

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

Bruno Leal Dias

SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E
NANOESTRUTURAÇÃO DE ESFERAS FUNCIONAIS
SUBMICROMÉTRICAS

Dissertação submetida ao Programa de Pós Graduação em Física da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do Grau de mestre em Física.

Orientador: Prof. Dr.Ivan Helmuth Bechtold

Florianópolis

2011

**Aos meus pais
Vânio e Lúcia**

RESUMO

Esta dissertação descreve a fabricação, caracterização e possíveis aplicações de esferas submicrométricas e de filmes nanoestruturados funcionais. Além da nanoestruturação, funcionalidades como luminescência na região do verde para as esferas de poliestireno e esferas de sílica com propriedades magnéticas através da incorporação de partículas de ferrofluido foram obtidas. Estas propriedades possibilitam várias aplicações e estratégias de pesquisa, sendo as variações nos procedimentos de síntese para esferas de poliestireno e sílica convencionais simples e de baixo custo.

Os filmes de esferas nanoestruturadas são materiais com propriedades ópticas interessantes denominados cristais fotônicos. Este tipo de material tem como principal característica a periodicidade em sua constante dielétrica podendo apresentar bandas de atenuação ou de permissão para certos comprimentos de onda da luz.

As esferas e os filmes foram caracterizados morfológicamente pelas técnicas de microscopia eletrônica de varredura, microscopia de força atômica e microscopia óptica. Para a caracterização funcional, medidas de espectroscopia na região do UV-VIS, magnetometria de amostra vibrante e microscopia eletrônica de transmissão foram realizadas.

Palavras-chave: Filmes nanoestruturados, cristais fotônicos, esferas submicrométricas.

ABSTRACT

This thesis describes the fabrication, characterization and possible applications of submicrometric spheres and of nanostructured functional films. Together to the nanostructuration, functionalities as luminescence incorporated to polystyrene spheres and silica spheres with magnetic properties due to the incorporation of ferrofluid particles were obtained. These properties allow many applications and strategies of research, where the procedures are simple and low cost.

Films of nanostructured spheres are materials with interesting optical properties, called photonic crystals. Their main characteristic is the periodicity of the dielectric constant, which possibly the observation of attenuation and permission bands in specific wavelengths.

The spheres and films had their morphology characterized with electronic scanning microscopy, atomic force microscopy and optical microscopy. For functional characterization, UV-Vis spectroscopy, vibrating sample microscopy and transmission electron microscopy were used.

Key-words: Nanostructured films, photonic crystals, functional submicrometric spheres.

AGRADECIMENTOS

Agradeço aos meus pais que me proporcionaram a educação que tive e todo tipo de suporte.

Ao Prof. Dr. Ivan Helmuth Bechtold, pela oportunidade, conhecimentos compartilhados, por toda a ajuda, orientação, atenção prestadas e pela amizade.

Aos colegas do LabSin da UFSC, principalmente ao Lucas e Viviane, pois sem a sua colaboração este trabalho não seria possível.

À Carolina Coelho do laboratório de protozoologia da UFSC que realizou e auxiliou nas medidas de microscopia óptica de fluorescência.

À Patrícia Akemi Tuzimoto do grupo de cristais líquidos da UFSC que forneceu o composto CJ utilizado na obtenção dos materiais luminescentes.

Aos colegas de laboratório, André, Mariana, Gisele, Juliana, Daniel, Fabrício e George por todas as ajudas prestadas e pela amizade.

Ao CNPq pelo suporte financeiro.

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

TEOS - Tetraetil ortosilicato

PS119 - polímero fotosensível com grupo azocorante lateral

PVA – álcool polivinílico

CJ – material luminescente 4,7-bis(feniletinil)-2,1,3-benzotiadiazol

MEV – microscopia de varredura eletrônica

TEM – Microscopia de transmissão eletrônica

AFM – Microscopia de força atômica

UV-VIS – Faixa do espectro do ultravioleta e do visível

VSM – Magnetometria de amostra vibrante

CBG – Banda de *gap* completa

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. (a) Estireno. (b) Poliestireno.	6
Figura 2. Fórmula estrutural plana de TEOS e sua representação tridimensional.	8
Figura 3. Esboço esquemático do processo de auto ordenamento: (a) Emulsão de esferas; (b) menisco; (c) nucleação; (d) cristal coloidal com arranjo cúbico; (e) cristal coloidal com arranjo hexagonal; (f) ordenamento obtido.	11
Figura 4. Sequência ilustrativa do método de deposição horizontal. ...	12
Figura 5. Ilustração do menisco formado entre duas esferas.	13
Figura 6. Exemplo de deposição vertical automatizada, onde $j_e(z)$ é a taxa de evaporação e v_s a velocidade com que o nível do líquido baixa.	13
Figura 7. Exemplo de cristais fotônicos uni-, bi- e tri-dimensionais. As diferentes cores representam materiais com diferentes constantes dielétricas.	15
Figura 8. Filme multicamadas, onde as cores representam materiais com constantes dielétricas diferentes.	16
Figura 9. As estruturas de gaps fotônicos calculadas numericamente para propagação da luz no eixo z para três diferentes filmes. Nos três casos, cada camada tem comprimento $0,5 a$. À esquerda, todas as camadas tem a mesma constante dielétrica $\epsilon = 13$. Ao centro, a alternância de camadas com constantes dielétricas de $\epsilon = 13$ e $\epsilon = 12$. À direita, alternância de camadas com constantes dielétricas de $\epsilon = 13$ e $\epsilon = 1$. Adaptado de [1].	17
Figura 10. Cristal fotônico que “seleciona” certos comprimentos de onda.	18
Figura 11. Espalhamento Rayleigh para luz visível. Ondas eletromagnéticas com comprimento de onda λ da ordem do comprimento de onda da luz visível incidindo com ângulo θ em uma estrutura periódica. A frequência da luz refletida depende da distância d , do ângulo θ e do comprimento de onda λ	19
Figura 12. Representação do estado fundamental e dos estados excitados singleto e tripleto.	20
Figura 13. Diagrama de Jablonski modificado. (A) absorção de um fóton, (S0) estado fundamental. (Sn) estado excitado singleto. (S1) primeiro estado excitado singleto. (Tn) estado excitado tripleto. (RV) relaxamento vibracional. (CI) cruzamento interno ($t \sim 10 - 12s$). (CIS)	

cruzamento intersistemas ($t \sim 10 - 6s$). (F) Fluorescência ($t \sim 10 - 8s$). (P) Fosforescência ($t \sim 10 - 6 - 10 s$).....	21
Figura 14. a)Linhas dos espectros de absorção e emissão típicos de átomos a baixa pressão na fase gasosa. b) Bandas dos espectros de absorção e emissão típicos de certas moéculas rígidas a baixa pressão na fase gasosa. c) Largas e suaves bandas dos espectros de a absorção e emissão típicos de moléculas em solventes. Cada absorção e emissão corresponde a uma única transição eletrônica.....	22
Figura 15. a) Estrutura do polímero fotosensível utilizado. b) Grupo azo encontrado nas moléculas do PS 119 onde ocorre a mudança estrutural entre os estados trans e cis.	23
Figura 16. À esquerda, aparato experimental utilizado para formação de grades de relevo. À direita, grade de relevo formada. Adaptado de [37].	24
Figura 17. Estrutura química do monômero acrilato de trimetilpropano etoxilado.....	25
Figura 18. Estrutura química do PS 119.	25
Figura 19. Estrutura química do PVA.....	26
Figura 20. Estrutura química do fotoiniciador 2-hidroxi-2-metil-1-fenil-1-propanona.	26
Figura 21. À esquerda, estrutura molecular do 4,7-bis(feniletinil)-2,1,3-benzotiadiazol (CJ). À direita, espectros de emissão e absorção da molécula.....	27
Figura 22. a) Receita 2. b)Receita 3. c) Receita 5. d) Receita7.....	40
Figura 23. Imagens de microscopia óptica de filmes de esferas de poliestireno fabricados por <i>spin-coating</i> . a) 1000 rpm b) 1500 rpm c) 1800rpm d) 2300 rpm e) 2500 rpm f) 2800 rpm.	42
Figura 24. À esquerda, imagem de AFM com contraste de fase. À direita, imagem topográfica de AFM.	43
Figura 25. Imagens de microscopía óptica com aumentos de 100 e 200 X respectivamente de filme <i>casting</i> de esferas de poliestireno. As barras de comprimento nas legendas das figuras têm 100 e 60 μm respectivamente.....	44
Figura 26. À esquerda, imagem gerada pela micro-câmera do AFM mostrando o suporte da ponteira que realiza a varredura e ao fundo o filme com 20% de esferas caracterizado na sub-seção anterior. À direita, imagem de AFM com contraste de fase da região mostrada na figura à esquerda.	44
Figura 27. À esquerda, imagem de AFM do filme <i>casting</i> com 20% de esferas, onde plotou-se um gráfico das alturas relativas X posições do	

<p> corte em azul delimitado na parte inferior da figura. À direita, perspectiva em 3 dimensões da imagem à esquerda gerada por <i>software</i> de tratamento de imagens geradas pelo AFM. </p> <p> Figura 28. À esquerda, imagem de AFM da interface entre duas camadas. À direita, gráfico das alturas relativas X posição de um corte horizontal..... </p> <p> Figura 29. Em a) imagem de AFM com contraste de fase da grade de relevo com período de 1µm. Em b) imagem topográfica de AFM para a mesma grade. Em c) Perspectiva em 3D da grade gerada por software. </p> <p> Figura 30. Espectros de emissão do composto CJ em solução de clorofórmio e das esferas luminescentes em solução aquosa. </p> <p> Figura 31. Filme por <i>spin coating</i> de esferas de poliestireno luminescentes em PVA. À esquerda, imagem de microscopia de fluorescência do filme em PVA com 1,5% de solução de esferas e 98,5% de solução de PVA. À direita, ampliação de dois pontos luminosos e da escala de comprimento da mesma imagem. </p> <p> Figura 32. a) Luminescência das esferas em PS119. Escala no canto superior direito de 20 µm. b) Luminescência das esferas em PS119 com maior tempo de captura. Escala no canto superior direito de 20 µm. c) Imagem de AFM do filme em PVA com 1,5% de solução de esferas e 98,5% de solução de PVA. d) Imagem de uma região da figura 31 c) com um aumento maior. </p> <p> Figura 33. Espectros de reflexão e absorção de filmes de esferas de poliestireno nanoestruturadas e em solução. </p> <p> Figura 34. Espectros de absorção para filmes nanoestruturados com diferentes espessuras </p> <p> Figura 35. a) Imagem de MEV da Receita 1 (diâmetros aproximadamente de 550 nm). b) Imagem de MEV da receita 2 (diâmetros em torno de 300 nm) c) Imagem de TEM da receita 2. d) Imagem de TEM da receita 4. e) Imagem de TEM da receita 4..... </p> <p> Figura 36. a) Filme de esferas de sílica ordenadas na matriz de acrilato. b) Seção transversal do filme de esferas de sílica ordenadas na matriz de acrilato. c) Filme de buracos ordenados na matriz de acrilato. d) Seção transversal do filme de buracos na matriz d e acrilato. </p> <p> Figura 37. a) Filme de esferas em acrilato com aumento de 1000X. b) Filme de buracos em acrilato com aumento de 1000X. </p> <p> Figura 38. Espectros de absorção de esferas de sílica estruturadas em acrilato, buracos estruturados em acrilato e filme de acrilato sem esferas. </p>	<p>45</p> <p>46</p> <p>47</p> <p>48</p> <p>50</p> <p>52</p> <p>53</p> <p>54</p> <p>57</p> <p>59</p> <p>60</p> <p>61</p>
---	---

Figura 39. Espectro de emissão dos filmes de esferas de sílica na matriz de acrilato luminescente.	62
Figura 40. Acima, curvas de histerese das esferas de sílica sem ferrofluido em azul, da sílica com ferrofluido em vermelho e a curva preta é a subtração da curva vermelha pela azul.	63
Figura 41. Acima, curva de magnetização da solução de ferrofluido. .	64

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Diferentes sínteses realizadas e seus respectivos resultados.	38
Tabela 2. Materiais luminescentes utilizados nas tentativas de incorporá-los às esferas de poliestireno.....	39

Sumário

1 Introdução	1
1.1 Objetivos	3
2 Fundamentos Teóricos	5
2.1 Sistemas Coloidais	5
2.2 Poliestireno	5
2.3 Sílica	7
2.4 Formação de cristais coloidais.....	10
2.4.1 <i>Evaporação</i>	10
2.4.2 <i>Spin-Coating</i>	14
2.7 <i>Grades de relevo</i>	22
3 Técnicas Experimentais	25
3.1 Material	25
3.2 Sínteses.....	28
3.3 Fabricação dos filmes	30
3.3.1 <i>Preparação do Substrato</i>	30
3.3.2 <i>Método de fabricação de filmes por Evaporação</i> ..	30
3.3.3 <i>Spin-Coating</i>	31
3.4 Caracterização dos filmes.....	34
3.4.1 <i>Espectroscopia UV-VIS</i>	34

3.4.2 <i>Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Microscopia eletrônica por transmissão (TEM)</i>	34
3.4.3 <i>Microscopia de Força Atômica (AFM)</i>	35
3.4.6 <i>Magnetometria de amostra vibrante (VSM)</i>	36
4 Resultados e Discussão	37
4.1 Esferas de Poliestireno	37
4.1.2 <i>Caracterização morfológica das esferas e dos filmes</i>	39
4.1.3 <i>Caracterização funcional das esferas e dos filmes</i>	48
4.2 Esferas de sílica	55
4.2.1 <i>Receitas</i>	55
4.2.2 <i>Caracterização morfológica das esferas e dos filmes</i>	56
4.2.3 <i>Caracterização funcional das esferas e dos filmes</i>	60
5 Conclusão	65
6 Referências	67

1 INTRODUÇÃO

Recentemente, o interesse e a pesquisa por materiais manipulados em níveis sub-micrométricos com propriedades ópticas têm crescido, juntamente com a tecnologia e o conhecimento agregados nesta área, por trazerem possibilidade de inovações tecnológicas até pouco tempo atrás inimagináveis. A funcionalização molecular tem sido alvo de pesquisadores pela capacidade de controle de propriedades moleculares acarretando no controle em escalas macroscópicas. A síntese de esferas funcionais em escala submicrométrica direcionou várias linhas de pesquisa, em que esferas luminescentes têm sido utilizadas em pesquisas na área médica, biológica, sensoriamento químico e em cristais fotônicos. Esferas nesta escala também foram funcionalizadas com a incorporação de materiais magnéticos que permitem o manuseio por campos externos para aplicação em carreadores de drogas e liberação de fármacos [1-7]

Cristais fotônicos são materiais que possuem a característica muito importante de permitir-nos controlar a propagação da luz. Uma analogia com os já bem conhecidos materiais condutores pode ajudar-nos a compreender isto. Um cristal é um arranjo periódico de átomos ou moléculas. O padrão com que os átomos ou moléculas se repetem no espaço constitui a estrutura cristalina. O cristal apresenta um potencial periódico para um elétron que se propaga através dele e, a geometria da estrutura e os constituintes do cristal ditam as propriedades de condução do material.

A teoria da mecânica quântica em um potencial periódico explica o que era um dos grandes mistérios da Física: em um cristal condutor, por que os elétrons se propagam como partículas livres de um gás difuso? Como eles fazem para evitar serem espalhados pelos constituintes da rede cristalina? A resposta é que os elétrons propagam-se como ondas, e ondas que encontram determinadas condições podem viajar ao longo de um potencial periódico sem espalhamento (embora eles possam ser espalhados por certos defeitos e impurezas).

Analogamente, a mesma rede pode proibir a propagação de certas ondas. Podem haver *gaps* nas bandas de energia da estrutura do cristal, significando proibição para elétrons com certas energias e certas direções propagarem-se. O potencial da rede pode ser suficientemente forte para estender o *gap* proibindo todas as direções de propagação,

resultando em um *CBG* (*complete band gap*). Um exemplo bem conhecido é o de um semicondutor, o qual apresenta um *CBG* entre a banda de valência e a banda de condução.

Fechando a analogia, para o caso óptico os átomos e moléculas são substituídos pelo meio macroscópico com constantes dielétricas diferentes, e o potencial periódico é substituído por uma função dielétrica periódica (ou, equivalentemente, um índice de refração periódico). Se as constantes dielétricas dos materiais são suficientemente diferentes, e se a absorção da luz por esses materiais é mínima, então as refrações e reflexões oriundas de todas as diferentes interfaces podem produzir para fótons muitos dos mesmos fenômenos que o potencial atômico produz para elétrons, ou seja, é possível construir cristais que permitem determinadas frequências se propagarem. Maiores detalhes serão dados no próximo capítulo.

Assim como a pesquisa em semicondutores levou a uma revolução na indústria de eletrônica, estes materiais prometem uma revolução semelhante em fotônica - onde os fótons de luz em vez de elétrons são os portadores fundamentais de informação. Cristais fotônicos tridimensionais permitem inibir a emissão espontânea não desejada e manipular o fluxo de ondas eletromagnéticas em três dimensões. De *switches* ópticos de alta velocidade a microlasers de baixa potência, de diodos emissores de luz a transistores ópticos, de espelhos ópticos a guias de onda ópticos, todos estes serão dispositivos fotônicos úteis em todas os meios de comunicação ópticos e computadores [2,8-10].

Cristais fotônicos também têm sido utilizados como sensores químicos, biológicos e como sistemas modelo para estudos fundamentais sobre cristalização e fusão [11-15].

Uma variação interessante destes cristais é quando incorporamos um material luminescente é incorporado a eles, havendo possibilidade de manipular a luz emitida através da nanoestruturação. Recentemente, inúmeras pesquisas foram realizadas sobre a investigação de efeitos ópticos de nanoestruturas emissoras [3,7,16].

1.1 Objetivos

Dentro deste cenário, este trabalho propõe a utilização de um método prático e de baixo custo para obtenção de nanoesferas funcionais. O principal objetivo deste trabalho é a síntese de esferas em escala submicrométrica com propriedades luminescentes e magnéticas. Estas esferas serão posteriormente utilizadas para preparação de cristais fotônicos, os quais terão suas propriedades ópticas investigadas [3].

Em parceria com o LabSiN (Laboratório de Sistemas nanoestruturados) foi possível o aprendizado das técnicas de síntese de nano-esferas e da obtenção de filmes nanoestruturados das mesmas.

Dois tipos de nanoesferas foram investigadas e obtidas por processos sintéticos: poliestireno e sílica. No caso das esferas de poliestireno a tentativa foi incorporar materiais luminescentes nas esferas durante o processo de síntese. As esferas de sílica também foram utilizadas para produção de cristais fotônicos, com material luminescente incorporado na matriz do cristal. Além disso, esferas de sílica foram sintetizadas com dopagem de ferrofluido, com o intuito de obtermos esferas com propriedades magnéticas.

