



UNIVERSIDADE
ESTADUAL DE LONDRINA

FELIPE BARBOSA SOARES

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOFIOS DE PRATA
PARA APLICAÇÕES EM ELETRODOS TRANSPARENTES E
FLEXÍVEIS**

Londrina

2017

FELIPE BARBOSA SOARES

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOFIOS DE PRATA
PARA APLICAÇÕES EM ELETRODOS TRANSPARENTES E
FLEXÍVEIS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação do Departamento de Física da Universidade Estadual de Londrina, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Física.

Orientador: Prof. Dr. Sidney Alves Lourenço
Coorientador: Prof. Dr. Carlos Eduardo Cava

Londrina
2017

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor, através do Programa de Geração Automática do Sistema de Bibliotecas da UEL

Soares, Felipe Barbosa.

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOFIOS DE PRATA PARA APLICAÇÕES EM ELETRODOS TRANSPARENTES E FLEXÍVEIS / Felipe Barbosa Soares. - Londrina, 2017.

94 f. : il.

Orientador: Sidney Alves Lourenço.

Coorientador: Carlos Eduardo Cava.

Dissertação (Mestrado em Física) - Universidade Estadual de Londrina, Centro de Ciências Exatas, , 2017.

Inclui bibliografia.

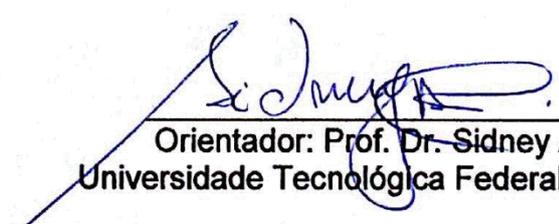
1. Síntese de nanofios de prata - Tese. 2. AgNW - Tese. 3. Eletrodos transparentes - Tese. 4. Eletrodos flexíveis - Tese. I. Alves Lourenço, Sidney. II. Cava, Carlos Eduardo. III. Universidade Estadual de Londrina. Centro de Ciências Exatas. . IV. Título.

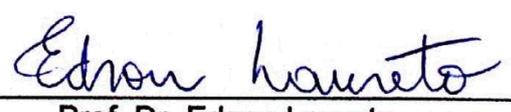
FELIPE BARBOSA SOARES

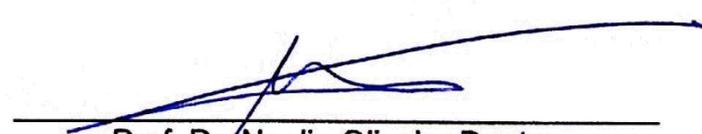
**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOFIOS DE PRATA
PARA APLICAÇÕES EM ELETRODOS TRANSPARENTES E
FLEXÍVEIS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação do Departamento de Física da Universidade Estadual de Londrina, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Física.

BANCA EXAMINADORA


Orientador: Prof. Dr. Sidney Alves Lourenço
Universidade Tecnológica Federal do Paraná - UTFPR


Prof. Dr. Edson Laureto
Universidade Estadual de Londrina - UEL


Prof. Dr. Noelio Oliveira Dantas
Universidade Federal de Uberlândia - UFU

Londrina, 09 de março de 2017.

*Dedico este trabalho a minha família,
aos meus amigos e a minha amada
Amanda.*

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente ao meu orientador, Prof. Sidney Alves Lourenço, não só pela orientação, mas também pela sua amizade e por toda ajuda despendida em diversos momentos, inclusive muitos não relacionados ao desenvolvimento deste trabalho.

Ao meu coorientador, Prof. Carlos Eduardo Cava, que, por seu conhecimento e experiência, contribuiu de maneira fundamental em muitas etapas da pesquisa.

Aos professores Marco A. T. da Silva e Edson Laureto, pela amizade, por toda ajuda e pela confiança depositada em mim.

Aos professores José Leonil Duarte, Alexandre Urbano, Mario Cesar Baldiotti e Veríssimo M. de Aquino, por todo o conhecimento que adquiri em suas aulas durante a graduação ou pós-graduação.

À minha amada esposa, Amanda C. P. Soares, pela ajuda, companheirismo e compreensão.

Aos meus pais, minha família e amigos que sempre me motivaram.

Aos amigos e parceiros de pesquisa, Neusmar, Wesley, Flavio, Ricardo, Gabriel, Ícaro e Alonso.

Ao Prof. Felipe La Porta, por sua contribuição com conhecimento relacionado a sínteses.

Gostaria de agradecer também às equipes dos grupos e laboratórios que contribuíram de alguma forma para o desenvolvimento desse trabalho, como: na UTFPR Londrina, o DFMNano e o laboratório multiusuários; na UEL, o Laboratório de Óptica e Optoeletrônica, o Laboratório de Filmes Finos e os Laboratórios Multiusuários, ESPEC, LARX e LMEM; e na UFG, o LabMic.

Ao CNPq e ao Departamento de Física da UEL pelo apoio financeiro.

“Acreditar é o primeiro passo de vários.”

Eldo Gomes

SOARES, Felipe Barbosa. **Síntese e caracterização de nanofios de prata para aplicações em eletrodos transparentes e flexíveis**. 94p. Dissertação de Mestrado (Pós-Graduação em Física) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2017.

