato.

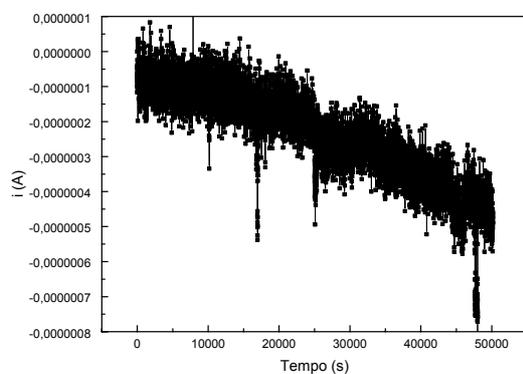


Figura 4.36: Gráfico de uma deposição ocorrida num intervalo de tempo de aproximadamente 12h com a utilização das máscaras porosas.

No gráfico acima a deposição durou em torno de 12 horas e cresce, mesmo que de forma muito lenta, durante todo o tempo de deposição. O alto nível de ruído devido à baixa corrente, não permite qualquer tipo de inferência sobre o processo de eletrodeposição. Para a investigação destes sistemas, torna-se necessário o uso de potenciostatos de alta resolução em corrente.

Devido à pequena área eletroativa (área do substrato de silício que está exposta e onde ocorre o acúmulo de cargas), a deposição com a utilização do polímero microporoso em todos os casos ocorreu de forma muito lenta e com o registro de uma corrente baixíssima. O processo de deposição demorou, no melhor dos casos, aproximadamente 8h para preencher parte da primeira monocamada de um filme com três monocamadas. Para filmes mais espessos (da ordem de dez monocamadas ou mais) a eletrodeposição é ainda mais lenta, podendo levar até 3 dias para depositar a mesma carga.

Esse aumento significativo do tempo de deposição com a espessura do filme tem origem na configuração das máscaras poliméricas. Além de a área eletroativa ser muito reduzida, já que se trata da área sobre o substrato onde anteriormente as esferas de sílica encontravam-se dispostas, a conexão entre os poros de uma camada para a outra, devido ao arranjo hexagonal não-compacto (ncp) também é muito estreita. Todos esses fatores dificultam a infiltração dos íons presentes no eletrólito na máscara para a efetiva deposição do material metálico sobre o substrato.

As imagens abaixo mostram uma eletrodeposição através de um polímero microporoso de aproximadamente três monocamadas, que foi removido subsequentemente por degradação em um forno de alta temperatura, restando apenas os depósitos metálicos. Observa-se que a deposição ainda não fechou a primeira monocamada e que o crescimento não está totalmente esférico, o que é atribuído ao fato de a taxa de deposição não ser uniforme durante o processo de eletrodeposição.