No Capítulo 2, definimos sistema coloidal, descrevemos a formação de nanoesferas de sílica e nanoesferas de poliestireno, as técnicas utilizadas para obtenção de cristais coloidais a partir das esferas e discutimos alguns detalhes necessários para o entendimento básico de um cristal fotônico.

No capítulo 3 serão descritos os materiais, as técnicas experimentais de síntese, fabricação dos cristais e caracterização.

No capítulo 4 apresentaremos e discutiremos nossos resultados experimentais.

No capítulo 5, serão expostas as conclusões e as perspectivas para os trabalhos futuros; no capítulo 6 apresentaremos as referências.

2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS

2.1 Sistemas Coloidais

Um sistema é dito coloidal quando um ou mais de seus componentes apresentam-se em domínios com pelo menos uma de suas dimensões dentro do intervalo 1nm a 1 μ m [17].

Sistemas Coloidais podem ser divididos em dois grupos principais. O primeiro inclui as *dispersões coloidais*, no qual as partículas encontram-se em uma fase contínua, o meio de dispersão. O segundo tipo inclui as *soluções verdadeiras* de macromoléculas (*Macromolécula define-se como uma molécula orgânica de massa molecular relativamente elevada podendo ou não apresentar unidades de repetição; aquelas que apresentam unidades de repetição são denominadas polímeros*).

O termo *sol* designa as dispersões ou soluções de um sólido em um líquido. No caso de ser uma dispersão o sol é dito liofóbico e, no caso de ser uma solução, liofílico. Os termos liofóbico e liofílico são frequentemente utilizados se o solvente é a água.

Os principais métodos utilizados para a preparação de uma dispersão coloidal de uma substância insolúvel em um meio líquido são: a subdivisão de um material macroscópico até a dimensão coloidal ou a agregação de átomos, pequenas moléculas ou íons, formando partículas coloidais [18].

As partículas de um sol liofóbico são regidas pelo movimento browniano, ou seja, movimentam-se continuamente em todas as direções. A velocidade de coagulação depende da frequência de colisão entre as partículas, e da probabilidade das partículas terem uma energia cinética superior à energia de repulsão.

2.2 Poliestireno

Látex poliméricos (*neste trabalho, o poliestireno*) são sóis liofóbicos formados por partículas de um polímero orgânico dispersas em água. A partículas de látex são formadas por cadeias poliméricas que

crescem e se agregam, simultaneamente. Existem látex naturais e látex sintéticos. No caso dos látex sintéticos, o processo mais utilizado para a formação das partículas é o da polimerização em emulsão aquosa. A emulsão consiste na mistura de dois líquidos imiscíveis, em que um deles, a fase dispersa, se encontra na forma de finos glóbulos e a fase contínua num outro líquido, formando assim uma mistura estável. Ex: manteiga, margarina, maionese, café expresso e alguns cosméticos. As emulsões são muito instáveis e, portanto, não se formam espontaneamente, sendo por isso necessário fornecer energia para a sua formação, tal como a agitação. Com o tempo, as emulsões tendem a retornar para o seu estado inicial [19,20].

Nesse processo, os monômeros são emulsificados em água, em geral com o auxílio de um surfactante. Surfactante é uma palavra derivada da contração da expressão “*surface active agent*”, termo que significa, literalmente, agente de atividade superficial. Uma propriedade fundamental dos surfactantes é a tendência de formar agregados chamados micelas que, geralmente, formam-se a baixas concentrações em água. No nosso caso não foi utilizado surfactante na síntese. Adiciona-se também a essa emulsão um iniciador. Este é frequentemente radicalar, ou seja, uma substância que ao ser aquecida, sofre a cisão homolítica de uma ligação química e libera radicais livres que atacam os sítios insaturados dos monômeros iniciando a polimerização. Em química orgânica, um composto insaturado é um composto químico que contém ligações π carbono-carbono tais como um alqueno ou um alquino e seus derivados. Em um composto saturado estas ligações π são removidas pela adição de hidrogênio e não existem mais ligações múltiplas, iniciando a polimerização [18].

A reação de formação do poliestireno é a seguinte:

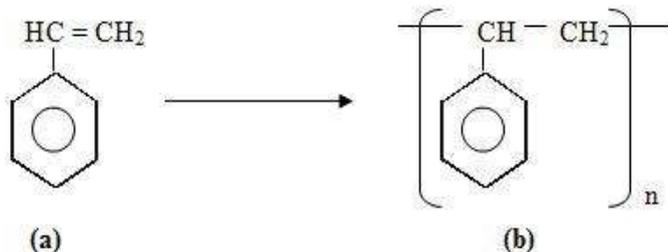


Figura 1. (a) Estireno. (b) Poliestireno.

O Processo de polimerização em emulsão aquosa para produção de poliestireno depende de muitas variáveis, que estão associadas às propriedades dos reagentes, às condições e estratégias utilizadas na síntese.

As partículas de poliestireno tendem ao formato esférico, e é possível a fabricação variando-se o diâmetro de 1nm a 1µm. O Poliestireno, assim como outros látex sintéticos possui cor branca, devido ao espalhamento da luz e podem ser monodispersos, ou seja, as esferas podem apresentar um alto grau de uniformidade no diâmetro.

Devido a essa uniformidade morfológica que as esferas de poliestireno e os látex em geral apresentam, eles são usados como sistemas modelo no estudo das propriedades físico-químicas de dispersões coloidais e para construção de cristais coloidais que servem como molde para diversas aplicações em filmes finos [18].

2.3 Sílica

A primeira publicação sobre o crescimento controlado de esferas submicrométricas de sílica em laboratório data do ano de 1967 cujos autores Stöber, Fink e Bohn determinaram um método que até hoje serve como base para este tipo de síntese.

Desde estabelecido o processo de Stöber, muitos grupos de pesquisa se candidataram a pesquisas envolvendo sílica coloidal em aplicações diversas. Sacks e Tseng utilizaram sílica coloidal para obter membranas com estrutura hexagonal compacta e investigaram seu comportamento de sinterização. Unger, por outro lado aplicou sílica coloidal submicrométrica empacotada para cromatografia capilar. Além disso, há uma série de pesquisas recentes sobre o uso de sílica coloidal monodispersa para fabricar cristais fotônicos 3D com estrutura periódica [21].

Para todas estas diferentes aplicações, é desejável que ao final do processo de síntese obtenhamos partículas de sílica monodispersas, isto é, esferas com pequena variação no diâmetro entre si. Como qualquer outra síntese de colóides, o diâmetro das partículas de sílica a partir do processo Stober é controlado principalmente pela contribuição relativa de nucleação e crescimento

O processo de Stöber já foi diversas vezes modificado com a finalidade de refiná-lo, e consiste na hidrólise de silicatos (*composto consistindo de silício e oxigênio* (Si_xO_y)) de alquila (**radical orgânico monovalente** de fórmula geral (C_nH_{2n+1})—) e subsequente condensação (**reação química em que duas moléculas se combinam para formar uma única molécula, descartando outra molécula menor durante o processo**) de ácido silícico em soluções alcoólicas usando amônia como catalisador. Hidrólise é a reação química de quebra de uma molécula por água.

As reações de hidrólise e condensação que fornecem moléculas intermediárias e a necessária supersaturação para a formação de partículas serão brevemente descritas a seguir. O termo supersaturação se refere a uma solução que contém mais material dissolvido do que poderia ser dissolvido pelo solvente em circunstâncias normais. Durante a reação de hidrólise, o grupo etoxi (*O radical univalente* CH_3CH_2O-) de TEOS reage com a molécula de água para formar o intermediário $[Si(OC_2H_5)_{4-x}(OH)_x]$, com o grupo hidroxila substituindo grupos etoxi. Além disso, a amônia funciona como um catalisador de base a esta reação, a reação de hidrólise é provavelmente iniciada pelos atentados de ânions hidroxila nas moléculas de TEOS. A reação química é expressa do seguinte modo:



A seguir, uma figura representando a molécula TEOS:

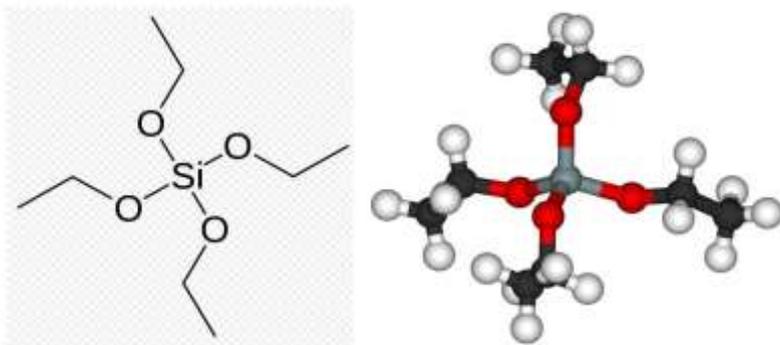
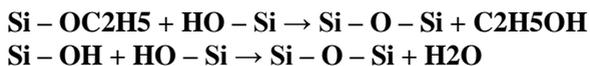


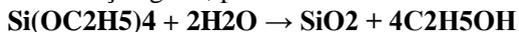
Figura 2. Fórmula estrutural plana de TEOS e sua representação tridimensional.

Após a reação de hidrólise, a reação de condensação ocorre imediatamente. O grupo hidroxila do intermediário $[\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2(\text{OH})_x]_{4-x}$ reage com outro grupo etoxi da molécula TEOS (condensação de álcool) ou com o grupo hidroxila de outra hidrólise intermediária (condensação de água) formando pontes Si-O-Si.

Além disso, alega-se também que a taxa de condensação da água é milhares de vezes mais rápida do que a taxa de condensação do álcool. Ambas reações de condensação podem ser expressas como segue:



A reação geral, pode então ser escrita da seguinte forma:



Em 1988, Bogush, Tracy e Zukosky. estenderam o trabalho original de Stöber, Fink e Bohn analisando resultados de seus trabalhos quanto ao diâmetro das esferas, quando 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 (Um protocolo comum de fabricação proposto por Bogush, Tracy e Zukosky é de se preparar uma síntese de esferas iniciais, as sementes, e depois acrescentar água e TEOS em passos gradativos). 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 estes 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 [22,23].

2.4 Formação de cristais coloidais

Existem diversas maneiras de se obter cristais a partir de soluções coloidais. Citaremos algumas bem difundidas, enfatizando as que foram utilizadas no trabalho. Em todos os casos que aqui serão citados, o ordenamento obtido é hexagonal.

2.4.1 Evaporação

O processo de fabricação de cristais coloidais por evaporação baseia-se em mecanismos de auto-ordenamento a partir de soluções, aquosas ou não, de esferas sub-micrométricas.

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. A solução de esferas de sílica e de poliestireno ao término da reação permanecem estáveis devido um equilíbrio entre uma repulsão eletrostática, proveniente de grupos superficiais ionizados ou adsorvidos, e uma atração devido à Força de Van der Waals [18,23-26].

A estabilidade coloidal permite que as esferas não se aglomerem enquanto estiverem em suspensão, fato este que é importante para a fabricação de filmes coloidais de boa qualidade e sem defeitos. É possível manipular esses parâmetros, por exemplo, com a adição de surfactantes de modo a modificar a carga superficial das esferas e portanto a organização entre elas.

Em geral, o resultado para filmes construídos por evaporação é a formação de camadas coloidais hexagonais compactas.

Existem diversas técnicas de auto-ordenamento para a fabricação de cristais coloidais, sendo que citaremos 3 exemplos bastante conhecidos: sedimentação por gravidade, deposição vertical e deposição horizontal.

A seguir, sequências demonstrativas de cada técnica citada com breve explicação dando ênfase ao método de deposição horizontal que foi utilizado neste trabalho.

a) Sedimentação por gravidade

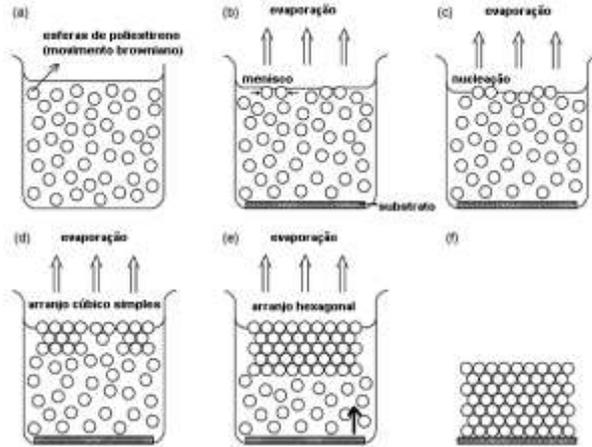


Figura 3. Esboço esquemático do processo de auto ordenamento: (a) Emulsão de esferas; (b) menisco; (c) nucleação; (d) cristal coloidal com arranjo cúbico; (e) cristal coloidal com arranjo hexagonal; (f) ordenamento obtido.

A sedimentação e difusão de partículas sob uma força uniforme, usualmente pela ação da gravidade é descrita pela equação de Mason-Weaver

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} + s g \frac{\partial c}{\partial z} \quad (1)$$

Assumindo um campo gravitacional alinhado com a direção z , onde t é o tempo, c é a concentração de soluto (moles por unidade de comprimento na direção z), D é a constante de difusão do soluto, s é o coeficiente de sedimentação e g a aceleração da gravidade [27].

Observamos que o ordenamento é obtido devido forças capilares na superfície do líquido como sugere a figura 3b) onde há formação de um menisco entre duas esferas [28].

b) Deposição horizontal

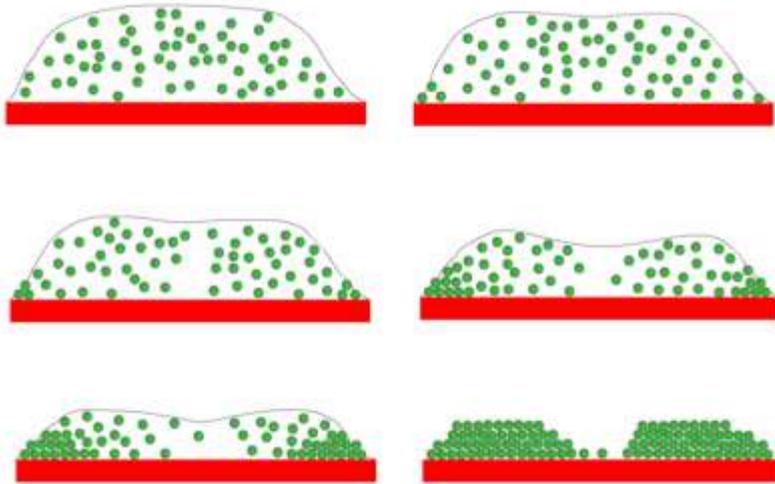


Figura 4. Sequência ilustrativa do método de deposição horizontal.

A deposição horizontal foi o método por evaporação utilizado neste trabalho para obtenção de filmes ordenados de esferas de poliestireno.

As principais interações que ditam o processo de cristalização por esse método são basicamente devidas à forças capilares entre as esferas, fato semelhante ao que ocorre na superfície do líquido pelo método de sedimentação por gravidade, levando a um movimento convectivo na solução e induzindo o ordenamento das esferas sobre o substrato [23,29].

Considerando a formação de uma monocamada, podemos determinar a força de atração entre duas esferas no plano horizontal, esta força é representada por:

$$F_x \approx 2\pi rc^2 \sigma (\sin^2 \psi c) \frac{1}{L}, \quad \text{sendo} \quad rc \ll L \ll \left(\frac{\sigma}{g(\Delta\rho)} \right)^{1/2} \quad (2)$$

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

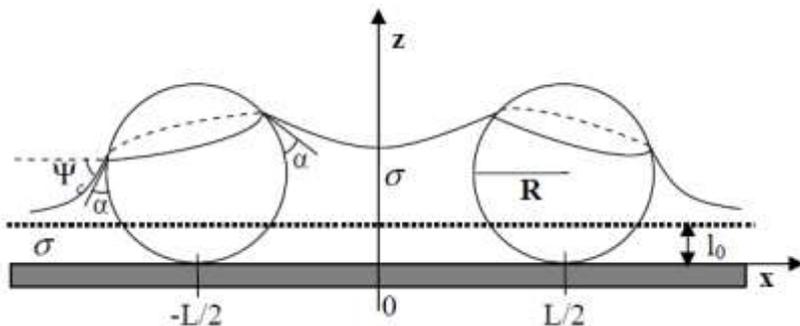


Figura 5. Ilustração do menisco formado entre duas esferas.

c) Deposição vertical

O mecanismo de ordenamento pelo método de deposição vertical também envolve forças capilares como o agente principal na cristalização da solução.

A seguir, uma figura que ilustra a obtenção de filmes ordenados por deposição vertical.

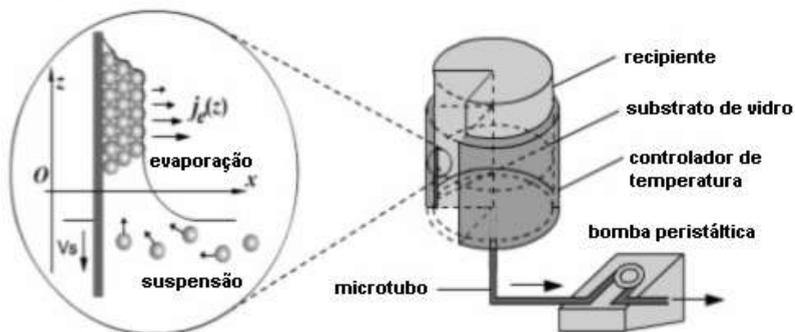


Figura 6. Exemplo de deposição vertical automatizada, onde $j_e(z)$ é a taxa de evaporação e v_s a velocidade com que o nível do líquido baixa.

Este sistema mostra como é possível variar os parâmetros, tais como temperatura, tempo de produção de filmes obtidos por evaporação, como temperatura através de um controlador e a diminuição do nível do fluido através de uma bomba peristáltica.

2.4.2 *Spin-Coating*

A técnica *spin-coating* consiste na deposição de uma solução sobre o substrato sólido (vidro ou silício no nosso caso) através do movimento de rotação. A solução espalha-se uniformemente e o solvente evapora mais rapidamente, devido à rotação. Parâmetros como concentração da solução, aceleração angular, velocidade angular, tempo, propriedades do solvente (viscosidade, por exemplo), temperatura e umidade ambientes são importantes para permitir maior controle da espessura já que influenciam diretamente na evaporação. Comparando com os filmes obtidos por evaporação, a técnica *spin-coating* permite a fabricação de filmes mais finos, com maior controle da espessura (camadas), maior reprodutibilidade e menor tempo de fabricação.