RESUMO

Este trabalho objetivou sintetizar nanofios de prata (AgNW) para utilização como substituto ao óxido de índio e estanho (ITO) na construção de eletrodos transparentes e flexíveis depositados sobre diferentes substratos. O ITO é o material geralmente utilizado na fabricação de eletrodos transparentes, contudo possui elevado custo de produção e baixa maleabilidade para utilização em dispositivos flexíveis. Os AgNW foram sintetizados pelo método poliol em etilenoglicol, com nitrato de prata (AgNO_3) como precursor, polivinilpirrolidona (PVP) como surfactante e cloreto de sódio (NaCl) como agente estabilizante. A purificação foi realizada em acetona e etanol. Os produtos resultantes das sínteses foram caracterizados, principalmente, pelas medidas de extinção óptica (absorção e espalhamento) em solução, usando a ressonância plasmônica para explicar os espectros obtidos. Imagens de microscopia eletrônica (MEV e MET) foram utilizadas para a caracterização estrutural das nanoestruturas produzidas. Como resultado, foi possível produzir AgNW com diâmetro médio de ~ 120 nm e comprimento de ~ 3 μm . Filmes finos condutores e transparentes foram depositados via Barra Meyer e Spray. Após a deposição dos nanofios, sobre vidro ou polietileno tereftalato (PET), os filmes foram tratados termicamente a 150 °C durante 40 minutos. A caracterização dos filmes foi realizada por medidas de resistência de folha usando o método de quatro pontas e por medidas de transmitância óptica. Assim, foram produzidos eletrodos com ampla faixa de transmitância óptica (35 – 75 %) e resistência de folha (3 – 76 Ω), possibilitando controlar essas propriedades físicas com a variação da concentração de nanofios no eletrodo.

Palavras-chave: AgNW; Nanofios; Prata; Eletrodos; Transparentes; Flexíveis.

SOARES, Felipe Barbosa. **Synthesis and characterization of silver nanowires for transparent and flexible electrode applications**. 94p. Dissertação de Mestrado (Pós-Graduação em Física) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2017.

ABSTRACT

This work aimed to synthesize silver nanowires for use as substitute for indium tin oxide (ITO) in the construction of transparent and flexible electrodes deposited on different substrates. ITO is the material commonly used in the manufacture of transparent electrodes, but it has a high production cost and does not have good malleability for use in flexible devices. Silver nanowires were synthesized by the polyol method in ethylene glycol, with silver nitrate (AgNO_3) as precursor, polyvinylpyrrolidone (PVP) as surfactant and sodium chloride (NaCl) as stabilizing agent. Purification was performed in acetone and ethanol. The products resulting from the syntheses were characterized mainly by optical extinction (absorption and scattering) in solution using plasmon resonance (interaction of light with the conduction electrons in the synthesized nanostructures) to explain the spectra obtained. Electron microscopy images (SEM and TEM) were also used to visualize the morphology of the nanostructures produced. As a result, it was possible to produce AgNW with mean diameter of ~ 120 nm and length of ~ 3 μm . Thin conductive films were deposited via Meyer Rod and Spray. After deposition of the nanowires, on glass or polyethylene terephthalate (PET), the films were heat treated at 150 $^\circ\text{C}$ for 40 minutes. The characterization of the films produced was performed by sheet resistance measurements using the four-point method and by optical transmittance measurements. Thus, electrodes with a wide range of optical transmittance (35 - 75%) and sheet resistance (3 - 76 Ω) were produced, making it possible to control these physical properties with the variation of the nanowire concentration in the electrode.

Key words: AgNW; Nanowires; Silver; Electrodes; Transparent; Flexible.

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	19
2.	RESSONÂNCIA PLASMÔNICA	21
2.1.	MODELO DE DRUDE	22
2.2.	MODELO DE DRUDE-LORENTZ	25
2.3.	SOLUÇÃO DE MIE	27
2.4.	SOLUÇÃO DE GANS	29
2.5.	RESSONÂNCIA PLASMÔNICA EM NANOFIOS METÁLICOS	32
3.	SÍNTESE DE NANOFIOS DE PRATA	33
3.1.	MÉTODO POLIOL.....	33
3.2.	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL DA SÍNTESE DE AGNW	35
3.2.1.	Síntese Rápida na Placa de Aquecimento	36
3.2.2.	Síntese na Autoclave	37
3.2.3.	Aquecimento por Banho de Óleo	39
3.2.4.	Crescimento dos Nanofios em Várias Etapas	39
3.2.5.	Variáveis das Sínteses	40
3.3.	PURIFICAÇÃO DOS NANOFIOS DE PRATA	43
3.3.1.	Lavagem com Centrifugações Consecutivas	43
3.3.2.	Procedimento Experimental de Purificação.....	45
4.	FILMES DE NANOFIOS DE PRATA	46
4.1.	SPRAY	46
4.2.	BARRA MEYER	48
4.3.	TRATAMENTO DOS FILMES	52
5.	TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO	53
5.1.	ESPECTROSCOPIA UV-VIS	53
5.2.	RESISTÊNCIA DE FOLHA PELA SONDA 4-PONTAS	55
5.1.	DIFRAÇÃO DE RAIO-X.....	60
5.2.	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA	61
5.3.	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO.....	61
6.	RESULTADOS E DISCUSSÕES	63

6.1.	RESUMO DAS SÍNTESES	78
6.2.	FILMES DEPOSITADOS.....	80
7.	CONCLUSÕES	84
7.1.	TRABALHOS FUTUROS.....	87
	REFERÊNCIAS	88
	ANEXO – TRABALHOS APRESENTADOS EM CONGRESSOS	94