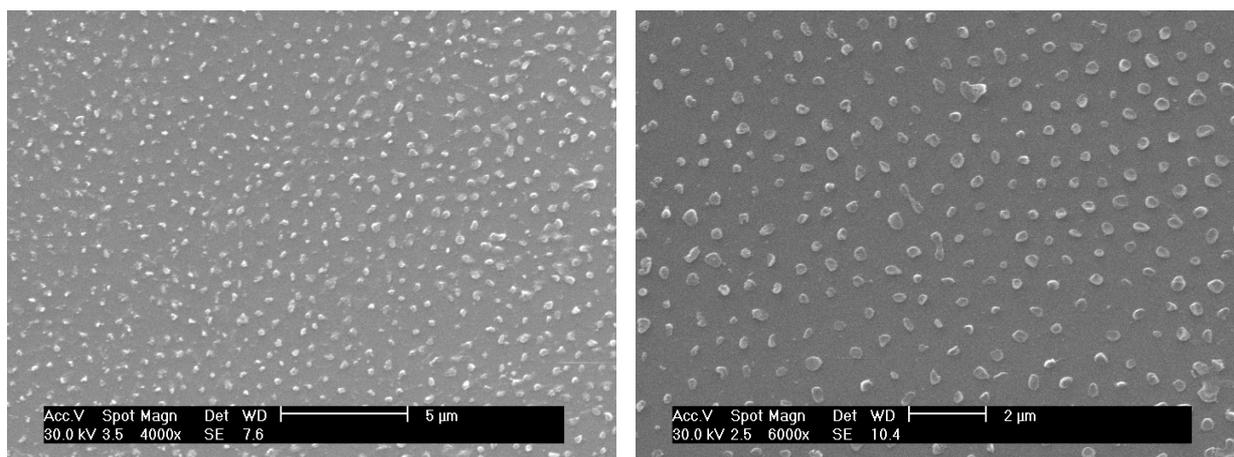


Figura 4.37: Início da formação de nanoesferas de cobalto em um substrato de silício via eletrodeposição.

Ainda que o crescimento não tenha ocorrido de forma totalmente esférica, pode-se observar que os depósitos ocorreram de acordo com o molde polimérico e apresentam uma configuração hexagonal não-compacta de curto-alcance. Analisando a amostra em regiões mais reduzidas pode-se encontrar uma distância de centro a centro entre cada um dos depósitos de aproximadamente $1,41D$, o mesmo distanciamento existente entre as esferas de sílica anteriormente presentes no nanocompósito polimérico.

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

5.1. Conclusão

Através desse trabalho aprimorou-se uma técnica relativamente simples e rápida para a produção de estruturas tridimensionais (3D) ordenadas e periódicas de grande importância tecnológica e com um potencial de aplicação muito amplo devido a suas propriedades físicas diferenciadas. Tal técnica, conhecida como máscara híbrida, possibilita a produção de três estruturas singulares formadas a partir de materiais que possuem diferentes propriedades químicas entre si. Dessa forma é possível, a partir da fabricação inicial de um nanocompósito polimérico, derivar deste as outras duas estruturas: polímero microporoso e cristal de sílica.

Com o desenvolvimento desse trabalho buscou-se ampliar as possibilidades no que se refere às técnicas utilizadas para a produção de nanoestruturas metálicas e ordenadas. Baseada na litografia de nanoesferas (LiN) junto com a eletrodeposição (ED), a técnica de máscara híbrida consiste numa alternativa paralela ao processo de dupla máscara para a obtenção de nanoesferas metálicas.

No decorrer do trabalho houve a necessidade de adotar um método para sintetizar as esferas de sílica que seriam utilizadas posteriormente na fabricação das máscaras híbridas. Dentro desse contexto, implantou-se o processo de síntese no LabSiN, o que, contribuirá no futuro, para reduzir sensivelmente os custos com a importação de reagentes.

Com o domínio do processo de síntese das esferas de sílica também se obteve maior autonomia para trabalhar com diversos diâmetros, uma vez que o tamanho das esferas sintetizadas pode ser variado através de algumas mudanças nos parâmetros de síntese.

No que se refere à fabricação das máscaras híbridas, todo o procedimento foi dominado, com a produção de filmes bem ordenados e de diversas espessuras, total fotopolimerização do monômero por radiação ultravioleta, além da completa remoção das esferas de sílica por corrosão química e boa eficiência na queima do polímero.

Foram produzidos compósitos poliméricos de ótima qualidade, com um ordenamento hexagonal não-compacto de longo alcance e com fortes efeitos de difração na região da luz visível, o que indica que esses filmes apresentam efeitos ópticos que caracterizam os cristais fotônicos. Os moldes poliméricos obtidos a partir da remoção seletiva das esferas de sílica também mostraram possuir bom ordenamento e periodicidade com total remoção da sílica.

Após a queima do polímero, não foi observada uma boa qualidade na rede de esferas de sílica remanescentes. Isso é atribuído ao método usado para a remoção do polímero (queima), pois nesse caso a amostra fica exposta durante determinado intervalo de tempo a altas temperaturas. Essa exposição acaba gerando trincas na estrutura do cristal que deixam as esferas desordenadas e o cristal com um aspecto amorfo.