A seguir, alguns detalhes sobre os mecanismos de construção de filmes ordenados para cada solução utilizada neste trabalho.

a) Esferas de Poliestireno

No caso da utilização de soluções voláteis, como a solução de poliestireno coloidal monodisperso em água, a formação do cristal ocorre devido à perda de água por evaporação e perda de parte das esferas por centrifugação, sendo o material descartado pelas bordas do substrato. O ordenamento se estabelece pelo empacotamento das esferas devido a evaporação do solvente. Em geral obtém-se de uma a poucas camadas de esferas. O resultado é a formação de camadas coloidais hexagonais compactas.

b) Esferas de Sílica

O mecanismo de ordenamento para o método de *spin-coating* de soluções coloidais em meios pouco voláteis, como as esferas de sílica suspensas no monômero de acrilato, ocorre devido a uma competição entre as forças centrífuga e de viscosidade. O resultado é a formação de camadas coloidais hexagonais não-compactas [23,30,31].

2.5 Cristal Fotônico

Cristais fotônicos são estruturas que possuem constante dielétrica periódica, geralmente acarretando em bandas de *gap* fotônicos: faixas de frequências para as quais a luz não consegue se propagar através da estrutura. Para que esse efeito ocorra, essa periodicidade deve ser da ordem do comprimento de onda da luz incidente.

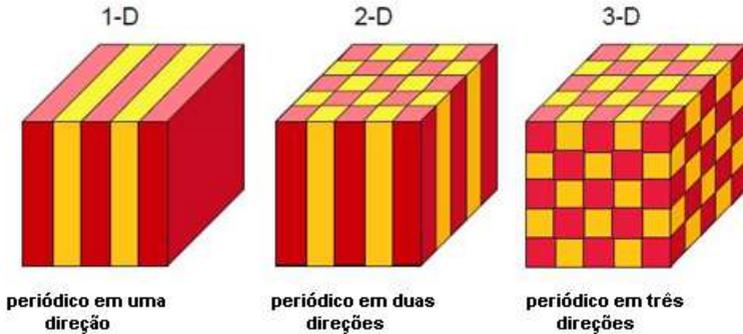


Figura 7. Exemplo de cristais fotônicos uni-, bi- e tri-dimensionais. As diferentes cores representam materiais com diferentes constantes dielétricas.

Como foi introduzido, podemos considerar um cristal fotônico como um análogo eletromagnético de um arranjo cristalino atômico, onde a periodicidade produz as conhecidas bandas de *gap*, semicondutores, entre outros tópicos de física do estado sólido.

A propagação de radiação eletromagnética em meios periódicos foi estudada pela primeira vez por Rayleigh em 1887, a partir da análise de peculiares propriedades na reflexão de um mineral cristalino composto por planos periódicos. (através do qual o tensor que representa a constante dielétrica passa por consecutivos “espelhos”). Este caso corresponde a um cristal fotônico unidimensional e Rayleigh identificou o fato de que este tipo de material tinha uma banda de *gap* estreita proibindo certa faixa de frequências de atravessar os planos. Esta banda de *gap* é dependente do ângulo devido a diferentes propriedades da luz para incidência não-normal produzindo reflexão de cores que variam nitidamente com o ângulo. (Na natureza, este efeito pode ser visto em asas de borboletas ou em bolhas de sabão) [32].

Considere a figura a seguir e ondas eletromagnéticas que se propagam inteiramente na direção z (incidência normal), atravessando as camadas de materiais dielétricos.

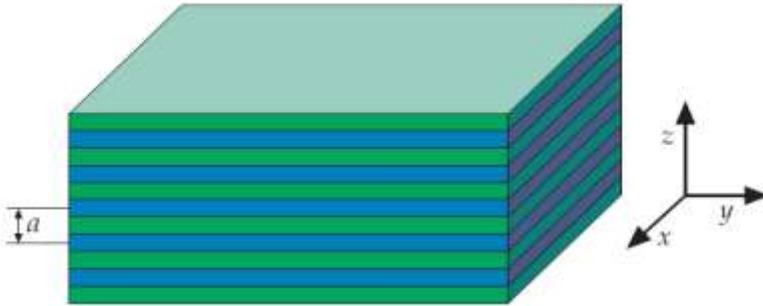


Figura 8. Filme multicamadas, onde as cores representam materiais com constantes dielétricas diferentes.

Esta configuração é o caso mais simples de cristal fotônico, o cristal fotônico unidimensional, podendo suas consequências serem generalizadas para periodicidades em 2 e 3 dimensões. O sistema da figura consiste na alternância de camadas de materiais com diferentes constantes dielétricas: um filme multicamadas. A forma tradicional de analisar este sistema foi pela primeira vez proposta por Rayleigh, e consiste em imaginarmos uma onda plana se propaga através do material considerando a soma das múltiplas reflexões e refrações que ocorrem em cada interface. Existem formas mais modernas de analisar essa situação e consiste na resolução das equações de Maxwell para um sistema com constante dielétrica periódica fazendo-se as devidas considerações quanto à simetrias espaciais que acarretam nos *gaps* fotônicos [1].

A seguir, uma simulação para três diferentes tipos de filmes multicamadas onde variou-se o valor para a constante dielétrica de um dos materiais envolvidos. Estes resultados foram adaptados de [1]

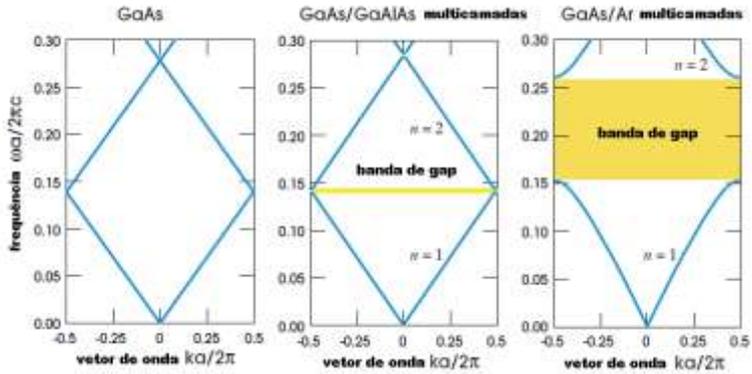


Figura 9. As estruturas de gaps fotônicos calculadas numericamente para propagação da luz no eixo z para três diferentes filmes. Nos três casos, cada camada tem comprimento $0,5 a$. À esquerda, todas as camadas tem a mesma constante dielétrica $\epsilon = 13$. Ao centro, a alternância de camadas com constantes dielétricas de $\epsilon = 13$ e $\epsilon = 12$. À direita, alternância de camadas com constantes dielétricas de $\epsilon = 13$ e $\epsilon = 1$. Adaptado de [1]

Fica evidente que o tamanho do gap fotônico depende da diferença dos valores das constantes dielétricas envolvidas.

O precursor nos estudos sobre propagação de ondas eletromagnéticas em meios periódicos nas 3 dimensões foi Felix Bloch em 1928. Sem saber, Bloch estendeu um teorema em uma dimensão de Floquet e provou que ondas em tal meio podem se propagar sem espalhamento [1,10].

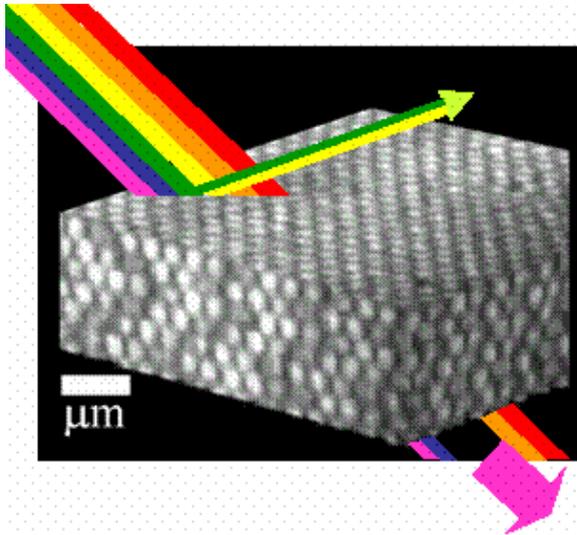


Figura 10. Cristal fotônico que “seleciona” certos comprimentos de onda.

Como foi mencionado, dependem do ângulo de incidência - embora seja possível a fabricação de cristais fotônicos que confinem ou proibam a propagação de certas frequências através de sua estrutura em todas as direções - da geometria do sistema, e das constantes dielétricas envolvidas.. Os cristais produzidos neste trabalho são periódicos em 3 dimensões e composto de esferas em arranjo hexagonal compacto para os filmes de esferas de poliestireno, sendo os interstícios preenchido com ar. Para os filmes de esferas de sílica o arranjo é hexagonal não-compacto e os interstícios preenchidos com acrilato. Abaixo uma figura com esferas em arranjo cúbico (arranjo diferente do obtido para os filmes obtidos no trabalho), apenas para ilustrar a situação discutida, onde é possível analisar estruturas em 2 e 3 dimensões através do efeito Bragg para a luz visível analogamente à estratégia de Rayleigh para o cristal fotônico unidimensional.

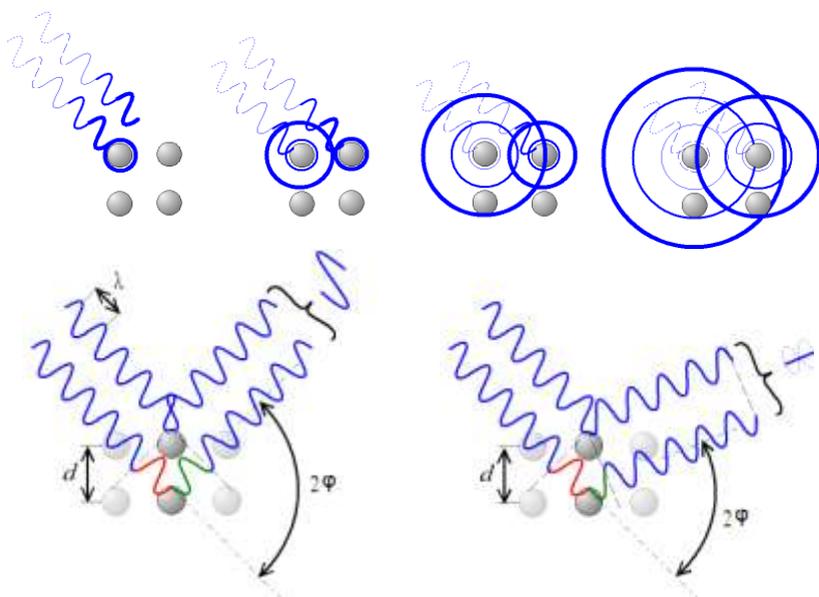


Figura 11. Espalhamento Rayleigh para luz visível. Ondas eletromagnéticas com comprimento de onda λ da ordem do comprimento de onda da luz visível incidindo com ângulo θ em uma estrutura periódica. A frequência da luz refletida depende da distância d , do ângulo θ e do comprimento de onda λ .

2.6 Fotoluminescência

Fotoluminescência é a emissão de luz por uma substância que foi previamente excitada ao receber energia de radiação eletromagnética. Quando a emissão se dá quase simultaneamente com a excitação ($t \sim 10^{-8}$ s), sendo que a emissão cai praticamente a zero quando a excitação cessa, chamamos o fenômeno de fluorescência, porém quando a emissão persiste por um tempo razoavelmente longo ($t \sim 10^{-6} - 10$ s) depois de a excitação desaparecer chamamos o fenômeno de fosforescência. A diferença entre os dois fenômenos fica mais clara quando consideramos os respectivos mecanismos: na fluorescência, o estado excitado é um singlete (Figura 12) e a transição para o estado fundamental é muito rápida e fácil. Na fosforescência o estado excitado é um tripleto (Figura 12) e a transição para o estado fundamental é mais

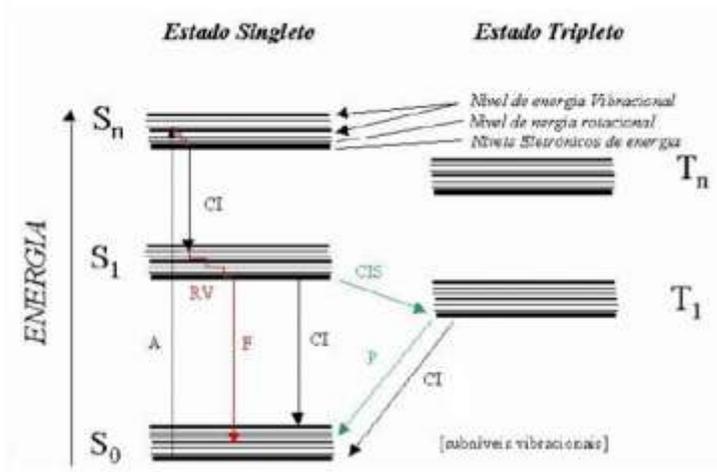


Figura 13. Diagrama de Jablonski modificado. (A) absorção de um fóton, (S_0) estado fundamental. (S_n) estado excitado singlete. (S_1) primeiro estado excitado singlete. (T_n) estado excitado tripleto. (RV) relaxamento vibracional. (CI) cruzamento interno ($t \sim 10^{-12}$ s). (CIS) cruzamento intersistemas ($t \sim 10^{-6}$ s). (F) Fluorescência ($t \sim 10^{-8}$ s). (P) Fosforescência ($t \sim 10^{-6} - 10$ s).

No modelo acima, um elétron absorve um fóton sendo excitado até o estado singlete S_n decaindo em seguida para o estado S_1 através de desexcitações vibracionais pelo processo denominado de cruzamento interno (processo onde não há emissão de fótons). Dentro do primeiro estado excitado (S_1) ocorrem relaxamentos vibracionais (RV), também sem ocorrência de emissão de fótons, até o nível mais baixo desta banda. Neste ponto podem ocorrer 3 fenômenos: 1) Decaimento para o estado fundamental S_0 (Fluorescência); 2) Cruzamento interno sem emissão, e 3) cruzamento intersistema (CIS) onde a energia é transferida ao estado tripleto. Neste último caso a relaxação para o estado fundamental pode resultar na emissão fosforescente.

A seguir curvas características para espectros de absorção e emissão de diferentes sistemas:

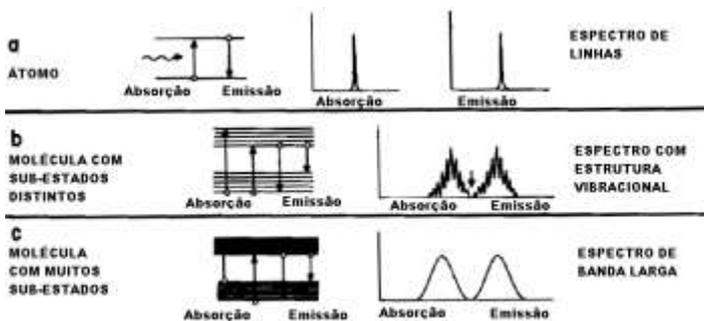


Figura 14. a) Linhas dos espectros de absorção e emissão típicos de átomos a baixa pressão na fase gasosa. b) Bandas dos espectros de absorção e emissão típicos de certas moléculas rígidas a baixa pressão na fase gasosa. c) Largas e suaves bandas dos espectros de absorção e emissão típicos de moléculas em solventes. Cada absorção e emissão corresponde a uma única transição eletrônica.

2.7 Grades de relevo

O material PS119 é um polímero fotosensível com grupos azocorantes laterais, os quais apresentam duas conformações moleculares com energias distintas: a forma *trans* e *cis*. A forma *trans* é termodinamicamente mais estável, e portanto, a forma adotada à temperatura e luz ambientes.

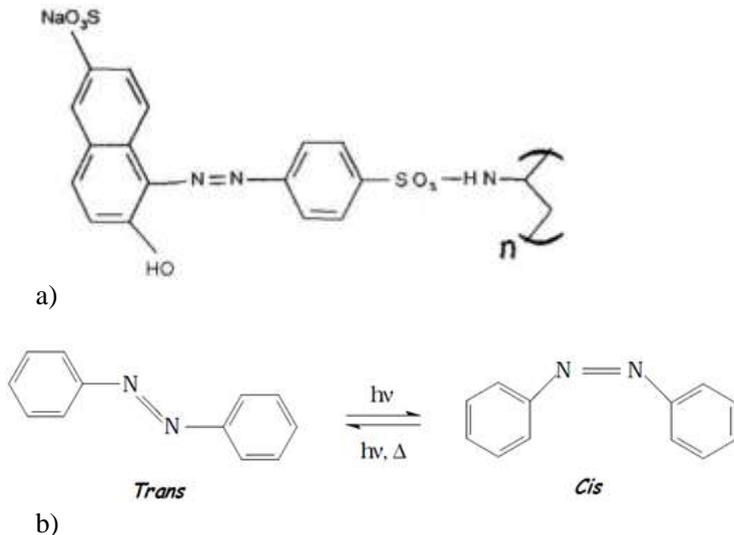


Figura 15. a) Estrutura do polímero fotosensível utilizado. b) Grupo azo encontrado nas moléculas do PS 119 onde ocorre a mudança estrutural entre os estados *trans* e *cis*.

O equilíbrio é alterado quando irradia-se luz com frequências absorvidas pelo material. Quando isto ocorre, as moléculas tendem a adotar o estado conformacional *cis*, no entanto, como o estado *cis* não é estável, estes isômeros podem retornar a forma *trans* espontaneamente e/ou serem ativados termicamente. Este processo, denominado fotoisomerização, é a chave para o grande número de aplicações desses materiais, tais como, armazenamento óptico, fotoinscrição de grades de relevo entre outros [34-40].

Existem vários mecanismos propostos para explicar o processo de formação de grades de relevo em sistemas poliméricos. No caso específico deste trabalho utilizamos intensidades relativamente baixas na inscrição (laser com centenas de mW/m^2 até $1\text{W}/\text{m}^2$). Neste caso, o efeito da temperatura é desprezível para a formação da grade e consideramos que o transporte de massa é puramente fotônico.

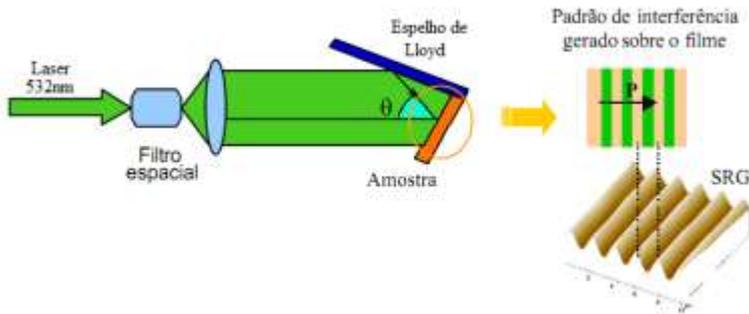


Figura 16. À esquerda, aparato experimental utilizado para formação de grades de relevo. À direita, grade de relevo formada. Adaptado de [37].