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

- Figura 1 – Esquema dos dois tipos de nanoestruturas plasmônicas excitadas pelo campo elétrico (E_0) da luz incidente com vetor de onda (k). Em (A) a nanoestrutura é menor que o comprimento de onda da luz e os elétrons livres podem ser deslocados da rede de íons positivos (constituídos por núcleos e elétrons internos) e oscilam coletivamente em ressonância com a luz. Isso é conhecido como Ressonância Plasmônica de Superfície Localizada (LSPR). Em (B) o nanofio tem uma dimensão muito maior do que o comprimento de onda da luz. Neste caso, a luz acoplada à nanoestrutura excitará os elétrons livres para criar uma propagação de Plasmons Polárítions de Superfície (SPP) que pode viajar ao longo da superfície da nanoestrutura de metal. Figura de Rycenga et al. (2011).....22
- Figura 2 – Percentual de refletância da prata volumétrica a 300 K. No detalhe, a região de menor valor ($\sim 3,85$ eV ou 322 nm). Dados experimentais de Ehrenreich; Philipp (1962).24
- Figura 3 – Parte real e imaginária de $\epsilon\omega = \epsilon'\omega + i\epsilon''\omega$ no modelo clássico de um elétron ligado com frequência de ressonância ω_0 , para $\omega_p = 0,7\omega_0$, $\Gamma = 0,05\omega_0$ e $\epsilon_\infty = 2,0$. Imagem de Rezende (2004).26
- Figura 4 – Variação do coeficiente de extinção κ próximo da frequência de ressonância ω_0 calculado com as Equações (10), (11) e (12) e os dados da Figura 3.27
- Figura 5 – Ilustração da oscilação dos elétrons livres de nanopartículas metálicas em resposta à radiação incidente. Imagem de Huang; El-Sayed (2010).27
- Figura 6 – Espectro de absorção de nanopartículas de ouro com diâmetros de 9, 22, 48 e 99 nm em água. Os picos estão localizados em 517, 521, 533 e 575 nm, respectivamente.29
- Figura 7 – Esferoides oblato (esquerda) e prolato (direita). Imagem de CC BY-SA 3.0, <https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=66482> <https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=209084>30
- Figura 8 – Espectro experimental de absorção de uma amostra de nanobastões de ouro com uma razão de proporção média de 3,3. A banda em 525 nm se refere à SPR transversal, enquanto a centrada em 740 nm é chamada absorção de plasmon longitudinal. À direita: imagem de microscopia eletrônica de transmissão (MET) da mesma solução. Imagens de Link et al. (1999).30

Figura 9 - Propriedades ópticas de nanobastões de ouro sintonizáveis através da razão comprimento/diâmetro. A morfologia dos nanobastões de ouro de razões diferentes pode ser vista por imagens de MET (A), sua variação de cor (B) e o comprimento de onda da SPR (C). Imagem de Huang; El-Sayed (2010).	31
Figura 10 – Estrutura das moléculas de Etilenoglicol, que é o solvente utilizado na síntese, e o produto de sua oxidação, o Glicolaldeído, que é o agente redutor da prata. Imagens de Ben Mills (domínio público) e de CCoil (CC BY-SA 3.0), disponíveis em https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=2416868 e https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=5098814	34
Figura 11 – Diferentes nanoestruturas formadas durante a síntese. Figura adaptada de Xia et al. (2009).	35
Figura 12 – Esquema do crescimento dos nanofios com seção reta pentagonal: (A) Evolução das sementes decaédricas até formarem pequenos bastões com as faces {100} passivadas pelo PVP. (B) As setas indicam o fluxo de difusão dos átomos de prata para as faces {111} nas extremidades dos nanofios. Figura de Sun et al. (2003).	35
Figura 13 – Foto da autoclave utilizada neste trabalho.	38
Figura 14 – Esquema de funcionamento do aerógrafo utilizado para deposição via spray. No lugar do ar comprimido também pode ser utilizado um gás inerte. Figura adaptada de http://handcannononline.com/blog/2013/06/25/airbrush-101/	48
Figura 15 – Mesa de deposição automática via spray da Hantech Co.,Ltd. utilizada no trabalho de Lee, J. Y. et al. (2016). Imagem de http://www.hantech.biz/	49
Figura 16 – Esquema do movimento da Barra Meyer sobre o substrato distribuindo uniformemente os AgNW. Figura de Ye et al. (2014).	49
Figura 17 – Deposição via Barra Meyer em direções ortogonais. Figura de Zhu et al. (2013).	50
Figura 18 – Imagem de microscópio óptico do resultado da deposição via Barra Meyer em uma única direção (a) e após duas direções ortogonais (b). Em (c) está a imagem MEV da amostra após a deposição em direções ortogonais. Figura do material complementar de Zhu et al. (2013).	50
Figura 19 – Tempo de irradiação plasmática por resistência de folha do filme de nanofios de prata. Na inserção: curvas I-V do filme antes e depois do tratamento com plasma. Figura de Zhu et al. (2013).	52

Figura 20 - Espectrofotômetro UV-Vis de feixe duplo modelo Libra S60 da Biochrom (a), detalhe do suporte de amostras (b) e o esquema óptico de funcionamento (c).	53
Figura 21 – Esquema da extinção da luz a), com a contribuição tanto de absorção, quanto de espalhamento, na diminuição da intensidade de radiação transmitida através da amostra [adaptado de Pelton et al. (2008)]. Espectros de eficiência de extinção (verde), absorção (vermelho) e espalhamento (preto) calculados para nanopartículas de ouro de diâmetros 20 nm b), 40 nm c) e 80 nm d) [adaptado de Jain et al. (2006)].	55
Figura 22 – Montagem utilizada para medidas de resistência de folha dos filmes produzidos, composta por um Multímetro Digital Tektronix DMM4020 5 12 e uma sonda de quatro pontas montada em um suporte. No detalhe estão as quatro pontas da sonda.	56
Figura 23 – Esquema da medida de resistência pela sonda 4-pontas. A resistência apresentada pelo equipamento é a razão entre a tensão medida entre as pontas internas e a corrente aplicada nas pontas externas ($R=V/i$). Imagem de Giroto; Santos (2002).	58
Figura 24 – Ilustra a medida de resistência de folha de um filme fino pela sonda de 4 pontas, onde s é a distância entre as pontas (normalmente são iguais), a , d e w são, respectivamente, o comprimento, a largura e a espessura do filme. Imagem de Giroto; Santos (2002).	58
Figura 25 – Tela do programa em Excel para cálculo do fator de correção e obtenção da resistência de folha.	60
Figura 26 – Difratorômetro de raios X X'Pert PRO MPD da PANalytical instalado no Laboratório de Análises por Raio X da UEL.	60
Figura 27 – Microscópio eletrônico de varredura Quanta 200 da FEI, igual ao instalado no Laboratório de Microscopia Eletrônica e Microanálise da UEL.	61
Figura 28 – Microscópio Eletrônico de Transmissão instalado no Laboratório Multiusuário de Microscopia de Alta Resolução da UFG.	62
Figura 29 – Solução resultante da síntese AgNW1 (A) e imagens de MEV do produto resultante mostrando nanopartículas presentes na maior parte da amostra (B) e alguns nanobastões presentes em regiões isoladas (C).	63
Figura 30 – Espectro de extinção da solução mostrando a presença de prata (vale na região onde a refletividade desse metal é menor, próximo de 322 nm), ausência	