Apesar de os processos de síntese das esferas de sílica e fabricação das máscaras híbridas terem sido dominados com sucesso, a produção de esferas metálicas nanoestruturadas a partir da eletrodeposição de materiais magnéticos, crescidas a partir de um substrato de silício, ficou aquém das expectativas. Exata parte do trabalho só deverá ter prosseguimento com a disponibilidade de um potenciostato de maior resolução em corrente.

De qualquer forma as estruturas produzidas a partir da eletrodeposição de materiais metálicos, com a utilização de uma máscara polimérica sobre um substrato semiconductor, apresentaram o ordenamento esperado, com o mesmo espaçamento e periodicidade que era observado anteriormente nas esferas de sílica envolvidas pelo polímero ou dos poros após a remoção seletiva das esferas.

É esperado que esse trabalho sirva como guia para aqueles que se aventurem pelo campo da estruturação em nível nanoscópico.

5.2. Perspectivas Futuras

Algumas alternativas e melhorias podem ser adotadas para uma possível continuidade do presente trabalho, são elas:

- ▶ Utilização de plasma de oxigênio para a remoção total do polímero e obtenção de uma rede de esferas de sílica ordenada;

- ▶ Utilização de plasma de oxigênio para a remoção parcial do polímero microporoso, diminuindo o número de camadas do filme e dessa forma facilitando a eletrodeposição através da máscara;

- ▶ Produção de redes de esferas de cobalto mais esféricas e simétricas;

- ▶ Caracterização magnética e estrutural mais aprofundada.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] H. W. DECKMAN, J. H. DUNSMUIR. "Natural Lithography", *Appl. Phys. Lett.* **41**, 377 (1982).
- [2] J. C. HULTEEN, R. P. VAN DUYN. "Nanosphere Lithography: A Materials General Fabrication Process for Periodic Particle Array Surfaces", *J. Vac. Sci. Technol. A* **13**, 1553 (1995).
- [3] D. G. CHOI, S. KIM, S. G. JANG, S. M. YANG, J. R. JEONG, S. C. SHIN. "Nanopatterned Magnetic Metal via Colloidal Lithography with Reactive Ion Etching", *Chem. Mater.* **16**, 4208 (2004).
- [4] A. KOSIOREK, W. KANDULSKI, P. CHUDZINSKI, K. KEMPA, M. GIERSIG. "Shadow Nanosphere Lithography: Simulation and Experiment", *Nano Lett.* **4**, 1359 (2004).
- [5] G. A. OZIN, S. M. YANG. "The race for the photonic chip: Colloidal crystal assembly in silicon wafers", *Adv. Funct. Mater.* **11**, 95 (2001).
- [6] P. JIANG, M. J. MCFARLAND. "Large-scale fabrication of wafer-size colloidal crystals, macroporous polymers and nanocomposites by spin-coating", *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 13778 (2004).
- [7] D. Y. WANG, H. MÖHWALD. "Rapid Fabrication of Binary Colloidal Crystals by Stepwise Spin-Coating", *Adv. Mater.* **16**, 244 (2004).
- [8] A. MIHI, M. OCANA, H. MIGUEZ, "Oriented colloidal-crystal thin films by spin-coating microspheres dispersed in volatile media", *Adv. Mater.* **18**, 2244 (2006).
- [9] F. MESEGUER. "Colloidal Crystals as Photonic Crystals", *Colloids Surf., A* **270**, 1 (2005).
- [10] R. C. SCHRODEN, M. AL-DAOUS, C. F. BLANFORD. A. STEIN. "Optical Properties of Inverse Opal Photonic Crystals", *Chem. Mater.* **14**, 3305 (2002).
- [11] C. C. WANG, A. O. ADEYEYE, N. SINGH, Y. S, HUANG, Y. H. WU. "Magnetoresistance behavior of nanoscale antidot arrays", *Phys. Rev. B* **72**, 174426 (2005).
- [12] M. P. HAROLD, C. LEE , A. J. BURGGAFF, K. KEIZER, V. T. ZASPALIS, R. S. A. DELANGE. "Catalysis with Inorganic Membranes", *MRS Bull.* **19**, 34 (1994).
- [13] W. STÖBER, A. FINK, E. BOHN. "Controlled Growth of Monodisperse Silica Spheres in Micron Size Range", *J. Coll. Interf. Sci.* **26**, 62 (1968).
- [14] I. M. KRIEGER, F. M. O'NEILL. "Diffraction of Light by Arrays of Colloidal Spheres", *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 3114 (1968).
- [15] L. V. MURAMATSU. "Obtenção de Partículas Micrométricas para Máscaras de Litografia", Laboratório Nacional de Luz Síncrotron, Relatório Final PIBIC – Set/2003 a Jun/2004. Orientado por D. ZANCHET.