Neste processo que consideramos ser puramente fotônico, assumimos que as moléculas do polímero movem-se das regiões iluminadas para as não iluminadas do padrão de interferência criado através do laser e do espelho. As grades podem ser apagadas através de excitação térmica ou de luz polarizada.

Os filmes são fabricados com a técnica *casting*, onde o polímero é diluído em água na proporção de 1% em massa.

O período da grade de relevo pode ser determinado pela equação abaixo:

$$P = \frac{\lambda}{2\text{sen}\theta} \quad (3)$$

Onde P é o período da grade gerada, λ é o comprimento de onda do laser incidente, e θ é o ângulo entre a direção do feixe incidente e a direção do feixe refletido como indica a figura 17. A amplitude da grade depende do tempo de irradiação, potência do laser e da espessura do filme [41].

3 TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

3.1 Material

Serão descritos brevemente os principais materiais utilizados.

Substratos: Foram utilizadas lâminas de vidro e silício.

Matrizes:

O monômero acrilato de trimetilpropano etoxilado (*ethoxylated trimethylolpropane triacrylate* – ETPTA), que chamaremos simplesmente de acrilato, foi utilizado como matriz para as esferas de Sílica ordenadas.

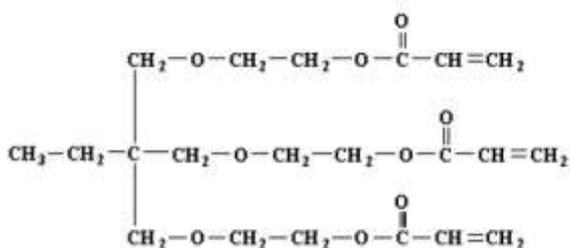


Figura 17. Estrutura química do monômero acrilato de trimetilpropano etoxilado.

O PS 119 foi usado como matriz para as esferas de poliestireno luminescentes, para posterior produção de grades de relevo no filme e ordenamento das esferas.

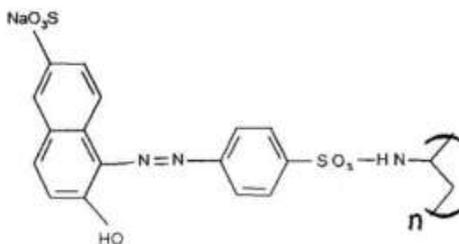


Figura 18. Estrutura química do PS 119.

O PVA (álcool polivinílico) foi usado como matriz para as esferas de poliestireno luminescentes, por ser transparente, possibilitando medidas de microscopia óptica de fluorescência para observação da emissão das esferas.

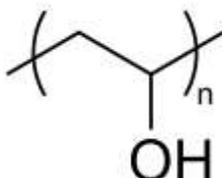


Figura 19. Estrutura química do PVA.

Reagentes:

Para a síntese das esferas de Sílica foram utilizados: álcool, hidróxido de amônia, água bidestilada deionizada, e teos (tetraetil ortosilicato – para ver a fórmula, consulte a figura 2).

Para a síntese das esferas de poliestireno foram utilizados: água bidestilada deionizada, estireno (para ver a fórmula, consulte a figura 1) e persulfato de potássio.

Fotoiniciador: O fotoiniciador 2-hidroxi-2-metil-1-fenil-1-propanona foi misturado ao monômero de acrilato para polimerizá-lo, sendo que a energia fornecida para a reação é proveniente de luz ultravioleta.

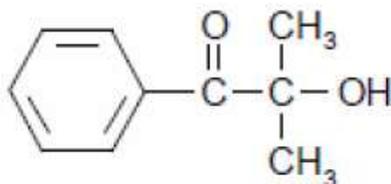


Figura 20. Estrutura química do fotoiniciador 2-hidroxi-2-metil-1-fenil-1-propanona.

Luminescente: O 4,7-bis(feniletinil)-2,1,3-benzotiadiazol ou CJ, como chamaremos durante o trabalho, foi utilizado como reagente na síntese de esferas de poliestireno e para ser incorporado no acrilato, que serve de matriz polimérica para as esferas de sílica.

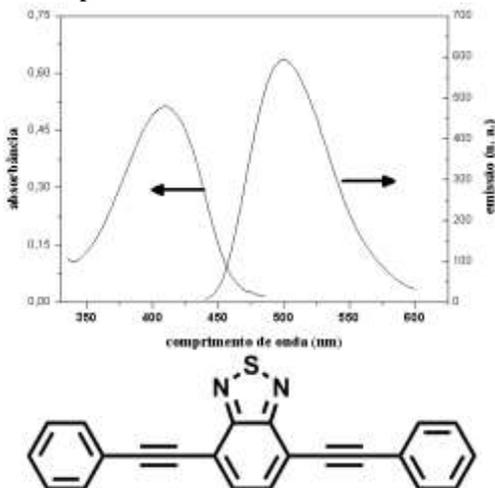


Figura 21. À esquerda, estrutura molecular do 4,7-bis(feniletinil)-2,1,3-benzotiadiazol (CJ). À direita, espectros de emissão e absorção da molécula.

Ferrofluido: Ferrofluidos são partículas magnéticas da ordem de 1 a 10 nm de diâmetro e dispersas em um meio líquido. A suspensão destas partículas é mantida por forças repulsivas estéricas, no caso de ferrofluidos surfactados, ou coulombianas, no caso dos ferrofluidos iônicos. Foi utilizado o ferrofluido iônico comercial EMG 507 da empresa Ferrotec. Sua composição é uma mistura de Magnetita (0,4 - 1,1%), um dispersante (0,5 - 1,5%) e água (97,4 - 99,1%).

3.2 Sínteses

a) Sílica

O reator da reação em geral, um béquer de plástico, é limpo com uma solução aquosa, sendo 2% ácido fluorídrico para remoção de impurezas e gordura. Em seguida é lavado com água bidestilada deionizada (água mili-q) para remoção de resíduos do ácido.

Os reagentes são misturados dentro do béquer por um agitador magnético e acrescentados nesta sequência: Etanol (99,5% P.A), água mili-q, hidróxido de amônia. Deixa-se misturar por 1 a 2 minutos e por fim acrescenta-se o último reagente, o tetraetil ortossilicato (TEOS 98%).

Deixa-se reagir por 4 horas (no caso deste trabalho). O tempo pode variar entre 3 a 8 horas com possível acréscimo de teos e água para crescimento gradativo das esferas.

Passadas as 4 horas, a solução é centrifugada a 6000 rpm por cerca de 5 minutos (o tempo depende do diâmetro das esferas), com a finalidade de lavar as esferas, separando-as das outras substâncias que sobraram. Por ser mais densa que os outros componentes, as esferas decantam mais rapidamente sendo possível trocar o solvente, redispersar as esferas com a ajuda de um ultrassom e repetir o processo pelo menos 3 vezes para garantir que a solução resultante é composta apenas de esferas e do solvente que se deseja.

As receitas seguidas como base eram conhecidas, trabalhado este desenvolvido no LabSin da UFSC. Apenas uma variação nova com ferrofluido como um dos reagentes foi testada. As receitas, os detalhes e caracterização das mesmas encontram-se na seção 4.

As proporções dos reagentes, a dinâmica de acréscimo dos reagentes, velocidade de rotação do agitador magnético e temperatura influenciam na monodispersidade e determinam o diâmetro das esferas.

b) Poliestireno

A reação ocorre dentro de um reator fechado com 5 bocas lacradas com rolhas (por onde se injetarão os reagentes), sendo que uma rolha localizada no centro da tampa é atravessada por uma haste de uma hélice que é conectada a um agitador mecânico possibilitando a necessária agitação da solução durante o procedimento.

Tanto o reator como a hélice são lavados com álcool, em seguida com água e detergente, e finalmente enxaguados com água destilada.

Após a lavagem do reator e da hélice, o sistema é montado dentro da capela e com o reator já contendo 150 ml de água mili-q, e posicionado dentro de um banho-maria. Liga-se o agitador mecânico para verificar o ajuste da hélice (não pode tocar a base do reator e totalmente submersa. O agitador permanece ligado a partir deste momento com velocidade de 140 rpm.

Após todo este ajuste, a primeira coisa a se fazer é conectar a bomba de vácuo a uma das bocas, através de uma mangueira. Um bico de vidro substitui uma das rolhas para o encaixe. Liga-se a bomba de vácuo por aproximadamente 30 minutos.

Em seguida, liga-se o banho-maria e ajusta-se a temperatura para 65°C e passa-se um fluxo de gás nitrogênio (N₂) através de uma mangueira que sai de um cilindro e que possui uma seringa na ponta que deve perfurar uma das rolhas. Essas condições se mantêm até o término da reação. Usa-se uma segunda mangueira com seringa em uma das pontas, para perfurar outra rolha. A outra extremidade desta segunda mangueira fica mergulhada em um béquer com água, apenas para verificação de que o fluxo está estabelecido e constante.

Várias receitas foram utilizadas, sendo 2 principais já conhecidas. As receitas, bem como sua caracterização encontram-se na seção 4. Abaixo, descreveremos a receita 1 como exemplo para explicação do procedimento.

Quando a temperatura de 65°C é atingida, acrescenta-se com o auxílio de uma seringa de vidro 4,5 ml de estireno e após 30 minutos, acrescenta-se também com uma seringa 0,7684g de persulfato de potássio que é previamente dissolvido em 5ml de água mili-q.

Para a receita de esferas luminescentes, usou-se como base a receita que fornece esferas com 150nm de diâmetro, sendo a única diferença que dissolvemos 1% em massa (com relação à massa de estireno) de CJ no estireno.

A reação dura 4 horas. Ao término, desliga-se o banho-maria e espera-se a temperatura baixar para desmontar o equipamento e armazenar a solução em geladeira.

A solução final é centrifugada a 6000 rpm por pelo menos 3 vezes durante 180 minutos.

As proporções dos reagentes principalmente, e parâmetros como velocidade de rotação do agitador mecânico e temperatura influenciam na monodispersidade e determinam o diâmetro das esferas.

3.3 Fabricação dos filmes

3.3.1 Preparação do Substrato

a) Silício

O silício adquirido comercialmente vem na forma de discos de 10 cm de diâmetro e cortado em pequenos quadrados com lado de 1,5 cm. Os substratos são então posicionados em um suporte, depois são submetidos a 15 minutos de ultrassom dentro de um béquer com água para limpeza, e em seguida secos com gás Nitrogênio. Para produzir os filmes com esferas de poliestireno, a solução que será pipetada no substrato é composta de água e esferas, por isso, usou-se um procedimento de hidrofilição do silício. Uma solução com 20 ml de água hidrogenada (H₂O₂), 20 ml de hidróxido de amônia e 100 ml de água mili-q foi preparada em um béquer onde mergulhou-se o suporte contendo os substratos. Em seguida o béquer é mantido em banho térmico de 82°C por 1 hora.

b) Vidro

As lâminas de vidro foram cortadas em vários formatos que dependiam da aplicação. Foram lavadas segundo o seguinte protocolo: lavagem a mão uma a uma com água e detergente, em seguida cobertas com acetona em um béquer e deixados por 30 minutos no ultrassom. Depois, troca-se acetona por álcool e deixa-se mais 30 minutos no ultrassom. Por fim, troca-se o álcool por água destilada e deixadas no ultrassom por mais 30 minutos.

Para os filmes de esferas de poliestireno e para os filmes de PS119 + esferas de poliestireno, as lâminas de vidro foram hidrofiliadas da seguinte forma: as lâminas foram deixadas no ultrassom por 15 minutos enquanto estavam mergulhadas em um béquer com a solução de KOH, hidróxido de Amônia e água.

3.3.2 Método de fabricação de filmes por Evaporação

Filmes de esferas de poliestireno e filmes de PS119+Esferas de poliestireno foram fabricados a partir deste método sobre silício e vidro respectivamente.

As lâminas de vidro e silício hidrofílicas foram niveladas e fixadas com fita dupla-face. Depois, pingou-se 30 $\mu\text{L}/\text{cm}^2$ nas lâminas com uma micropipeta e as mesmas foram cobertas com uma placa de Petri para tornar a evaporação mais lenta. Foram feitos testes variando a concentração de esferas. Filmes com 10, 20, 30 e 40% de esferas foram fabricados, onde observou-se que os melhores filmes foram feitos para as concentrações de 10 e 20%.

Os filmes de esferas de poliestireno, por evaporação, apresentam ordenamento muito bom que foi comprovado por medidas de microscopia de força atômica, porém obtido apenas em domínios pequenos a olho nu, impossibilitando medidas ópticas.

Os filmes de PS119+esferas de poliestireno luminescentes foram fabricados depositando-se 50 μL em cada lâmina variando-se as concentrações relativas de PS119 e esferas, onde iniciamos com 1 μL de solução contendo esferas (em água, na proporção de 10%) e 49 μL de PS119 (em água, na proporção 1% em massa). Foram fabricados filmes para 7 concentrações relativas diferentes, onde aumentou-se gradativamente a quantidade de esferas. Posteriormente foram produzidas as grades de relevo e os filmes caracterizados por microscopia de força atômica. Os melhores filmes para observação foram os com menores concentrações de esferas.

Estes filmes também foram utilizados para observação no microscópio óptico de fluorescência.

3.3.3 *Spin-Coating*

A seguir, detalhes experimentais sobre a utilização da técnica *spin-coating* para os diferentes tipos de soluções (sílica e poliestireno). O modelo do *spin-coater* utilizado foi o Laurell, WS-400B-6NPP/LITE/10K).

a) Poliestireno

Foram depositados de 15 a 20 μL da solução de água e esferas, esferas com e sem luminescência, sendo 30% esferas, em lâminas de

silício hidrofílicas. Variou-se o parâmetro velocidade para obtenção de um bom ordenamento e da obtenção de uma monocamada, sendo que o tempo foi de 2 minutos. A seguir uma tabela onde variou-se o parâmetro velocidade.

Um segundo procedimento um pouco diferente, porém semelhante foi realizado com as esferas luminescentes, utilizando PVA como matriz. Neste caso, a idéia era termos um filme com uma concentração muito baixa de esferas, aproveitando o fato de o polímero ser transparente para observar a emissão das esferas com a técnica de microscopia óptica de fluorescência. Foram depositados 50 μL de PVA+esferas, ao todo, sendo que variou-se as concentrações relativas entre os dois componentes da solução. Foram obtidos filmes de 1 a 30% em volume de solução de esferas (solução de esferas em água com 10% em massa de esferas) sendo a porcentagem restante da solução de PVA (PVA diluído em água na proporção de 1% em massa). A concentração mais adequada para observação foi de 1,5% de esferas.

b) Sílica

A solução de Acrilato+Sílica, assim como a solução de Acrilato+CJ+Sílica (CJ misturado ao acrilato – acrilato luminescente) é depositada em lâminas de silício sendo a proporção entre Acrilato e Sílica em massa de 1:1. As esferas usadas para fabricação de filmes ordenados tem diâmetros em torno de 300 e 600 nm.

Pra os filmes luminescentes diluiu-se 0,00167g de CJ em 4ml de Acrilato. Proporção de aproximadamente 1:2700 em massa. A idéia era adicionar uma pequena quantidade de forma que a solução ficasse suficientemente luminescente mas sem modificar suas propriedades.

Os parâmetros para fabricação para ordenamento das esferas de sílica, com e sem matriz, luminescente foram os mesmos.

Antes da utilização do *spin-coater* as soluções foram preparadas da seguinte forma: na última centrifugação, o álcool é substituído por acrilato, ou acrilato+CJ, sendo que deixa-se uma pequena parte de álcool para facilitar a redispersão (devido a viscosidade alta do monômero), novamente com a ajuda do ultrassom.

Feito isso, os tubos contendo a solução ficam destampados por um dia para que todo o álcool evapore restando somente Acrilato e Sílica ou Acrilato luminescente e sílica.

Por fim, são adicionados de 3 a 4% em massa de fotoiniciador à solução logo antes da fabricação dos filmes, pois é através da reação de fotopolimerização do acrilato que o ordenamento obtido com o *spin-coater* é mantido após exposição do filme à radiação ultravioleta.

Foram depositados 40 μL da solução (Acrilato+Sílica+Fotoiniciador) sobre o substrato de Silício já posicionado sobre o *spin-coater*.

Variou-se os parâmetros velocidade e tempo, sendo que quando o ordenamento é obtido, podemos observar a olho nu a formação de uma estrela de seis pontas formada por luz branca incidente no filme que é difratada pela nano-estrutura. Também é possível observar em toda a extensão do filme diversas cores dependendo do ângulo de visão, pelo mesmo motivo.

Os melhores filmes foram feitos com esferas que tinham diâmetro em torno de 700nm. O tempo de rotação foi de 10 a 20 minutos e o tempo de polimerização de 5 a 10 minutos. A polimerização é sempre feita nos minutos finais do ordenamento, para que não haja manipulação do filme e para que o ordenamento recém atingido seja mantido. Variou-se a velocidade de 600 a 1000 rpm, sendo que os melhores filmes foram feitos com a velocidade de 600rpm e onde o efeito óptico ficou mais evidente por ser um filme mais espesso e portanto, com mais camadas. A luz ultra-violeta é proveniente de uma lâmpada (G-Light Germicide Lamp, 20W) adaptada a um suporte de PVC posicionado logo acima do *spin-coater*.

Foram fabricados 4 variedades de filmes:

- Filmes com esferas de sílica ordenadas na matriz de acrilato
- Filmes com esferas de sílica ordenadas na matriz de acrilato luminescente
- Filmes com buracos (remoção química das esferas) ordenados na matriz de acrilato
- Filmes com buracos ordenados na matriz de acrilato luminescente

As esferas foram removidas por corrosão química mergulhando-se os filmes em uma solução contendo 2% de HF (ácido fluorídrico) diluído em água.

3.4 Caracterização dos filmes

3.4.1 Espectroscopia UV-VIS

A técnica de espectroscopia UV-VIS consiste em incidir luz na faixa visível e próxima do espectro eletromagnético, para observar as transições sofridas pelas moléculas ao absorverem energia proveniente da radiação eletromagnética. Esta técnica é complementar à espectroscopia de luminescência, sendo que na luminescência trabalha-se com transições do estado excitado para o estado fundamental, enquanto que na absorção mede-se transições do estado fundamental para o estado excitado.