de quantidade significativa de nanofios (falta de um pico ou ombro próximo da região de 350 nm), presença de nanopartículas de prata com baixa razão comprimento/diâmetro (pico em 415 nm) e a presença de nanobastões de prata com intermediária razão comprimento/diâmetro (pico em 603 nm).	64
Figura 31 – Solução da síntese AgNW1 após sair da autoclave (A), após ser diluído em Acetona (B) e após deposição das partículas no fundo do béquer (C).	65
Figura 32 – AgNW1 após a primeira lavagem com Acetona e tentativa de nova dispersão em Acetona (A) e Etanol (B).	66
Figura 33 – UV-Vis da AgNW1 após a lavagem com acetona. Os picos entre 405 e 415 nm correspondem a nanopartículas de prata com diferentes diâmetros e em 603 nm corresponde ao modo longitudinal de nanobastões.	66
Figura 34 – Comparativo entre os resultados das sínteses AgNW1 e AgNW2. Em AgNW2 foi obtido um espectro característico de nanofios de prata com a ressonância em 355 e 383 nm, respectivamente referentes ao modo fora do plano e ao modo transversal da SPR dos nanofios.	68
Figura 35 – Comparativo dos espectros de extinção antes e após a lavagem por centrifugação da AgNW2.	68
Figura 36: Desvio para o vermelho no pico correspondente ao modo transversal da SPR como resultado de um maior tempo de aquecimento durante a síntese AgNW3.	69
Figura 37 – Espectro de extinção da solução AgNW4 comparada com as duas sínteses anteriores. É possível notar a presença de nanofios de prata pelo pequeno ombro em 355 nm, mas o pico em 441 nm (muito maior) indica que existe muito mais nanopartículas diferentes de nanofios e com diâmetro ainda maior do que o obtido anteriormente.	71
Figura 38 – (A) Comparação entre espectros de extinção mostrando um pico mais pronunciado e estreito, e em menor comprimento de onda na amostra AgNW5, indicando uma diminuição no diâmetro médio dos nanofios, em comparação com a amostra AgNW2. (B) e (C) Imagens de MEV, de amostra da síntese AgNW5, mostrando a presença de nanofios de prata, alguns nanobastões e outras nanopartículas.	72
Figura 39 – Espectros de extinção de alíquotas retiradas durante a síntese AgNW6.	73

Figura 40 – Amostra AgNW6. Devido ao diâmetro maior desses nanofios, a imagem de microscópio óptico se torna possível. Imagem com aumento de 1000x.	74
Figura 41 – Imagens de MEV, de amostra da síntese AgNW8, mostrando a presença de nanofios de prata mais longos do que nas amostras anteriores, mas com uma proporção muito grande de nanopartículas com morfologia diferente de fios. ...	75
Figura 42 – Imagens de MET de nanofios antes (A e B) e após (C e D) a lavagem com etanol com quatro etapas de centrifugações. Após a lavagem não foi possível visualizar nenhuma camada de material polimérico adsorvido nos nanofios.	76
Figura 43 – Difração de raio-X das amostras sintetizadas mostrando a presença única de cristais de prata.....	77
Figura 44 – Espectro de extinção de todas amostras sintetizadas (A). Em (B) tem-se a ampliação da região dos picos nos espectros. A legenda está em ordem crescente do comprimento de onda do pico de extinção.	79
Figura 45 – Imagens de MEV de três das amostras sintetizadas. Em AgNW1 não ocorreu o crescimento de nanofios. Em AgNW5 os nanofios foram produzidos. Em AgNW8 os nanofios cresceram satisfatoriamente, porém foi produzida uma quantidade muito grande de partículas com morfologias indesejadas.....	79
Figura 46 – Filmes condutores depositados em substratos flexíveis, porém, com alta rugosidade. Substrato de tecido com nanofios de prata e PEDOT (A) e substratos de celulose bacteriana com nanofios de prata (B). Abaixo podem ser vistos os substratos sem nenhum material depositado (C).....	80
Figura 47 – Diminuição da resistência de folha de filmes com diferentes transmitâncias através de tratamento térmico a 150 °C em função do tempo de aquecimento.	81
Figura 48 – Resistência de folha em função da transmitância para alguns dos filmes produzidos via Barra Meyer. Os dados de Lee et al. (2012) estão colocados para comparação.	82
Figura 49 – Filme condutor, transparente e flexível depositado sobre PET. A corrente elétrica atravessa o filme para acender um LED comercial.	83

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Dados individuais das sínteses realizadas na autoclave.....	40
Tabela 2 – Dados individuais dos procedimentos das sínteses realizadas na placa de aquecimento, com ou sem banho de óleo.....	41
Tabela 3 – Relação de variações nos procedimentos de lavagem com centrifugações consecutivas.	44
Tabela 4 – Dados de deposições por Spray fornecidos por algumas das referências.	47
Tabela 5 – Resumo dos dados das sínteses e seus produtos resultantes.....	78