- [16] M. A. MCLACHLAN, N. P. JOHNSON, R. M. DE LA RUE, D. W. MCCOMB. "Thin Film Photonic Crystals: Synthesis and Characterisation", *J. Mater. Chem.* **14**, 144 (2004).
- [17] A. P. PHILIPSE, A. VRIJ. "Preparation and Properties of Nonaqueous Model Dispersions of Chemically Modified, Charged Silica Spheres", *J. Coll. Interf. Sci.* **128**, 121 (1989).
- [18] G. H. BOGUSH, M. A. TRACY, C. F. ZUKOSKI. "Preparation of Monodisperse Silica Particles: Control of Size and Mass Fraction", *J. Non-Cryst. Solids* **104**, 95 (1988).
- [19] O. D. VELEV, P. M. TESSIER, A. M. LENHOFF, E. W. KALER. "A Class of Porous Metallic Nanostructures", *Nature* **401**, 548 (1999).
- [20] P. JIANG, J. CIZERON, J. F. BERTONE, V. L. COLVIN. "Preparation of Macroporous Metal Films from Colloidal Crystals", *J. Am. Chem. Soc.* **121**, 7957 (1999).
- [21] P. JIANG, K. S. HWANG, D. M. MITTLEMAN, J. F. BERTONE, V. L. COLVIN. "Template-Directed Preparation of Macroporous Polymers with Oriented and Crystalline Arrays of Voids", *J. Am. Chem. Soc.* **121**, 11630 (1999).
- [22] O. D. VELEV, T. A. JEDE, R. F. LOBO, A. M. LENHOFF. "Porous Silica via Colloidal Crystallization", *Nature* **389**, 447 (1997).
- [23] B. T. HOLLAND, C. F. BLANFORD, A. STEIN. Synthesis of Macroporous Minerals with Highly Ordered Three-Dimensional Arrays of Spheroidal Voids", *Science* **281**, 538 (1998).
- [24] A. A. ZAKHIDOV, R. H. BAUGHMAN, Z. IQBAL, C. X. CUI, I. KHAYRULLIN, S. O. DANTAS, I. MARTI, V. G. RALCHENKO. "Carbon Structures with Three-Dimensional Periodicity at Optical Wavelengths", *Science* **282**, 897 (1998).
- [25] P. JIANG, M. J. MCFARLAND. "Wafer-Scale Periodic Nanohole Arrays Templated From Two-Dimensional Nonclose-Packed Colloidal Crystals". *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 3710 (2005).
- [26] D. G. CHEN. "Anti-Reflection (AR) Coatings made by Sol-Gel Processes: A Review". *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **68**, 313 (2001).
- [27] M. R. NEWTON, A. K. BOHATY, H. S. WHITE, I. ZHAROV, "Chemically modified opals as thin permselective nanoporous membranes", *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 7268 (2005).
- [28] H. GAU, S. HERMINGHAUS, P. LENZ, R. LIPOWSKY. "Liquid Morphologies on Structured Surfaces: from Microchannels to Microchips", *Science* **283**, 46 (1999).
- [29] S. M. WEEKES, F. Y. OGRIN, W. A. MURRAY, P. S. KEATLEY. "Macroscopic Arrays of Magnetic Nanostructures from Self-Assembled Nanosphere Templates". *Langmuir* **23**, 1057 (2007).
- [30] A. DE KEIZER, E. M. VAN DER ENT, L. K. KOOPAL. "Surface and volume charge densities of monodisperse porous silicas", *Colloids Surf., A* **142**, 303 (1998).