Foram realizadas medidas de espectroscopia no UV-VIS na caracterização das soluções de esferas de poliestireno (luminescentes e não luminescentes), dos filmes nanoestruturados com esferas de sílica (luminescentes e não luminescentes) e da solução com o CJ diluído em álcool. O equipamento utilizado foi o espectrofotômetro da Ocean Optics USB4000 existente em nosso laboratório. Foram realizadas medidas de absorção e de emissão das amostras.

3.4.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Microscopia eletrônica por transmissão (TEM)

O MEV produz imagens de uma amostra por varredura de um feixe de elétrons com alta energia. Os elétrons interagem com os átomos que compõem a amostra e produzem sinais que contêm informações sobre a topografia da superfície da amostra, composição e outras propriedades, como condutividade elétrica.

As medidas de microscopia eletrônica de varredura foram realizadas no Laboratório Central de Microscopia Eletrônica (LCME) da Universidade Federal de Santa Catarina para analisar as esferas sintetizadas, bem como os filmes nanoestruturados. O aparelho utilizado foi o JEOL JSM-6390LV Scanning Electron Microscope, que é um microscópio de varredura convencional com filamento de tungstênio; voltagem de aceleração: 0.5 a 30KV; Magnificação 25x a 300000x; Resolução alta tensão: 3nm e baixa tensão: 4nm; Modo baixo vácuo incluído – Permite observar com excesso de água; Acomoda amostras de até 15 cm de diâmetro.

O microscópio eletrônico de transmissão (TEM) é uma técnica de microscopia na qual um feixe de elétrons é emitido em direção a uma amostra ultra fina, interagindo com a amostra enquanto a atravessa. Uma imagem é formada na interação dos elétrons transmitidos através da amostra; a imagem é ampliada e focada em um dispositivo de imagem.

As medidas de microscopia de transmissão eletrônica foram realizadas no Laboratório Central de Microscopia Eletrônica (LCME) da Universidade Federal de Santa Catarina para análise das esferas de sílica sintetizadas com ferrofluido com o objetivo de confirmação da incorporação das partículas magnéticas pelas esferas. O aparelho utilizado foi o JEM-2100 TEM destinado a análise de metais e cerâmicas com as seguintes características: Voltagem de aceleração máxima de 200 kV, magnificação de 2000X a 1.200.000X, diâmetro mínimo de feixe de 1,5nm, estágio goniométrico com módulo de inclinação duplo de $\pm 40^\circ$, análise de raios-x (EDS), sistema de espectrometria por dispersão de energia, difração de elétrons SAD, difração com feixe convergente CBED, exposição de negativos. Estes dados foram obtidos no site do LCME: <http://www.lcme.ufsc.br>

3.4.3 Microscopia de Força Atômica (AFM)

A técnica de microscopia de força atômica (*atomic force microscopy* – AFM), tem se tornado, uma das principais ferramentas na análise de superfícies de materiais sólidos, com resoluções que podem atingir escalas nanométricas. A técnica baseia-se na varredura da superfície do material por uma ponta de prova (que chamaremos de ponteira) registrando-se as forças de atração e repulsão que esta sofre, devido ao contato (físico ou não) com a superfície.

Os modos de fazer as imagens referem-se fundamentalmente à distância mantida entre a ponteira e a amostra, no momento da varredura, e às formas de movimentar a ponteira sobre a superfície a ser estudada. Esses modos podem ser divididos em três tipos: operação em contato, não-contato e *Tapping Mode* (Intermitente). A escolha do modo apropriado depende da aplicação específica que se deseja fazer.

A morfologia das esferas, e dos filmes nanoestruturados foram analisados. O modelo do AFM utilizado foi o Nanosurf Easyscan, existente em nosso laboratório.

3.4.5 Microscopia óptica de fluorescência

As amostras são irradiadas com luz que excita as moléculas luminescentes e observadas através de um microscópio óptico. Análises foram realizadas em um microscópio modelo Olympus – Bx40–FL e os resultados digitalmente registrados podendo-se variar o tempo de exposição, bem como a intensidade e frequência do feixe incidente na captura de imagens.

3.4.6 Magnetometria de amostra vibrante (VSM)

O magnetômetro de amostra vibrante ou VSM é um instrumento científico que mede propriedades magnéticas, inventado em 1955 por Simon Foner no Lincoln Laboratory do MIT.

Se uma amostra de qualquer material é submetida a um campo magnético uniforme, criado entre os pólos de um eletroímã, um momento de dipolo será induzido. Se a amostra vibra senoidalmente, uma corrente elétrica senoidal pode ser induzida em bobinas adequadamente posicionadas. O sinal tem a mesma frequência da vibração e sua amplitude será proporcional ao momento magnético, amplitude e posição relativa ao sistema de bobinas.

Através da medição do campo, é possível obter a curva de histerese do material.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Esferas de Poliestireno

4.1.1 Receitas

Foram seguidos basicamente 2 protocolos principais já conhecidos para produção das esferas de poliestireno que chamaremos de receitas. Uma das receitas fornece esferas com diâmetro em torno de 140 nm e a outra fornece esferas com diâmetro em torno de 250 nm. A partir dessas 2 receitas várias diferentes receitas foram criadas na tentativa de acrescentar diferentes tipos de materiais luminescentes diluídos no estireno com a intenção de incorporá-los às esferas e torná-las emissoras de luz. Para todas as receitas, o tempo de reação foi de 4 horas, a velocidade de rotação de 140 rpm e a temperatura do banho térmico de 65°C. A seguir uma lista e uma tabela expõem as diferentes receitas realizadas:

Receita 1 – 5 ml de estireno, 150 ml de água mili-q, 0,1921g de persulfato de potássio diluídos em 5 ml de água mili-q.

Receita 2 – 20 ml de estireno, 150 ml de água mili-q, 0,7684g de persulfato de potássio diluídos em 10 ml de água mili-q.

Receita 3 – Receita 1 + 0,04g de CJ diluídos no estireno (aproximadamente 1% em massa com relação à massa de estireno utilizado)

Receita 4 – Receita 2 + 0,08g de CJ diluídos no estireno (aproximadamente 1 % em massa com relação à massa do estireno utilizado)

Receita 5 – Receita 1 + 0,04 de PMDO (luminescente que emite na cor vermelha) diluídos no estireno utilizado, também na proporção 1% com relação à massa de estireno.

Receita 6 – Receita 1 + 0,04 de F8BT (luminescente que emite na verde) diluídos no estireno utilizado, também na proporção 1% com relação à massa de estireno.

Receita 7 – Receita 1 + 0,04 de PFO (luminescente que emite na cor azul) diluídos no estireno utilizado, também na proporção 1% com relação à massa de estireno.

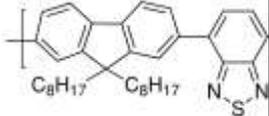
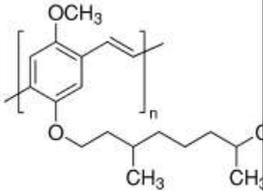
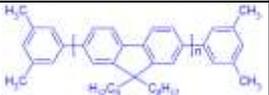
Tabela 1. Diferentes sínteses realizadas e seus respectivos resultados.

Receita	Resultado (formação de esferas)	Diâmetro (nm)	Luminescência
1	sim	130 - 150	-
2	sim	240 - 260	-
3	sim	130 - 150	Sim (Solução homogênea e luminescente)
4	sim	240 - 260	Não (houve nítida separação entre o CJ e a solução de esferas)
5	sim	130 - 150	não
6	sim	130 - 150	não
7	não	-	-

O único material luminescente que forneceu resultados promissores na tentativa de incorporá-lo nas esferas luminescentes foi o CJ.

A seguir uma tabela de alguns dos outros materiais luminescentes utilizados sem sucesso:

Tabela 2. Materiais luminescentes utilizados nas tentativas de incorporá-los às esferas de poliestireno.

No me Comercial	Fórmula Química	Nomenclatura
F8 BT		Poly[(9,9-di-<i>n</i>-octylfluorenyl-2,7-diyl)-<i>alt</i>-(benzo[2,1,3]thiadiazol-4,8-diyl)]
PM DO		Poly[2-methoxy-5-(3',7'-dimethyloctyloxy)-1,4-phenylenevinylene]
PF O		Poly(9,9-dioctylfluorenyl-2,7-diyl)

Os materiais da tabela acima são poliméricos. Em princípio imaginava-se que seria difícil a incorporação de um polímero no crescimento de outro (poliestireno), pois as interações químicas iriam favorecer a segregação.

Como pode ser visto na figura 21, a estrutura molecular do CJ é de uma molécula pequena. Neste caso, também é pouco provável que tenha ocorrido uma associação química com o poliestireno, mas o fato de que a molécula ser pequena deve ter permitido a sua incorporação física durante o crescimento do poliestireno.

4.1.2 Caracterização morfológica das esferas e dos filmes

Abaixo, imagens de MEV das esferas produzidas seguindo-se algumas das receitas da sub-seção anterior. Os filmes foram preparados por *spin-coating* sobre silício sem parâmetros bem definidos, pois o

objetivo era apenas verificarmos o tamanho e monodispersidade das esferas. Apenas a receita 3 resultou em esferas luminescentes.

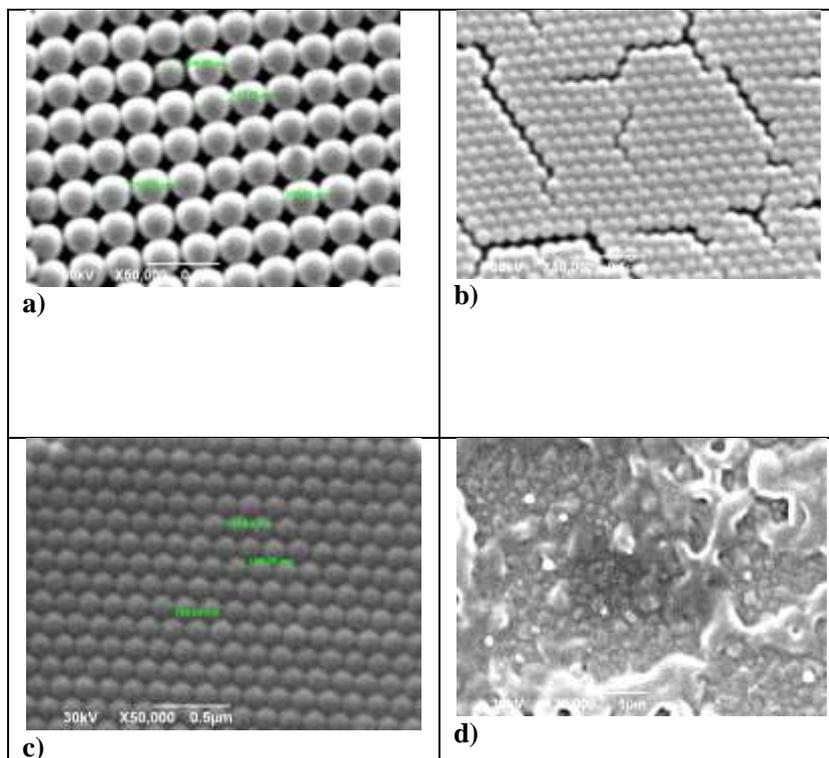


Figura 22. a) Receita 2. b) Receita 3. c) Receita 5. d) Receita 7. Todas as receitas, com exceção da receita 7 resultaram em esferas receita 3 na qual utilizamos o composto CJ.

Foram realizadas medidas de microscopia óptica nos filmes nanoestruturados produzidos com as esferas de poliestireno fabricados pelas técnicas de *spin-coating* e de deposição horizontal (*casting*). Os filmes feitos por sedimentação gravitométrica ficaram muito rugosos e por isso, suas medidas foram descartadas.

A intenção é verificar o ordenamento obtido. Como a frequência da cor refletida depende do número de camadas, podemos observar os vários domínios de ordenamentos obtidos para diferentes números de camadas e ajustar os parâmetros para obtenção de um filme homogêneo.

Em alguns filmes *casting* obtivemos bom ordenamento, sendo que é possível observarmos em uma das amostras uma estrela de seis pontas quando incidimos luz branca na superfície. A estrela é uma figura de difração devido ao ordenamento hexagonal, que neste caso, é compacto.

A seguir, uma sequência de imagens de filmes feitos através da técnica de *spin-coating*, onde variou-se o parâmetro velocidade. A solução pipetada no substrato tem concentração de 30% em massa de esferas dispersas em água. Os filmes foram fabricados em duas etapas. A primeira com velocidade fixa que variou de filme pra filme durando 2 minutos. E a segunda com velocidade de 4000 rpm para todos durando 20 segundos.

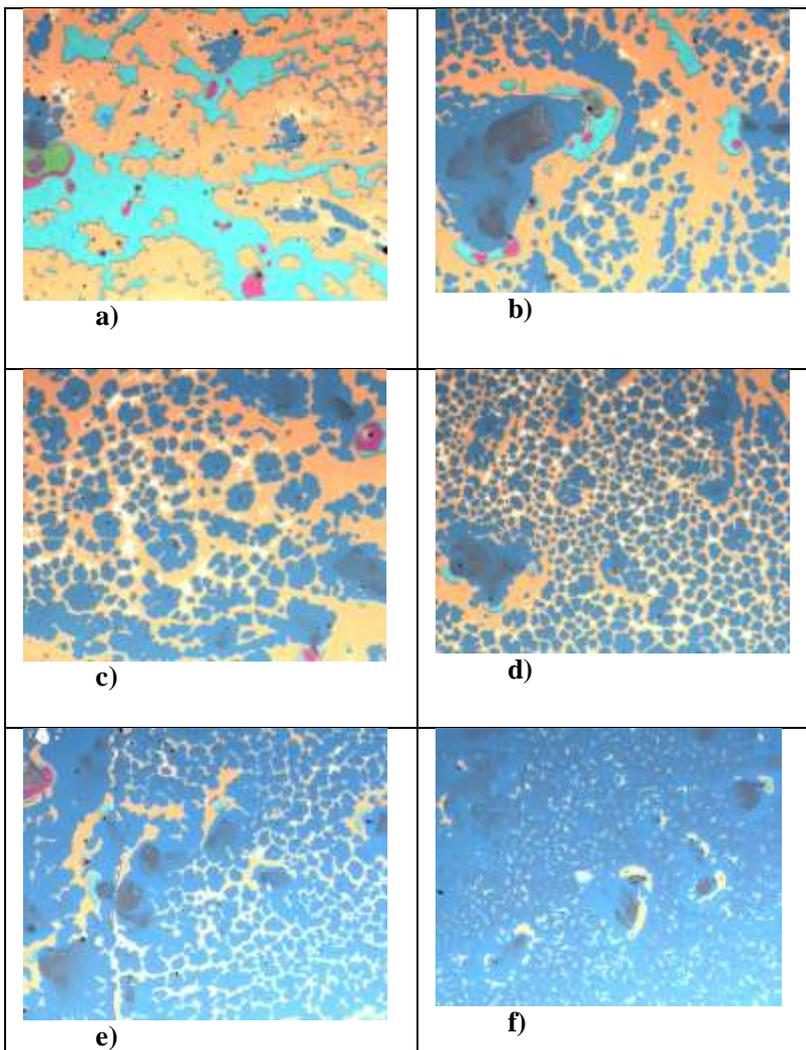


Figura 23. Imagens de microscopia óptica de filmes de esferas de poliestireno fabricados por *spin-coating*. a) 1000 rpm b) 1500 rpm c) 1800rpm d) 2300 rpm e) 2500 rpm f) 2800 rpm.

A cor azul-escuro nas imagens acima representa uma monocamada, ou seja, uma única camada de esferas ordenadas.

O ordenamento do filme f) da figura 23 também foi verificado por AFM, onde um padrão hexagonal compacto observa-se o padrão hexagonal compacto esperado. Do lado esquerda, a imagem de contraste de fase fornece uma melhor definição dos contornos e mostra que o

filme é bastante homogêneo. Do lado direito a imagem topográfica em uma região menor mostra que o empacotamento hexagonal sofre mudanças direcionais. Esta imagem corresponde ao filme com melhor ordenamento obtido por esta técnica e assim podemos comparar a eficiência e aplicabilidade das duas técnicas. Lembrando que por *spin-coating* é possível obter em geral de uma a poucas camadas e por *casting*, o filme resultante possui inúmeras camadas sendo muito mais espesso. Este fato foi reforçado por medidas de espectroscopia e seus efeitos serão discutidos no capítulo seguinte.

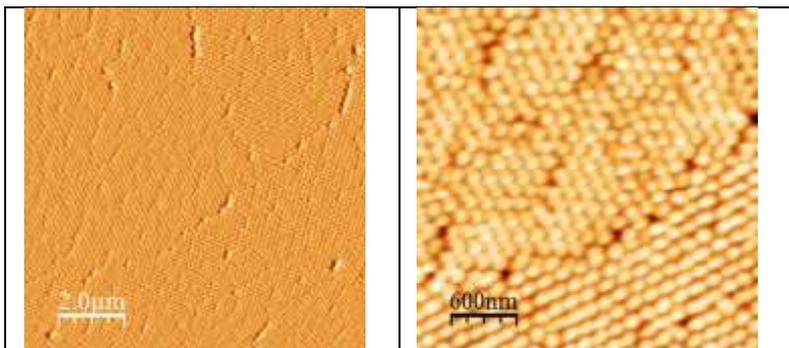


Figura 24. À esquerda, imagem de AFM com contraste de fase. À direita, imagem topográfica de AFM.

Os filmes feitos por deposição horizontal foram fabricados utilizando-se 4 concentrações diferentes de esferas: 10, 20, 30 e 40% em massa. Sendo que os filmes de 10 e 20% ficaram bons apresentando regiões homogêneas.

A seguir, sequência de imagens em ordem de aumento de um filme feito por deposição horizontal (*casting*) com concentração de 20%. Novamente, as diferentes cores indicam espessuras distintas.

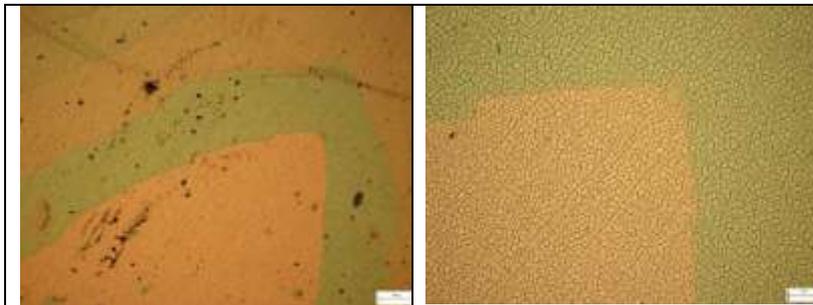


Figura 25. Imagens de microscopia óptica com aumentos de 100 e 200 X respectivamente de filme *casting* de esferas de poliestireno. As barras de comprimento nas legendas das figuras têm 100 e 60 μm respectivamente.