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

A	Ampere
Ag	Prata
AgNO ₃	Nitrato de prata
Au	Ouro
AgNW	Nanofio de prata (<i>Ag Nanowire</i>)
Cu	Cobre
DFMNano	Dispositivos Fotônicos e Materiais Nanoestruturados (UTFPR)
EG	Etilenoglicol
ESPEC	Laboratório de Espectroscopia (Multiusuários - UEL)
eV	Elétron-Volt
i	Corrente elétrica
ITO	Óxido de índio e estanho (<i>Indium tin oxide</i>)
LabMic	Laboratório Multiusuário de Microscopia de Alta Resolução (UFG)
LARX	Laboratório de Análises por Raio X (Multiusuários - UEL)
LMEM	Laboratório de Microscopia Eletrônica e Microanálise (Multiusuários - UEL)
LSP	Plásmon de Superfície Localizado (<i>Localized Surface Plasmon</i>)
LSPR	Ressonância de Plásmon de Superfície Localizado (<i>Localized Surface Plasmon Resonance</i>)
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MET	Microscopia Eletrônica de Transmissão
MR	Barra Meyer (<i>Meyer Rod</i>)
NB	Nanobastões
NP	Nanopartículas
NW	Nanofios (<i>Nanowires</i>)
PVP	Polivinilpirrolidona
SP	Plásmons de Superfície (<i>Surface Plasmons</i>)
SPP	Plásmons Poláritons de Superfície (<i>Surface Plasmon Polariton</i>)
SPPR	Ressonância de Plásmons Poláritons de Superfície (<i>Surface Plasmon Polariton Resonance</i>)
SPR	Ressonância Plasmônica de Superfície (<i>Surface Plasmon Resonance</i>)
UEL	Universidade Estadual de Londrina

UFG	Universidade Federal de Goiás
UFU	Universidade Federal de Uberlândia
UTFPR	Universidade Tecnológica Federal do Paraná
UV-Vis	Ultravioleta e visível
V	Voltagem (Volts)

1. INTRODUÇÃO

Eletrodos transparentes são componentes essenciais em diversas aplicações optoeletrônicas, como células solares, telas sensíveis ao toque, diodos emissores de luz e sensores. Normalmente são utilizados filmes finos de óxido de índio e estanho (ITO) para a construção dos eletrodos para estas aplicações. No entanto, existem muitas desvantagens no uso do ITO, como o processo de deposição de alto custo e a escassez do material Índio [Leem et al. (2011), Krantz et al. (2013), Lee et al. (2012), Wang et al. (2014), Lee, J. H. et al. (2016)]. Os recentes avanços nas pesquisas com nanomateriais têm conduzido a alternativas para produção desses eletrodos, como o uso de nanotubos de carbono (CNTs), grafeno e nanofios metálicos [Cui et al. (2014)].

Resultados recentes mostram que eletrodos transparentes a base de nanofios de prata (AgNWs) possuem grande potencial para aplicações como eletrodos transparentes e flexíveis de boa relação custo benefício e de fácil fabricação em larga escala [Tait et al. (2013), Tokuno et al. (2012)]. Contudo, ainda há muitos problemas a serem resolvidos para a produção de eletrodos transparentes de AgNWs com alta condutividade elétrica, baixa absorção da radiação visível e métodos simples de fabricação. A razão comprimento/diâmetro^a dos NWs, os métodos de deposição, o processo de soldagem dos fios na malha que se forma no eletrodo e a dificuldade no processo de purificação são exemplos de processos que necessitam de maior compreensão para que se possa obter eletrodos transparentes e flexíveis com baixo custo de produção [Lee et al. (2012), Yunus et al. (2016), Yang et al. (2016)].

Neste trabalho busca-se sintetizar nanofios de prata com morfologia apropriada para aplicação em eletrodos transparentes e flexíveis. Pretende-se aprimorar as técnicas de impressão de nanofios de prata para possibilitar a produção de dispositivos optoeletrônicos que se beneficiem de vantagens desses eletrodos, como a possibilidade de utilização de uma grande variedade de substratos, até mesmo os flexíveis como tecidos, papéis e plásticos. Serão utilizadas técnicas que

^a Na produção de eletrodos, quanto maior for o comprimento dos nanofios metálicos, maior será a distância percorrida pela corrente sem precisar atravessar intersecções de alta resistência entre os nanofios. Com relação ao diâmetro dos nanofios, quanto menor, menor será a quantidade de luz absorvida. Assim, quanto maior for a razão comprimento/diâmetro dos nanofios, melhor serão as características do filme, já que menor será sua resistência elétrica e maior a transmitância óptica [Li et al. (2015)].

possam ser facilmente aplicadas, tanto em laboratórios de pesquisa, quanto na indústria, com baixo custo de implantação, produção e manutenção.

A dissertação está estruturada da seguinte forma: O capítulo 2 trata da Plasmônica, assunto de grande relevância para o entendimento da absorção de radiação próxima do visível por nanoestruturas metálicas, como nanoesferas, nanobastões e nanofios; no capítulo 3 será realizado um estudo dos processos de síntese dos nanofios de prata e dos processos de purificação; o capítulo 4 trata da deposição para construção dos eletrodos; no capítulo 5 serão descritas as técnicas experimentais usadas na caracterização dos nanofios e eletrodos de AgNWs; no capítulo 6 serão apresentados os resultados com a discussão; e por fim o capítulo 7 é dedicado as conclusões.

2. RESSONÂNCIA PLASMÔNICA

Metais nobres como o Au, Ag e Cu, tornaram-se materiais importantes ao longo da história. Embora em culturas antigas eles fossem admirados principalmente por sua capacidade de refletir a luz, suas aplicações tornaram-se muito mais sofisticadas com nossa crescente compreensão e controle do mundo atômico. Hoje, esses metais são amplamente utilizados em eletrônica, catálise e como materiais estruturais, mas quando são formados em estruturas com dimensões nanométricas, eles possibilitam um conjunto completamente diferente de aplicações que envolvem a luz. Estas novas aplicações vão muito além de meramente refletir a luz e renovaram o interesse em manipular as interações entre metais e luz em um campo conhecido como plasmônica [Rycenga et al. (2011)].