- [31] S. H. BEHRENS, D. G. GRIER. "The charge of glass and silica surfaces", *J. Chem Phys.* **115**, 6716 (2001).
- [32] T. HIEMSTRA, J. C. M. DEWITT, W. H. VANRIEMSDIJK. "Multisite Proton Adsorption Modeling At The Solid-Solution Interface of (Hydr)Oxides - A New Approach .2. Application to Various Important (Hydr)Oxides", *J. Coll. Interf. Sci.* **133**, 105 (1989).
- [33] N. D. DENKOV, O. D. VELEV, P. A. KRALCHEVSKI, I. B. IVANOV, H. YOSHIMURA, K. NAGAYAMA. "Mechanism of Formation of Two-Dimensional Crystals from Latex Particles on Substrates", *Langmuir* **8**, 3183 (1992).
- [34] P. JIANG. "Large-Scale Fabrication of Periodic Nanostructured Materials by Using Hexagonal Non-Close-Packed Colloidal Crystals as Templates", *Langmuir* **22**, 3955 (2006).
- [35] E. F. JASINSKI. "Litografia de Nanoesferas para Obtenção de Moldes Secundários Poliméricos Eletrodepositados em Silício". Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Física, UFSC (2007).
- [36] A. J. G. ZARBIN. "Novos Nanocompósitos Obtidos pelas Interações de Compostos Organometálicos e Polímeros Condutores com Vidros Porosos". Tese de Doutorado, Programa de Pós-Graduação em Química, Unicamp (1997).
- [37] http://nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/2000/chemadv.pdf, acesso em 02/02/2009.
- [38] C. H. SUN, W. L. MIN, N. C. LINN, P. JIANG, B. JIANG. "Templated Fabrication of Large Area Subwavelength Antireflection Gratings on Silicon", *Appl. Phys. Lett.* **91**, 231105 (2007).
- [39] C. H. SUN, P. JIANG, B. JIANG. "Broadband moth-eye antireflection coatings on silicon", *Appl. Phys. Lett.* **92**, 061112 (2008).
- [40] W. L. MIN, A. P. BETANCOURT, P. JIANG, B. JIANG. "Bioinspired broadband antireflection coatings on GaSb", *Appl. Phys. Lett.* **92**, 141109 (2008).
- [41] C. H. SUN, B. J. HO, B. JIANG, P. JIANG. "Biomimetic subwavelength antireflective gratings on GaAs", *Opt. Lett.* **33**, 2224 (2008).
- [42] W. L. MIN, B. JIANG, P. JIANG. "Bioinspired Self-Cleaning Antireflection Coatings", *Adv. Mater.* **20**, 3914 (2008).
- [43] P. JIANG. "Wafer-scale fabrication of periodic polymer attolitre microvial arrays", *Chem. Comm.* **13**, 1699 (2005).
- [44] T. H. LIN, N. C. LINN, L. TARAJANO, B. JIANG, P. JIANG. "Electrochemical SERS at Periodic Metallic Nanopyramid Arrays", *J. Phys. Chem. C* **113**, 1367 (2009).
- [45] W. P. QIAN, Z. Z. GU, A. FUJISHIMA, O. SATO. "Three-Dimensionally Ordered Macroporous Polymer Materials: An Approach for Biosensor Applications". *Langmuir* **18**, 4526 (2002).