Com o AFM, analisamos também o ordenamento destes filmes, onde novamente o arranjo hexagonal é perfeitamente visível.

Como podemos ver na figura 26, o mesmo filme *casting* analisado na sub-seção anterior por microscopia óptica foi submetido à análise de AFM. A mesma região foi medida com a finalidade de comprovarmos o auto-ordenamento.

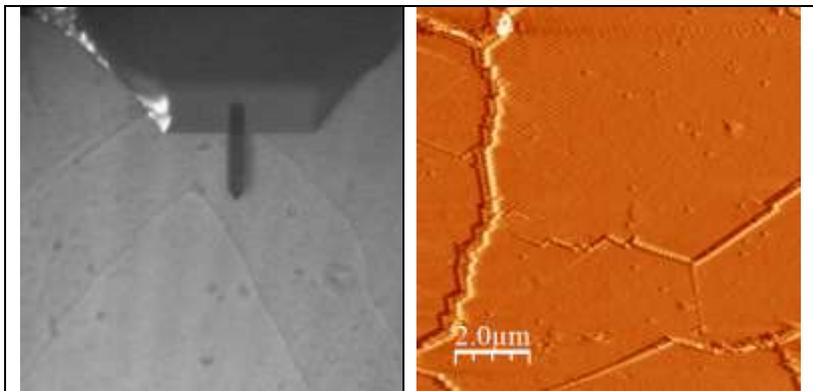


Figura 26. À esquerda, imagem gerada pela micro-câmera do AFM mostrando o suporte da ponteira que realiza a varredura e ao fundo o filme com 20% de esferas caracterizado na sub-seção anterior. À direita, imagem de AFM com contraste de fase da região mostrada na figura à esquerda.

Na figura 27, apresentamos a imagem de AFM de uma área menor dentro da região mostrada na figura 25. Aqui podemos visualizar

em detalhes o padrão hexagonal compacto e a monodispersidade das esferas.

Com auxílio do software, podemos medir o diâmetro das esferas via AFM, sendo que, sem surpresas, obtemos os valores típicos de diâmetros em torno de 140 nm anteriormente obtidos na técnica de microscopia de varredura eletrônica.

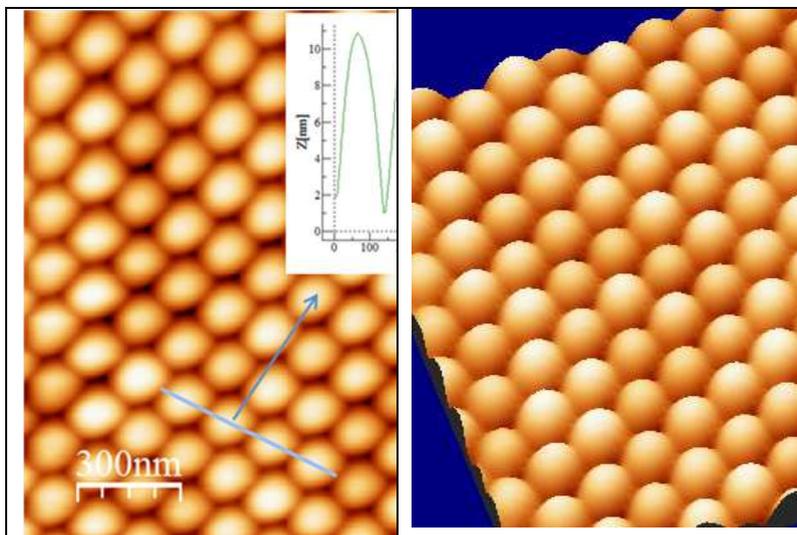


Figura 27. À esquerda, imagem de AFM do filme *casting* com 20% de esferas, onde plotou-se um gráfico das alturas relativas X posições do corte em azul delimitado na parte inferior da figura. À direita, perspectiva em 3 dimensões da imagem à esquerda gerada por *software* de tratamento de imagens geradas pelo AFM.

Mediu-se também a diferença de altura entre duas camadas na fronteira de duas cores na figura 25. Como podemos ver na figura 28, esse valor fica em torno de 100 – 120 nm que é próximo ao diâmetro de uma esfera, indicando que a mudança de cor equivale a uma mudança de patamar de 1 camada de esferas.

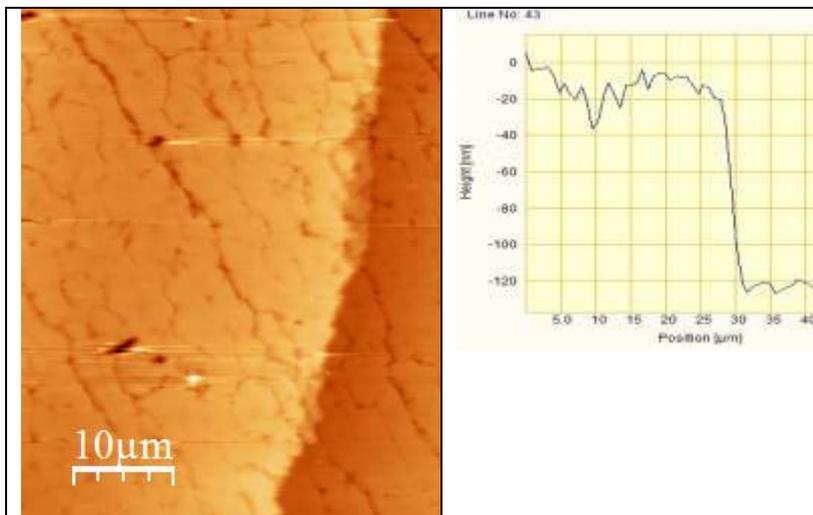


Figura 28. À esquerda, imagem de AFM da interface entre duas camadas. À direita, gráfico das alturas relativas X posição de um corte horizontal.

Um diferente tipo de ordenamento foi testado com grades de relevo, onde dispersou-se as esferas no polímero PS 119, sendo que os filmes foram fabricados por *casting* como descrito na seção 3.3.2 para posterior produção de grades de relevo. O objetivo era observarmos algum tipo de ordenamento ao longo de linhas paralelas às cristas e vales que formam a grade. Diferentes concentrações de esferas foram utilizadas, porém após a evaporação, diferentes regiões do mesmo filme apresentavam concentrações diferentes de esferas, provavelmente porque durante a evaporação existam regiões pra onde as esferas fluam com maior facilidade. Sendo assim, não apresentaremos os valores das concentrações, mas sim apenas imagens da melhor região obtida em um dos filmes.

No processo de formação da grade de relevo ocorre um deslocamento de massa (PS119) gerando os picos e vales. Neste processo, como as esferas estão fracamente ligadas ao polímero espera-se que ao final do processo haja uma concentração maior de esferas nos vales. Isso pode ser visto nas imagens de AFM, nas quais a seção transversal mostrou um período de 1 μm e amplitude de 20 nm.

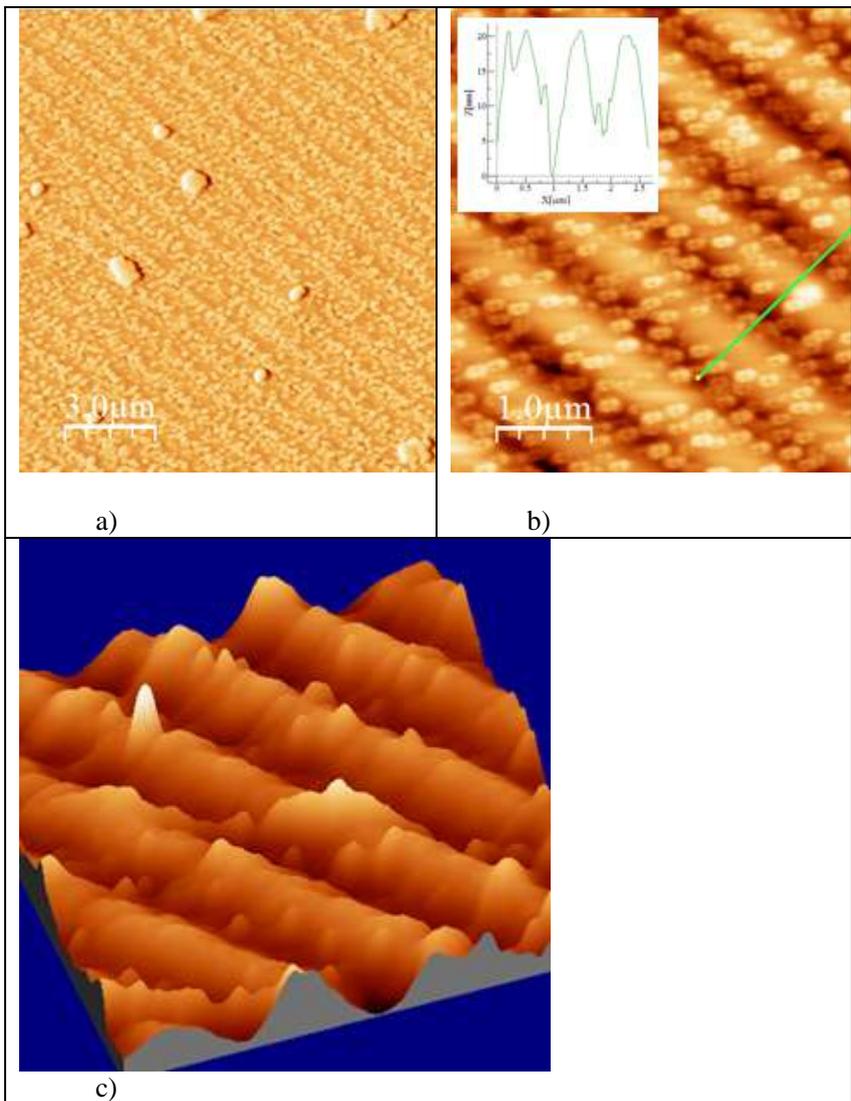


Figura 29. Em a) imagem de AFM com contraste de fase da grade de relevo com período de 1 μm. Em b) imagem topográfica de AFM para a mesma grade. Em c) Perspectiva em 3D da grade gerada por software.

Até aqui, caracterizamos o tamanho das esferas de poliestireno sintetizadas, onde vemos que as esferas obtidas são condizentes com os

tamanhos esperados pelas receitas utilizadas. O único material luminescente que foi incorporado com sucesso nas esferas foi o CJ.

O ordenamento hexagonal tanto pelo *spin-coating* como por *casting* foi confirmado pelas medidas de AFM.

Através da geração de grades de relevo com as esferas dopadas no PS119, foi possível a obtenção de um alinhamento preferencial das esferas ao longo dos vales das grades.

4.1.3 Caracterização funcional das esferas e dos filmes

Inicialmente, medimos o espectro de emissão das esferas luminescentes em solução, com a finalidade de comparação com a emissão do composto dissolvido em clorofórmio (Ver figura 30).

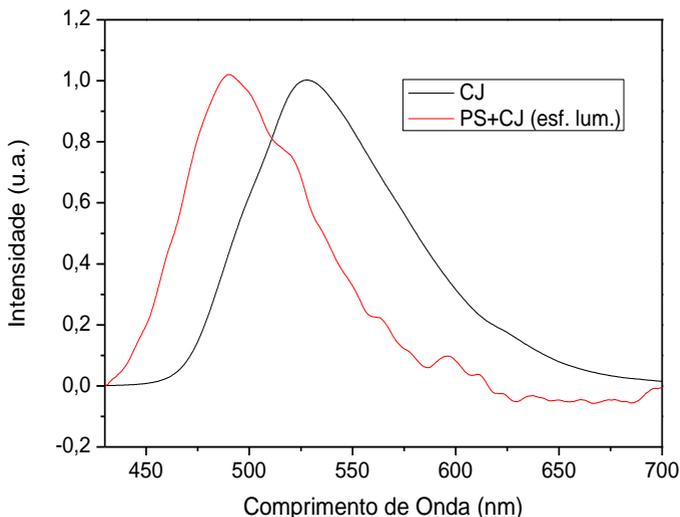


Figura 30. Espectros de emissão do composto CJ em solução de clorofórmio e das esferas luminescentes em solução aquosa.

Observamos duas diferenças principais nas curvas de emissão acima: um deslocamento no comprimento de onda do máximo de intensidade emitida e o aparecimento de um “ombro” na curva de emissão das esferas luminescentes. Essas diferenças são atribuídas a

mudanças na conformação do composto, indicando algum tipo de estruturação.

Diferenças no espectro de emissão de compostos orgânicos devido a mudanças de estruturação são comuns e podem aparecer simplesmente pela mudança na concentração de uma solução ou pela incorporação das moléculas em um filme [42,43].

Aqui, as esferas estão suspensas em solução aquosa e, vale ressaltar, que elas foram lavadas 5 vezes, mediante centrifugação e re-dispersão em novo solvente. Além disso, o material luminescente não é solúvel em água, portanto não poderia estar disperso nesta solução se não fosse incorporado pelas esferas. Desta forma podemos concluir que o composto CJ está realmente incorporado fisicamente nas esferas de poliestireno, o que causa um deslocamento no espectro de emissão.

Foram preparados filmes com as esferas luminescentes por *spin-coating* utilizando-se o PVA como matriz para serem analisados no microscópio de fluorescência de acordo com a tabela 3, o objetivo era verificar a emissão das esferas. Os filmes foram fabricados com a velocidade de 2000 rpm e tempo de rotação de 20 segundos. Procedemos então com medidas utilizando um microscópio óptico de fluorescência com o objetivo de observar a emissão das esferas individuais.

A seguir, na figura 31, uma imagem do filme em PVA para concentração de 1,5% da solução de esferas e água (10% de esferas em massa) e 98,5% da solução de PVA e água (1% de PVA em massa).

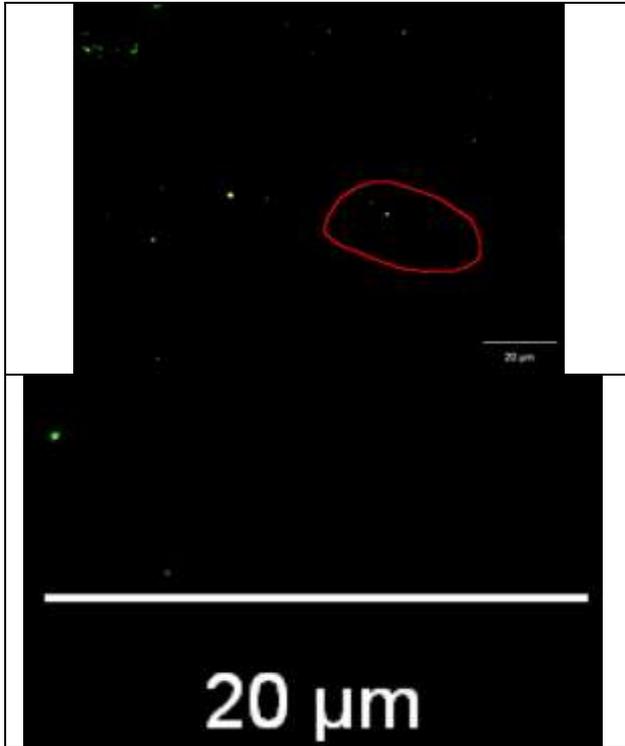


Figura 31. Filme por *spin coating* de esferas de poliestireno luminescentes em PVA. Acima, imagem de microscopia de fluorescência do filme em PVA com 1,5% de solução de esferas e 98,5% de solução de PVA. Abaixo, ampliação de dois pontos luminosos e da escala de comprimento da mesma imagem.

Através de uma ampliação, foi possível medir o tamanho da escala utilizada em pixels (através do *software paint*) e compará-la ao tamanho de um único ponto luminoso.

$$204 \text{ pixels} = 20 \mu\text{m}$$

O resultado é que o ponto luminoso é cerca de 200 vezes menor que a escala, o que representaria que os pontos luminosos têm cerca de 200 nm (se considerarmos pontos luminosos com 2 pixels de comprimento). Esta é uma ótima indicação de que os pontos luminosos menores são esferas isoladas, porém não podemos afirmar com grande precisão seus tamanhos. Isto porque quando aumentamos o tempo de

captura de imagem, novos pontos que não eram observados surgem e os pontos surgidos para os primeiros valores de tempo de captura crescem de tamanho até um limite de ficarem desfocados. Os pontos em geral variam de 2 a 5 pixels de comprimento aproximadamente até ficarem desfocados, sendo que se continuamos a aumentar o tempo de captura, há o surgimento de ruído na imagem impossibilitando-nos a identificar mais pontos. Este fato, juntamente com as medidas de espectroscopia e com o fato de que o composto luminescente puro não dissolve em água, permite-nos inferir que os pontos menores são esferas luminescentes. Como veremos a seguir, observamos um número de esferas muito maior quando olhamos uma imagem por AFM do que em uma imagem por microscopia óptica de fluorescência do mesmo filme. Atribuímos este fato à discussão anterior e levantamos também a hipótese de que talvez nem todas as esferas tenham incorporado material luminescente, ou que tenham incorporado quantidades diferentes, sendo algumas esferas mais visíveis que outras quando as observamos por microscopia óptica de fluorescência.

Na figura 32, mostramos duas imagens de microscopia óptica de fluorescência para um filme PS119 onde se variou o tempo de captura. Ao fazermos isto, foi possível observarmos o aparecimento de mais pontos luminosos. Ainda apresentamos uma imagem de AFM do filme e, comparando as escalas, parecem existir mais esferas no filme do que pontos luminosos. Apesar disso, eles parecem estar bem relacionados.