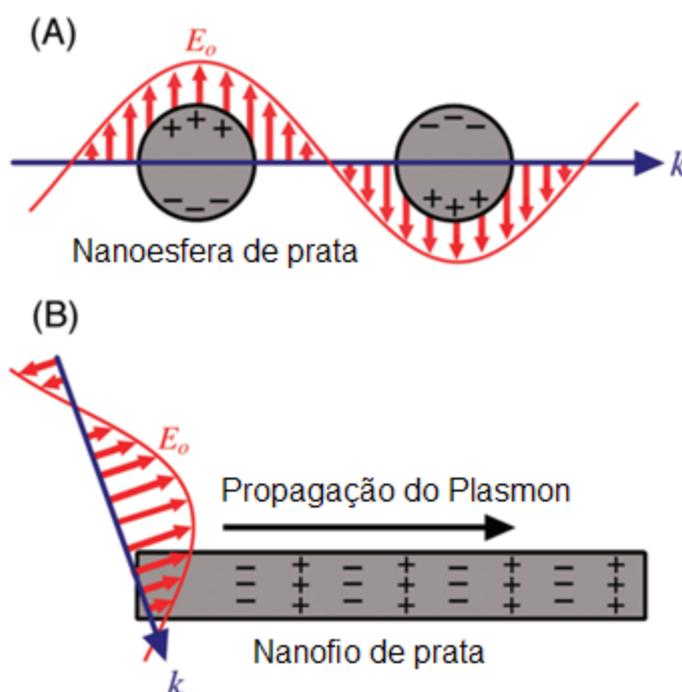
Sob irradiação, os elétrons livres de um metal são acelerados pelo campo elétrico alternado e oscilam coletivamente de forma coerente com o feixe de luz incidente. Como o campo elétrico da luz oscila com uma frequência ω , ele tende a criar nas cargas um movimento harmônico. Por exemplo, os plasmons de superfície (*Surface Plasmons*, SP) resultam do acoplamento entre a onda eletromagnética e as oscilações coletivas dos elétrons livres do metal [Maximino (2011)]. Porém, este movimento só será significativo se as cargas tiverem um modo natural de vibração com frequência próxima da frequência do campo [Rezende (2004)]. Em condição de ressonância (SPR), essa oscilação permite a absorção e dispersão eficaz da luz e é responsável pelas cores brilhantes de coloides metálicos (especialmente Ag e Au) [Xia et al. (2009)].

Os plasmons de superfície podem ocorrer em filmes metálicos ou em nanopartículas. Em nanopartículas metálicas o acoplamento ocorre quando seu diâmetro é muito menor do que o comprimento de onda incidente, este SP é chamado Plasmon de Superfície Localizado (*Localized Surface Plasmon*, LSP). Em filmes ou fios metálicos a onda incidente fica confinada em sua superfície, este é chamado de Plasmons Polárítions de Superfície (*Surface Plasmon Polariton*, SPP) [Maier (2004)]. Ambos os casos aceitam a condição de ressonância, sendo classificados como LSPR e SPPR, respectivamente. A Figura 1 ilustra esses dois casos.

Nos próximos tópicos existe uma breve descrição dos modelos mais conhecidos que descrevem a interação da radiação com metais na forma volumétrica

e na forma de nanoestruturas, com o objetivo de entendimento da absorção de luz por nanofios de prata.

Figura 1 – Esquema dos dois tipos de nanoestruturas plasmônicas excitadas pelo campo elétrico (E_0) da luz incidente com vetor de onda (k). Em (A) a nanoestrutura é menor que o comprimento de onda da luz e os elétrons livres podem ser deslocados da rede de íons positivos (constituídos por núcleos e elétrons internos) e oscilam coletivamente em ressonância com a luz. Isso é conhecido como Ressonância Plasmônica de Superfície Localizada (LSPR). Em (B) o nanofio tem uma dimensão muito maior do que o comprimento de onda da luz. Neste caso, a luz acoplada à nanoestrutura excitará os elétrons livres para criar uma propagação de Plasmons Polártons de Superfície (SPP) que pode viajar ao longo da superfície da nanoestrutura de metal. Figura de Rycenga et al. (2011).



2.1. MODELO DE DRUDE

O modelo mais simples para a resposta dielétrica de um metal na forma volumétrica é conhecido como o modelo de Drude ou modelo do elétron livre. Nesse modelo, os elétrons da banda de condução são modelados como um gás de elétrons livres que relaxam através de colisões com a rede ou outras fontes de espalhamento [Pelton; Bryant (2013)]. Considerando um elétron quase livre, sujeito a um campo elétrico alternado de uma onda plana, dado por

$$\mathbf{E}(t) = \mathbf{E}_0 \exp(-i\omega t), \quad (1)$$

a equação do movimento para a posição \mathbf{r} do elétron é dada por [Kreibig; Vollmer (1995) e Rezende (2004)]:

$$m_e \frac{\partial^2 \mathbf{r}}{\partial t^2} + m_e \Gamma_D \frac{\partial \mathbf{r}}{\partial t} = -q \mathbf{E}_0 \exp(-i\omega t), \quad (2)$$

onde m_e é a massa do elétron, e Γ_D é o termo de amortecimento das oscilações, que é inversamente proporcional ao tempo médio entre colisões dos elétrons com a rede e impurezas. A equação que descreve o movimento oscilatório de um elétron com relação ao núcleo positivo do átomo, $\mathbf{r}(t) = \mathbf{r}_0 \exp(-i\omega t)$, é uma solução da equação (2). Utilizando esta solução, chega-se a [Menegotto (2011)]:

$$\mathbf{r}(t) = \frac{q \mathbf{E}(t)}{m_e(\omega^2 + i\omega \Gamma_D)}. \quad (3)$$

A polarização induzida \mathbf{P} , que surge quando elétrons de condução são deslocados por uma distância \mathbf{r} , pode ser descrita por [Pelton; Bryant (2013)]:

$$\mathbf{P} = -q \mathbf{r} \rho = -\frac{\rho q^2 \mathbf{E}}{m_e(\omega^2 + i\omega \Gamma_D)}, \quad (4)$$

onde ρ é a densidade de elétrons livres por unidade de volume.