- [46] L. LIU, P. S. LI, S. A. ASHER. "Entropic Trapping of Macromolecules by Mesoscopic Periodic Voids in a Polymer Hydrogel". *Nature* **397**, 141 (1999).
- [47] D. NYKYPANCHUK, H. H. STREY, D. A. HOAGLAND. "Brownian Motion of DNA Confined Within a Two-Dimensional Array", *Science* **297**, 987 (2002).
- [48] Z. Y. REN, X. LI, J. H. ZHANG, W. LI, X. M. ZHANG, B. YANG. "Tunable Two Dimensional Non-Close-Packed Microwell Arrays using Colloidal Crystals as Templates", *Langmuir* **23**, 8272 (2007).
- [49] Y. Z. ZHU, Y. L. CAO, Z. H. LI, J. DING, J. S. LIU, Y. B. CHI. "Synthesis and Photonic Band Calculations of NCP Face-Centered Cubic Photonic Crystals of TiO₂ Hollow Spheres". *J. Coll. Interf. Sci.* **306**, 133 (2007).
- [50] A. B. FONTECHA, T. PALBERG, H. J. SCHÖPE. "Construction and Stability of a Close-Packed Structure Observed in Thin Colloidal Crystals". *Phys. Review E* **76**, 050402 (2007).
- [51] http://www.ciba.com/darocur_1173-2?pageid=9755&mode=P&prod=979&attribs=23, acesso em 02/02/2009.
- [52] D. E. BORNSIDE, C. W. MACOSKO, L. E. SCRIVEN. "Spin Coating - One-Dimensional Model", *J. Appl. Phys.* **66**, 5185 (1989).
- [53] S. MIDDLEMAN. "The Effect of Induced Air-Flow on the Spin Coating of Viscous-Liquids", *J. Appl. Phys.* **62**, 2530 (1987).
- [54] Y. A. VLASOV, X. Z. BO, J. C. STURM, D. J. NORRIS. "On-Chip Natural Assembly of Silicon Photonic Bandgap Crystals". *Nature* **414**, 289 (2001).
- [55] P. JIANG, J. F. BERTONE, K. S. HWANG, V. L. COLVIN. "Single-crystal colloidal multilayers of controlled thickness", *Chem. Mater.* **11**, 2132 (1999).
- [56] S. WONG, V. KITAEV, G. A. OZIN. "Colloidal Crystal Films: Advances in Universality and Perfection". *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 15589 (2003).
- [57] C. KITTEL. "Introduction to Solid State Physics". *John Wiley e Sons, Inc.* 7^a ed. (1996).
- [58] J. LI, W. H. HUANG, Y. C. HAN. "Tunable Photonic Crystals by Mixed Liquids". *Colloids and Surfaces A* **279**, 213 (2006).
- [59] <http://optoelectronics.eecs.berkeley.edu/LordRayleighB.pdf>, acesso em 02/02/2009.
- [60] E. YABLONOVITCH. "Inhibited Spontaneous Emission in Solid-State Physics and Electronics". *Phys. Review Lett.* **58**, 2059 (1987).
- [61] S. JOHN. "Strong Localization of Photons in Certain Disordered Dielectric Superlattices". *Phys. Rev. Lett.* **58**, 2486 (1987).
- [62] E. YABLONOVITCH, T. J. GMITTER, K. M. LEUNG. "Photonic Band Structure: The Face-Centered-Cubic Case Employing Nonspherical Atoms". *Phys. Rev. Lett.* **67**, 2295 (1991).

- [63] T. F. KRAUSS, R. M. DE LA RUE, S. BRAND. "Two-Dimensional Photonic-Bandgap Structures Operating at Near-Infrared Wavelengths". *Nature* **383**, 699 (1996).
- [64] <http://en.wikipedia.org/wiki/TEOS>, acesso em 02/02/2009.
- [65] <http://en.wikipedia.org/wiki/Ammonium>, acesso em 02/02/2009.
- [66] S. K. PARK, K. DO KIM, H. T. KIM. "Preparation of Silica Nanoparticles: Determination of the Optimal Synthesis Conditions for Small and Uniform Particles". *Colloids and Surfaces A* **197**, 7 (2002).