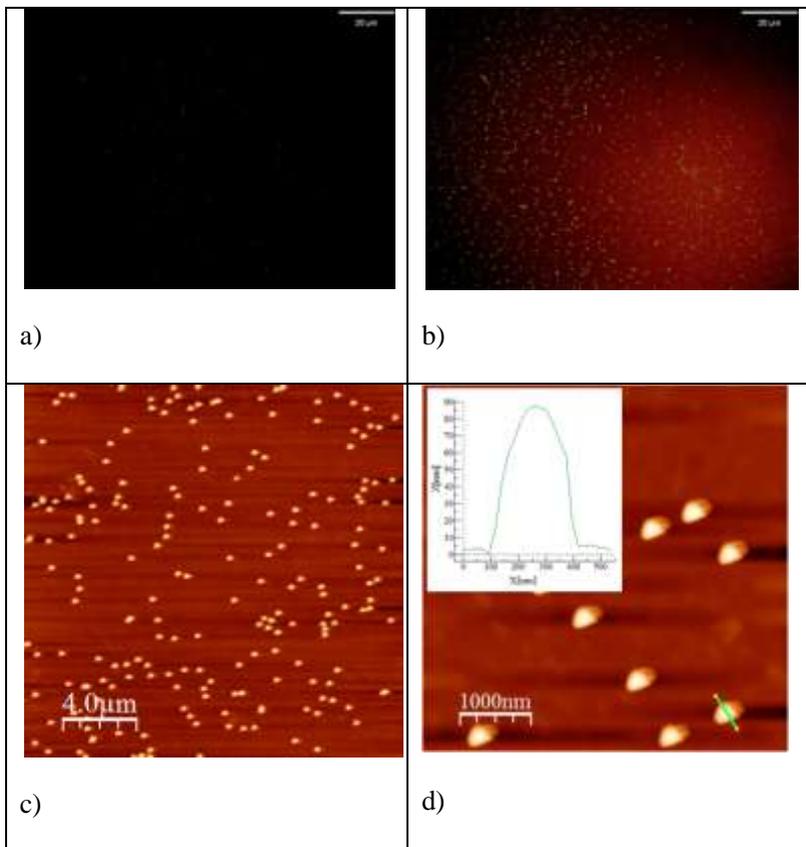


Figura 32. a) Luminescência das esferas em PS119. Escala no canto superior direito de 20 μm . b) Luminescência das esferas em PS119 com maior tempo de captura. Escala no canto superior direito de 20 μm . c) Imagem de AFM do filme em PVA com 1,5% de solução de esferas e 98,5% de solução de PVA. d) Imagem de uma região da figura 31 c) com um aumento maior.

A seção reta na imagem de AFM da figura 32d) mostra que os pontos luminosos têm aproximadamente 300 nm de diâmetro e 90 nm de altura. Bem, isso significa que as esferas observadas estão parcialmente inseridas no polímero e que possivelmente uma camada de polímero envolve as esferas. Isto pode contribuir para uma diminuição de pontos luminosos em relação ao número de esferas observadas no AFM. É

claro que precisamos considerar efeitos de artefatos na medida de AFM, pois a ponta do equipamento ao contornar o objeto (com uma diferença de altura relativamente grande) pode criar uma imagem um pouco maior que o seu tamanho real.

A seguir são investigadas possíveis bandas de atenuação ou bandas de transmissão nos espectros de absorção e reflexão dos filmes nanoestruturados pelas técnicas *casting* e *spin-coating*.

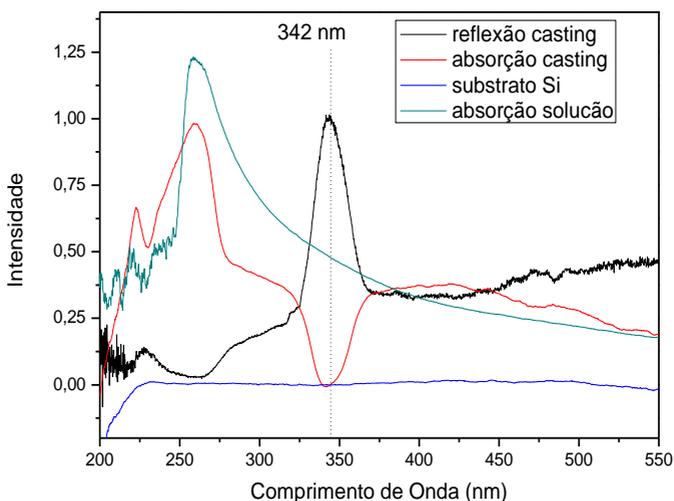


Figura 33. Espectros de reflexão e absorção de filmes de esferas de poliestireno nanoestruturadas e em solução.

Na figura 33, a curva de absorção do substrato foi tomada como linha base. Ao compararmos os espectros de absorção do filme de esferas estruturadas com o das esferas em solução observamos uma banda de absorção bem definida em torno de 260 nm, portanto, esta banda não está associada a efeitos fotônicos dos filmes, representando a absorção característica do material. Analisando agora os espectros de absorção e reflexão dos filmes, percebemos uma banda de transmissão bem definida em torno de 342 nm, a qual atribuímos ser devida a processos fotônicos dentro do filme devido a sua estruturação.

Para confirmar que a banda de transmissão obtida não é resultado de interferências devido a espessura do filme, realizamos medidas de absorção em filmes *casting* com duas espessuras diferentes e em um filme *spin-coating*. Se fosse efeito de espessura, esta banda para qual ocorre o efeito deveria mudar de posição quando comparamos o mesmo efeito para filmes de espessura diferentes.

Abaixo, na figura 34, comprovamos a argumentação do parágrafo acima ao compararmos os espectros de absorção de 3 filmes de esferas estruturados com diferentes espessuras.

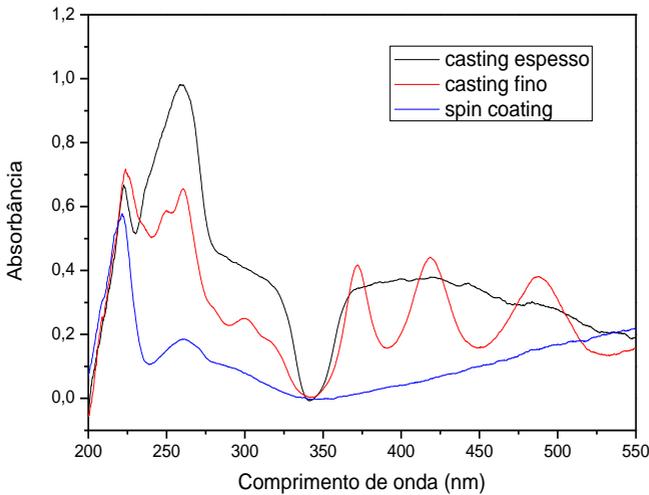


Figura 34. Espectros de absorção para filmes nanoestruturados com diferentes espessuras.

Considerando novamente a figura 34, com a diminuição da espessura a banda apenas perde definição, sendo que para o filme *spin-coating* ela fica bastante alargada, mas continua centrada em 342 nm. Este efeito de atenuação da banda com a diminuição da espessura era esperado pois a luz “caminha” uma distância menor através do cristal fotônico. Observamos ainda que, para o filme *casting*, o mais fino, uma série de picos e vales à direita da banda, estes sim provavelmente devido

a efeitos de espessura discutidos, já que não se repetem para outras espessuras.

Desta forma, foi possível ver que os filmes nanoestruturados inferem efeitos fotônicos de transmissão em um comprimento de onda específico. Tentamos medir o espectro de emissão destes filmes, mas não foi possível obter um sinal razoável. Provavelmente pela pouca quantidade de material emissor. De qualquer forma, não poderíamos esperar alguma influência fotônica na emissão, pois não observamos bandas de atenuação ou permissão mais pronunciadas na região de emissão do composto.

4.2 Esferas de sílica

4.2.1 Receitas

Foram utilizadas 3 receitas já conhecidas que fornecem esferas de sílica de diferentes diâmetros seguindo os procedimentos descritos na seção 3.2.

Abaixo estão descritas as receitas com maiores detalhes quanto às concentrações utilizadas e com os diâmetros obtidos entre parênteses.

Receita 1 (obteve-se 550 nm de diâmetro aproximadamente) - Vteos = 2,2 ml, VH₂O = 0,2 ml, VNH₄OH = 14,0 ml, VEtanol = 33,6 ml

Receita 2 (obteve-se 300 nm de diâmetro aproximadamente) - Vteos = 4,4 ml, VH₂O = 9,0 ml, VNH₄OH = 9,3 ml, VEtanol = 69,4 ml

Receita 3 (obteve-se 150 nm de diâmetro aproximadamente) - Vteos = 6,65 ml, VH₂O = 8,12 ml, VNH₄OH = 9,68 ml, VEtanol = 102,06 ml

Receita 4 (com ferrofluido – diâmetros variados) - Vteos = 2,0 ml, VH₂O = 28,8 ml, VNH₄OH = 4,85 ml, VEtanol = 60,0 ml Vferrofluido = 6,22 ml. Adaptado de [44]

4.2.2 Caracterização morfológica das esferas e dos filmes

Na figura 35, apresentamos imagens das esferas de sílica obtidas segundo as receitas acima.

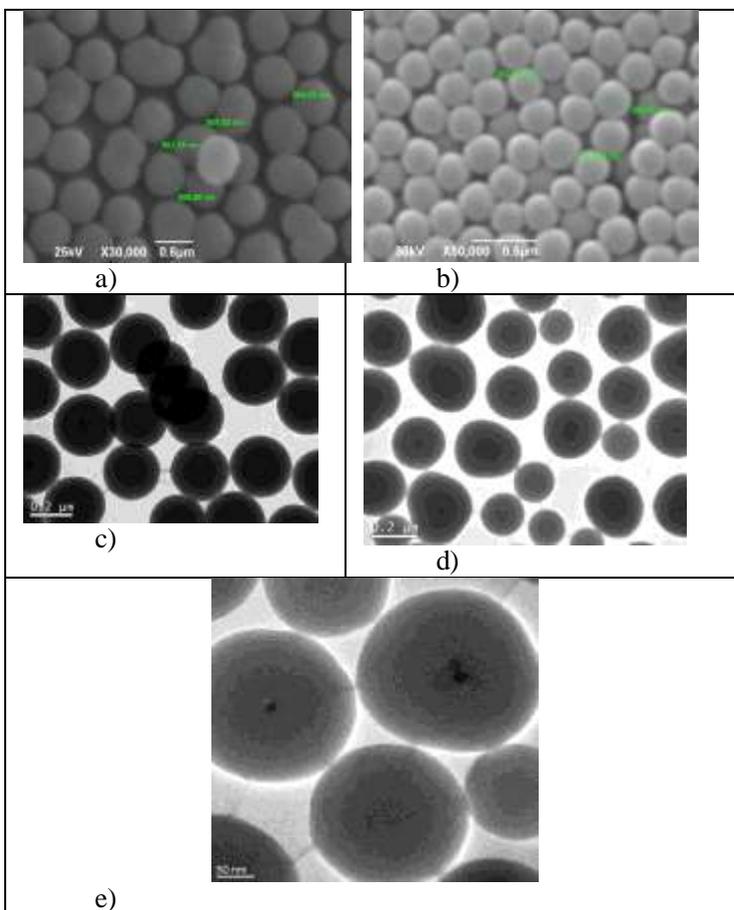


Figura 35. a) Imagem de MEV da Receita 1 (diâmetros aproximadamente de 550 nm). b) Imagem de MEV da receita 2 (diâmetros em torno de 300 nm) c) Imagem de TEM da receita 2. d) Imagem de TEM da receita 4. e) Imagem de TEM da receita 4.

Na figura 35d), vemos que as partículas não são perfeitamente esféricas, o que pode estar relacionado a alguma contaminação durante o processo de síntese, ainda assim, é possível obtermos um diâmetro médio em torno de 550 nm. Já as receitas 2 e 3 resultaram em partículas bem esféricas e com boa monodispersidade. Na receita 4 foi adicionada uma pequena quantidade de ferrofluido com o objetivo de incorporá-lo

nas esferas. Na imagem de TEM da figura 35d) podemos notar que as partículas de sílica obtidas têm diâmetros diversos e formatos menos esféricos que estão relacionados aos domínios de ferrofluido em seus interiores (pontos escuros). Inferimos portanto, que a sílica cresce em torno destes domínios de ferrofluido, e além disso, podemos perceber também pela figura que parte das esferas não possuem ferrofluido em seus interiores, tendo estas últimas formatos bem mais próximos aos de esferas perfeitas. As partículas com ferrofluido mais esféricas possuem domínio pontual de ferrofluido em seu interior, correspondendo a possivelmente de uma a poucas partículas de ferrofluido incorporadas.

Aqui, podemos resgatar a discussão para o caso da incorporação de material luminescente pelas esferas de poliestireno, sendo que a partir destas imagens, consideramos possível que também nem todas as esferas de poliestireno tenham incorporado material luminescente em seus interiores, o que concordaria com as medidas de microscopia óptica de fluorescência.

Foram feitas também imagens dos filmes nanoestruturados de esferas de sílica na matriz de acrilato segundo os procedimentos descritos na seção 3.3.3b. Para estes filmes, as esferas utilizadas têm em torno de 600 a 700 nm de diâmetro e foram fornecidas por Lucas Chavero do Laboratório de Sistemas Nanoestruturados da UFSC. Abaixo, imagens de dois tipos de filmes: sílica ordenada na matriz de acrilato e buracos na matriz de acrilato. Lembrando que os buracos foram produzidos através da remoção da sílica por corrosão química.

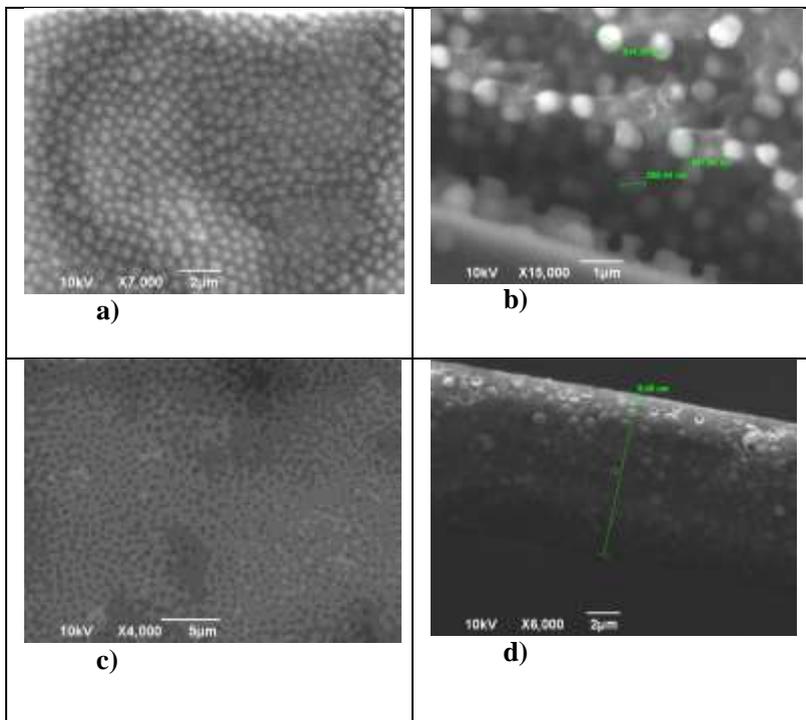


Figura 36. a) Filme de esferas de sílica ordenadas na matriz de acrilato. b) Seção transversal do filme de esferas de sílica ordenadas na matriz de acrilato. c) Filme de buracos ordenados na matriz de acrilato. d) Seção transversal do filme de buracos na matriz de acrilato.

Podemos observar nitidamente que o ordenamento é do tipo hexagonal não compacto, como discutimos na seção 2.4.2b.

Na figura 36b) podemos ver um valor médio aproximado de diâmetro de 650 nm. E na figura 36d) medimos a espessura de um dos filmes: 9,40 μm.

É importante observarmos o fato de que nos filmes onde as esferas foram removidas apenas as esferas mais superficiais foram de fato removidas, restando uma boa parte de esferas no filme. Além disso, para efeitos de comparação, sempre chamaremos estes filmes como sendo de buracos em acrilato, mesmo sabendo que ainda existem esferas nestes filmes.

Assim, como no caso das esferas de poliestireno (Figura 23), imagens de microscopia óptica foram realizadas para observarmos o quão homogênea é a última camada de filme (Figura 37), revelando assim o bom ordenamento e homogeneidade do filme obtido. Como as esferas utilizadas na construção destes filmes são maiores, é possível observarmos as esferas até mesmo por microscopia óptica, fato que não ocorria com as esferas de poliestireno.

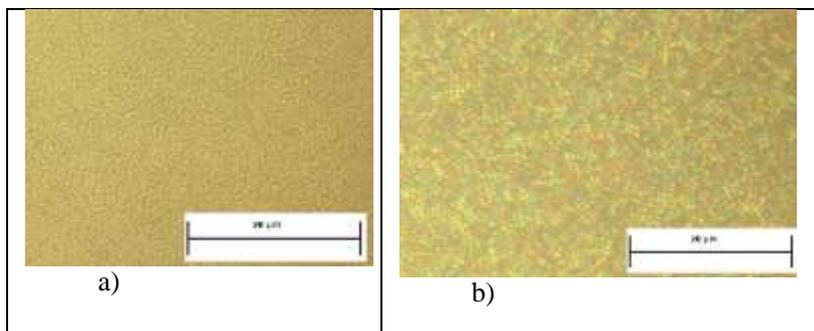


Figura 37. a) Filme de esferas em acrilato com aumento de 1000X. b) Filme de buracos em acrilato com aumento de 1000X.

4.2.3 Caracterização funcional das esferas e dos filmes

Foram realizadas medidas para os filmes com esferas de sílica estruturadas com o mesmo objetivo das medidas realizadas da seção anterior de verificarmos possíveis bandas de atenuação e/ou transmissão. Filmes onde houve remoção das esferas por corrosão química e filmes de acrilato sem esferas também foram medidos para efeitos de comparação.

Na figura 38, apresentamos os espectros de absorção de 4 amostras: sílicas em solução, sílica nanoestruturada na matriz de acrilato, esferas parcialmente removidas para o mesmo filme em acrilato e um filme de acrilato sem esferas.

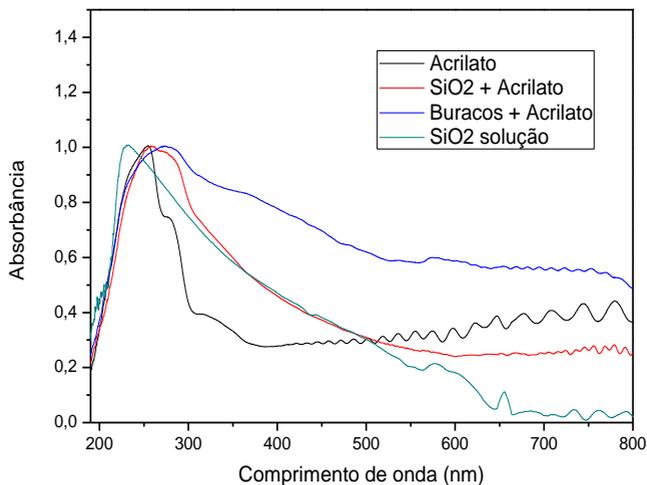


Figura 38. Espectros de absorção de esferas de sílica estruturadas em acrilato, buracos estruturados em acrilato e filme de acrilato sem esferas.