A forma de Drude da função dielétrica é obtida pelo uso da relação $\varepsilon_0 \varepsilon(\omega) \mathbf{E}(\omega) = \varepsilon_0 \mathbf{E}(\omega) + \mathbf{P}(\omega)$, ficando

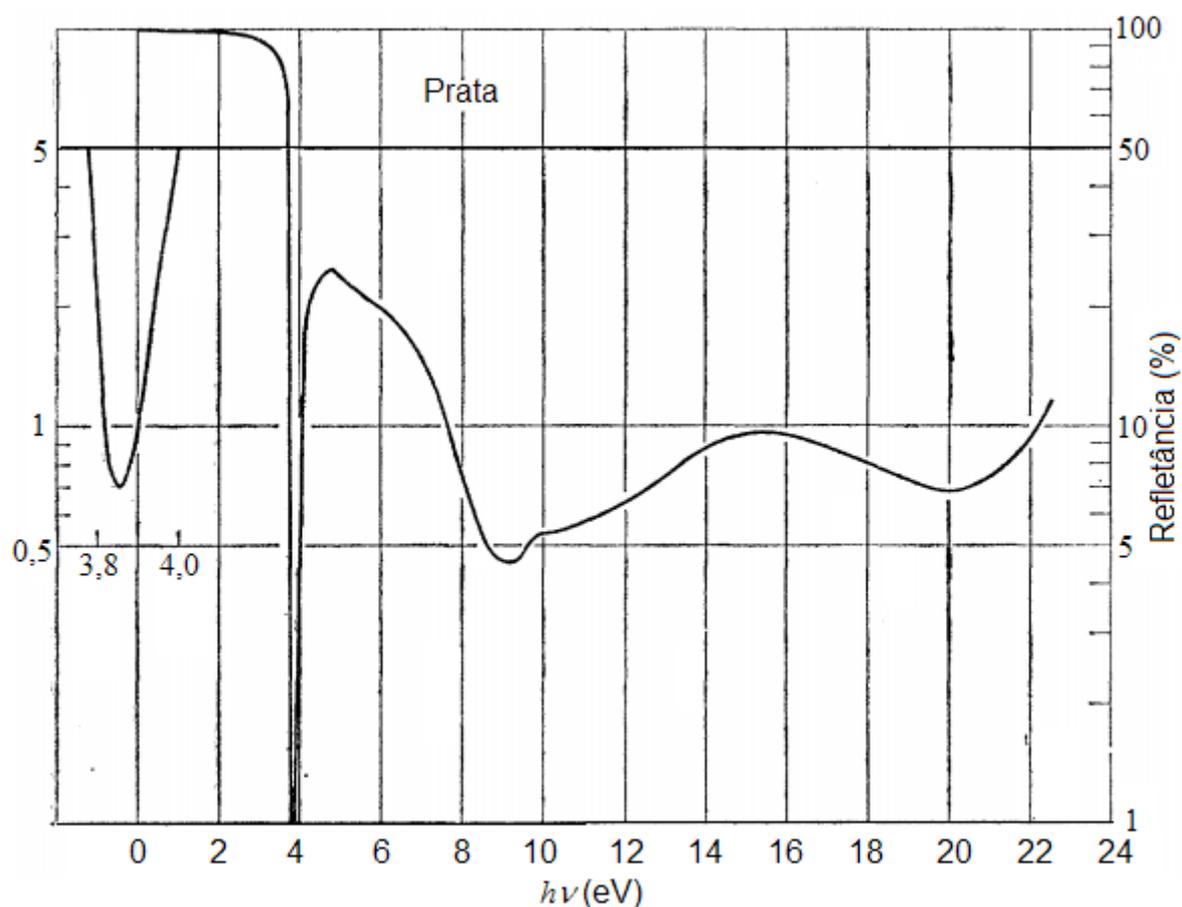
$$\varepsilon_D(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\Gamma_D \omega}, \quad (5)$$

onde a frequência de plasma, ou frequência de oscilação coletiva dos elétrons é dada por

$$\omega_p = \left(\frac{\rho e^2}{\epsilon_0 m_e} \right)^{1/2}. \quad (6)$$

Aqui nota-se que a frequência de plasma depende apenas das propriedades do metal, como a densidade de elétrons. Para longos comprimentos de ondas (baixas frequências) este modelo fornece uma boa descrição da função dielétrica para os metais. A Figura 2 mostra a curva de refletividade da prata obtida experimentalmente por Ehrenreich; Philipp (1962). Pode-se notar que a refletividade da prata volumétrica possui uma queda acentuada próximo de 3,85 eV, característica esta relacionada com a frequência de plasma dos elétrons no metal.

Figura 2 – Percentual de refletância da prata volumétrica a 300 K. No detalhe, a região de menor valor (~3,85 eV ou 322 nm). Dados experimentais de Ehrenreich; Philipp (1962).



O modelo de Drude prevê que, para a região do infravermelho, os metais são ótimos refletores e prediz um vale na refletividade. Para maiores energias,

existe a contribuição de transições interbandas do metal e o modelo mais adequado, neste caso, é o modelo de Drude-Lorentz.