A banda de absorção do acrilato é relativamente estreita e centrada em torno de 260 nm. Para a solução de esferas de sílica a banda de absorção é bem mais alargada e um pouco deslocada para comprimentos de onda menores.,

Observa-se um aumento na absorção do filme de buracos com relação ao filme de esferas. Poderíamos pensar que devido a diferença entre os índices de refração ser maior para o caso buracos/acrilato do que para o caso sílica/acrilato uma banda de atenuação é observada, porém, isto foi atribuído ao fato de que após mergulharmos o filme de esferas em HF (ácido fluorídrico) para remoção das esferas, o mesmo tornava-se bem menos espelhado, acarretando em uma maior intensidade de luz difusamente espalhada, sendo que ao compararmos os dois filmes, podemos ser induzidos a concluir erroneamente que uma maior absorção ocorreu. Isto também se justifica pelo fato de que, em geral, bandas deste tipo são compostas por uma faixa relativamente estreita no espectro, fato não observado na figura 38.

Foram realizadas medidas de emissão variando o ângulo para os filmes contendo CJ na matriz de acrilato com o objetivo de observarmos influência da nanoestruturação na emissão do composto. As fibras ópticas responsáveis pela incidência e captação de luz da amostra foram posicionadas em um suporte que permite variarmos o ângulo. Devido à pequena espessura do filme, aliado a baixa concentração do material luminescente na matriz de acrilato, o sinal obtido foi muito baixo e não foram observadas mudanças significativas em relação a variação do ângulo com relação a normal do filme. Na figura 39 apresentamos uma das curvas obtidas para o valor de ângulo de 20°.

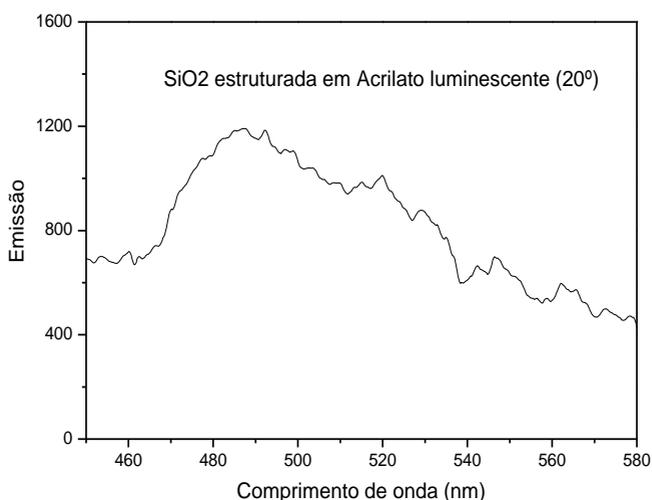


Figura 39. Espectro de emissão dos filmes de esferas de sílica na matriz de acrilato luminescente.

Seguindo a literatura, como mencionamos na receita 4, foram sintetizadas esferas de sílica com ferrofluido como um dos reagentes com o objetivo de incorporar as partículas de ferrofluido, que possuem de 1 a 10 nm, às esferas de sílica. Nas figuras 35d) e 35e) confirmamos a presença das partículas de ferrofluido incorporadas aos núcleos das esferas de sílica pela técnica TEM. [44]

Para confirmar a presença das partículas de ferrofluido nas esferas de sílica. Realizamos medidas de magnetização utilizando um VSM.

Na figura 40, apresentamos as curvas de magnetização de filmes *casting* obtidas a partir de soluções de sílica pura (receita 3) e de sílica com ferrofluido (receita 4). Uma pequena quantidade das soluções de ambas as receitas foi gotejada sobre lâminulas de vidro, sendo que após a evaporação do solvente, o que sobra é uma pequena quantidade de esferas sobre as lâminas.

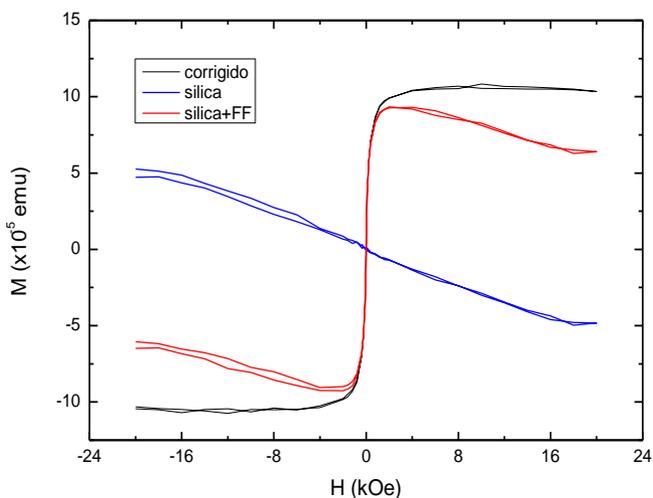


Figura 40. Acima, curvas de histerese das esferas de sílica sem ferrofluido em azul, da sílica com ferrofluido em vermelho e a curva preta é a subtração da curva vermelha pela azul.

Como podemos ver, a curva das esferas de sílica pura, como era esperado, apresenta comportamento de um material diamagnético (característica da SiO_2), não apresentando portanto, nenhum sinal de magnetização. A curva para de esferas de sílica dopadas com ferrofluido apresentou um sinal de magnetização, tendo em seu sinal de saturação

uma componente diamagnética cuja inclinação é idêntica à da curva das esferas de sílica pura.

Ao corrigirmos a curva em relação ao sinal da sílica (subtração da curva vermelha pela azul), obtivemos o sinal de magnetização esperado para partículas de ferrofluido.

Na curva corrigida, é possível perceber um comportamento superparamagnético, pois não ocorre histerese (não existe campo remanescente). Este comportamento é esperado para partículas magnéticas desta ordem (1 ~10 nm) [45].

Podemos ver exatamente o mesmo tipo de comportamento no gráfico da figura 41.

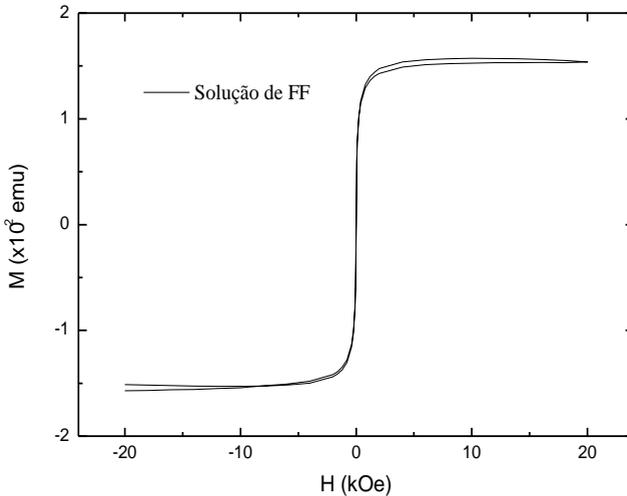


Figura 41. Acima, curva de magnetização da solução de ferrofluido.

Apesar do mesmo tipo de comportamento, podemos observar que a intensidade de magnetização é 7 ordens de grandeza maior para a solução de ferrofluido, o que se justifica pela quantidade maior de partículas na solução de ferrofluido comparado à encontrada nas esferas dopadas. Por outro lado, o campo de saturação em ambos parece ser o mesmo ($\sim +5$ kOe).

5 CONCLUSÃO

A partir dos resultados obtidos podemos concluir que os objetivos do projeto foram atingidos com sucesso. Apesar de os processos de síntese e nanoestruturação das esferas (de poliestireno e sílica) serem completamente dominados pelo LabSin, coordenado pela profa. Maria Luiza Sartorelli, pela primeira vez estas esferas foram funcionalizadas com materiais luminescentes e magnéticos.

As esferas de poliestireno dopadas com o composto CJ foram caracterizadas por MEV e AFM, demonstrando serem bastante monodispersas cujas propriedades luminescentes foram comprovadas com medidas espectroscópicas e de microscopia de fluorescência. A partir da nanoestruturação das esferas pelas técnicas *spin coating* e *casting*, comprovamos a sua organização em um padrão hexagonal compacto. As propriedades fotônicas destas superfícies nanoestruturadas foram investigadas através de medidas espectroscópicas de absorção e reflexão com incidência normal. Neste sentido, verificamos a existência de uma banda de transmissão bem definida em torno de 342 nm para as esferas de 150 nm de diâmetro. Ainda verificamos que este efeito era bastante pronunciado para os filmes *casting* (com maior número de camadas) devido ao efeito coletivo da periodicidade da rede no volume.

A síntese das esferas de sílica também foi bem sucedida, cuja monodispersidade e nanoestruturação foram comprovadas através de medidas de MEV e TEM. No caso da dopagem com ferrofluido, a comprovação da incorporação veio com as medidas de VSM e TEM, sendo que visivelmente a sílica crescia em torno dos aglomerados de partículas de ferrofluido. Neste caso, as esferas assumiram tamanhos diversos e formatos menos esféricos, que obedecem a forma dos aglomerados de ferrofluido.

A nanoestruturação destas esferas foi mediada por uma matriz polimérica (Acrilato), gerando padrões hexagonais não compactos. As propriedades fotônicas de bandas nestes filmes não eram tão pronunciadas, o que pode ser atribuído à pequena diferença entre os valores para os índices de refração dos materiais envolvidos (sílica/acrilato).

Estes resultados atingidos motivaram idéias que infelizmente não puderam ser realizadas dentro deste período de tempo, mas que destacamos como perspectivas para trabalhos futuros. Seria muito interessante sintetizar esferas de poliestireno funcionalizadas com diâmetros diferentes ao obtido e que emitissem em outras faixas do espectro visível, como vermelho e azul, por exemplo. A combinação destes fatores pode gerar cristais fotônicos que permitam ou inibam a emissão de luz pelas esferas.

No caso das esferas de sílica, seria de grande valia um estudo sistemático para obtenção de esferas magneticamente ativas, monodispersas, com diâmetro e quantidades de material magnético em seus interiores controlados. Outra possibilidade é tentar crescer a sílica em torno de nanofios metálicos ferromagnéticos, onde espera-se obter estes nanofios revestidos de sílica. Ainda para as partículas de sílica, seria muito interessante também se nas mesmas fosse incorporado algum material luminescente, proporcionando à elas 2 funcionalidades.

Desta forma, esta dissertação abre uma nova linha de pesquisa que amplia a atuação dos grupos envolvidos, bem como, contribui para a formação de estudantes nesta área tão voltada para interesses tecnológicos.

6 REFERÊNCIAS

[1] J. D. Joannopoulos, S. G. Johnson, J. N. Winn, R. D. Meade. “Photonic Crystals Molding the flow of the light” Princeton University Press. 2nd ed. (2008).

[2] site National University of Singapore
http://cheed.nus.edu.sg/~chezxs/index_files/selfassemblyapp.html#Selfassembly
assembly approach to 3D photonics crystals.

[3] T. Yamasaki, T. Tsutsui, “Spontaneous emission from fluorescent molecules embedded in photonic crystals consisting of polystyrene microspheres” Applied Physics Letters, Vol 72, N° 16, (1998).

[4] A.M. Jakob, T.A Schmedake. “A Novel Approach to Monodisperse, Luminescent Silica Spheres” Chem. Mater., 18, 3173-3175, (2006).

[5]http://www.cosphericmicrospheres.com/UV_Fluorescent_Microspheres_10um_1000um_s/45.htm.

[6] F. Kimura, J. McCann, G. E. Khalil, D. Dabiri, Y. Xia, J. B. Callis “Dual luminophore polystyrene microspheres for pressure-sensitive luminescent imaging” Meas. Sci. Technol. 17, 1254–1260, (2006).

[7]<http://www.invitrogen.com/site/us/en/home/References/Molecular-Probes-The-Handbook/Fluorescent-Tracers-of-Cell-Morphology-and-Fluid-Flow/FluoSpheres-and-TransFluoSpheres-Microspheres-for-Tracing.html#head1>.

[8] E. Yablonovitch, Phys. Rev. Lett. 58, 2059 ~1987!.

- [9] K. M. Ho, C. T. Chan, and C. M. Soukoulis, *Phys. Rev. Lett.* 65, 3152, (1990).
- [10] J. D. Joannopoulos, P. R. Villeneuve, S. Fan, *Nature ~London.* 386, 143, (1997).
- [11] J. H. Holtz, S. A. Asher, *Nature*, 389, 829 – 832, (1997).
- [12] S. A. Asher, V. L. Alexeev, A. V. Goponenko, A. C. Sharma, I. K. Lednev, C. S. Wilcox, D. N. J. Finegold, *American Chemical. Society*, 125, 3322 – 3329, (2003).
- [13] P. N. Pusey, W. Wanmegen, *Nature*, 320, 340 – 342, (1986).
- [14] J. X. Zhu; M. Li, R. Rogers, W Meyer, R. H. Ottewill, W. B. Russel, P. M. Chaikin, *Nature*, 387, 883 – 885, (1997).
- [15] B. J. Ackerson, N. A. Clark. *Phys, Rev. Lett.*, 46. 123 – 126 (1981).
- [16] V.S. Maceira, M. A. Duarte, M. Spasova, L. Marzán, M. Farle. “Composite Silica Spheres with Magnetic and Luminescent Functionalities” *Advanced Functional Materials.* (2005).
- [17] R.J. Hunter, “Foundations of Colloid Science”, vol. 1, OUP, Oxford, (1991).
- [18] A.O. Cardoso, “Estabilização de Látex Poliméricos por Sorção de Solventes Orgânicos”, Campinas, (1998).

- [19] A. Klein, R. E. Kirk, D. F. Othmer, M. Grayson, D. Eckroth, "Latex Technology", Encyclopedia of Chemical Technology.
- [20] I. Piirma, "Emulsion Polymerization", Academic Press Inc., New York, (1982).
- [21] A. M. Ismail, A. A. F. Ibrahim, A. S. Mohamed, "Preparation of spherical silica nanoparticles: Stober Silica" Journal of American Science, 6(11), (2010).
- [22] 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, 95-106 (1988).
- [23] L. N. Chavero, "Compósito ordenado de Acrilato e Sílica como plataforma para nanoestruturação de materiais". Dissertação de mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina. (2009).
- [24] W. Stober, A. Fink, E. Bohn, "Controlled Growth of Monodisperse Silica Spheres in the Micron Size Range", Journal Colloid and Interface Science, 26, 62, (1968).
- [25] A. P. Philipse, A. Vrij, "Preparation and Properties of Nonaqueous Model Dispersions of Chemically Modified, Charged Silica Spheres", J. Colloid Interface Sci. 128, 121-136, (1989).
- [26] A.L.H. Cardoso, "Auto-organização de partículas coloidais: como no caso do látex copolímero de poli[estireno-co-(metacrilato de 2-hidroxietila)]", Tese de Doutorado, Instituto de Química, UNICAMP, (1999).

[27] Mason, M.; Weaver W. (1924). "The Settling of Small Particles in a Fluid". *Physical Review*, 23: 412–426. doi:10.1103/PhysRev.23.412.

[28] Y. Fu, Z. Jin, Z. Liu, Y. Yin, "Self-assembly of polystyrene sphere colloidal crystals by in situ solvent evaporation method". *Synthetic Metals*, 159, 1744–1750, (2009).

[29] N. Denkov, O. Velez, P. Kralchevski, I. Ivanov, H. Yoshimura, K. Nagayama, "Mechanism of formation of two-dimensional crystals from latex particles on substrates", *Langmuir*, 8, 3183-3190 (1992).

[30] S. Middleman, "The Effect of Induced Air-Flow on the Spin Coating of Viscous-Liquids", *J. Appl. Phys.*, 62, nº 6, 2530, (1987).

[31] R. L. Hoffman, "Discontinuous and Dilatant Viscosity Behavior in Concentrated Suspensions", *Trans. Soc. Rheol.*, 16, 155-165, (1972).

[32] S. G. Johnson, J. D. Joannopoulos. "Introduction to Photonic Crystals: Bloch's Theorem, Band Diagrams, and Gaps (But No Defects)". 2003.

[33] B. G. Batista, J. M. de Paulo, R.M. Moreira. "calibração do fluorímetro – 10 AU". *Publicação CTDN – 959*. 2006.

[34] X. Meng, A. Natansohn, P. J. Rochon, *Polym. Sci., Part-B: Polym. Phys.*, 34, 1461, (1996).

[35] Natansohn, A., Rochon, P., Barret, C., Hay, A., *Chem. Mater.*, 7, 1612, (1995).

[36] Nunes, G. E., “Estudo de Filmes Nanoestruturados de Azocorantes para Alinhamento de Cristais Líquidos”, Dissertação de Mestrado em Física da UFSC/ Florianópolis, (2009).

[37] Bechtold, I.H., “Efeitos de Superfícies e de Confinamento na Ordem Orientacional de Cristais Líquidos”, Tese de Doutorado do Instituto de Física da USP / São Paulo, (2004).

[38] Crespilho, F. N., Zucolotto, V., Siqueira, J. R. Jr., Constantino, C. J. L., Nart, F. C., Oliveira, O. N. Jr., *Environ. Sci. Techol.*, 39, 5385, (2005).

[39] Zucolotto, V., Strack, P. J. Santos, F. R., Balogh, D. T., Constantino, C. J. L., Mendonça, C. R., Oliveira, O. N. Jr., *Thin Solid Films*, 453-454, 110, (2004).

[40] Oliveira, O.N. Jr., Santos, D. S. Jr., Balogh, D. T., Zucolotto, V., Mendonça, C. R., *Adv. Col. Int. Sci*, 116, 179, (2005).

[41] I. H. Bechtold, F. Batalioto, L. T. Thieghi, B. S. L. Honda, M. Pojar, J. Schoenmaker, A. D. Santos, V. Zucolotto, D. T. Balogh, O. N. Oliveira, Jr., E. A. Oliveira, “Transitions in the orientational order of liquid crystals induced by periodic patterned substrates”, *Physical Review*, E 74, 021714, (2006).

[42] J. G. Mahakhode, B. M. Bahirwar, S. J. Dhoble, S. V. Moharil, “Tunable Photoluminescence from tris(8-hydroxyquinoline)aluminum (Alq3)”, *The 9th Asian Symposium on Information Display*, (2006).

[43] N.F. Marcelo, A.A. Vieira, R. Cristiano, H. Gallardo, I.H. Bechtold, “Polarized light emission from aligned luminescent liquid crystal films”, *Synthetic Metals* 159 (2009) 675–680, (2009).

[44] V.S. Maceira, M. A. Duarte, M. Spasova, L. Marzán, M. Farle. “Composite Silica Spheres with Magnetic and Luminescent Functionalities” *Advanced Functional Materials*, (2005).

[45] A. Pereira, S. Alves, M. Casanova, V. Zucolotto, I. H. Bechtold, “The use of colloidal ferrofluid as building blocks for nanostructured layer-by-layer films fabrication”, *J Nanopart Res*, 12:2779–2785, (2010).