2.2. MODELO DE DRUDE-LORENTZ

O modelo de Drude-Lorentz insere um termo de força restauradora, que simula a ligação do elétron ao átomo, na Eq. (2), ficando com a forma:

$$m_{ef} \frac{\partial^2 \mathbf{r}}{\partial t^2} + m_{ef} \Gamma_L \frac{\partial \mathbf{r}}{\partial t} + m_{ef} \omega_0^2 \mathbf{r} = e \mathbf{E}_0 \exp(-i\omega t), \quad (7)$$

onde ω_0 é a frequência de oscilação natural dos elétrons. Note as mudanças nos termos presentes no modelo de Drude, m_{ef} , a massa efetiva dos elétrons, e Γ_L , que agora considera o elétron ligado ao átomo [Rezende (2004)]. A solução da Eq. (7), de forma similar ao realizado na Eq. (2), nos dá

$$\varepsilon_L(\omega) = 1 + \frac{\omega_p^2}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\Gamma_L \omega}, \quad (8)$$

Separando a parte imaginária da parte real, e inserindo, no lugar do 1, o termo ε_∞ que representa a contribuição de outros elétrons para ε próximo da frequência ω_0 [Rezende (2004)], é obtido

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\omega_p^2}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\Gamma_L \omega} = \varepsilon'(\omega) + i\varepsilon''(\omega), \quad (9)$$

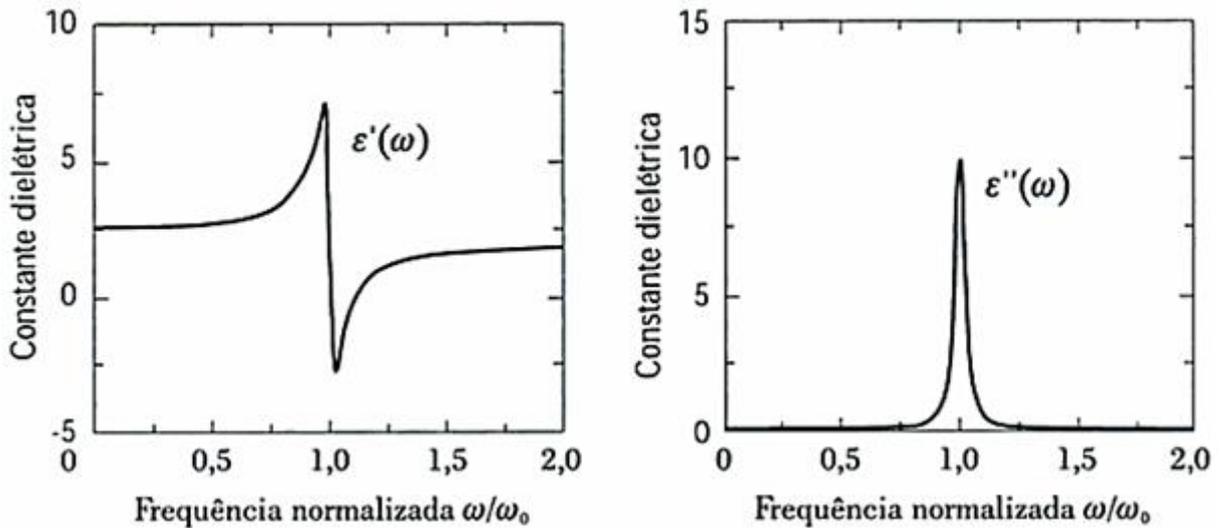
$$\varepsilon'(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\omega_p^2(\omega_0^2 - \omega^2)}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \omega^2 \Gamma^2} \quad (10)$$

e

$$\varepsilon''(\omega) = \frac{\omega_p^2 \omega \Gamma}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \omega^2 \Gamma^2}. \quad (11)$$

As variações da função dielétrica real, ε' , e imaginária, ε'' , com a frequência, estão mostradas na Figura 3, onde é possível notar que a parte imaginária de ε é desprezível fora da vizinhança da frequência de ressonância ω_0 .

Figura 3 – Parte real e imaginária de $\varepsilon(\omega) = \varepsilon'(\omega) + i\varepsilon''(\omega)$ no modelo clássico de um elétron ligado com frequência de ressonância ω_0 , para $\omega_p = 0,7\omega_0$, $\Gamma = 0,05\omega_0$ e $\varepsilon_\infty = 2,0$. Imagem de Rezende (2004).

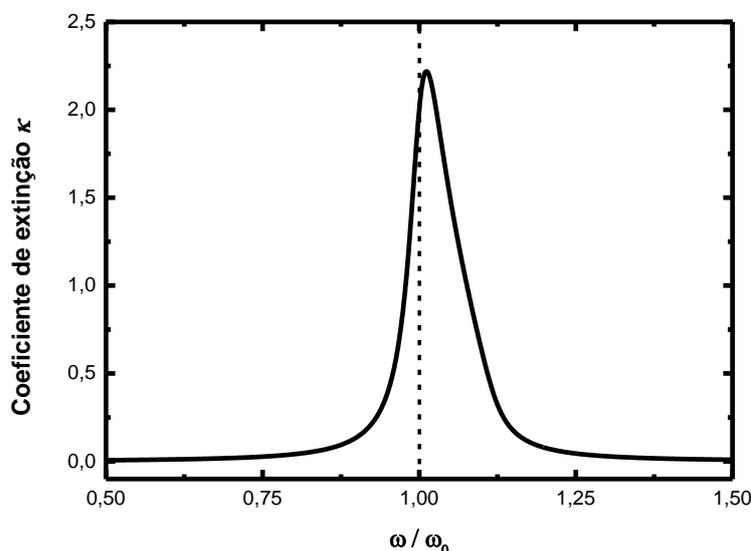


A extinção óptica de um material depende das partes real e imaginária da função dielétrica. O coeficiente de extinção κ é a parte imaginária do índice de refração complexo N , dado por $N = n + i\kappa$. Rezende (2004) demonstra como encontrar as propriedades ópticas de um material descrito pelo modelo clássico do elétron ligado e obtém, para κ , a seguinte relação:

$$\kappa^2 = \frac{1}{2} \left(-\varepsilon' + \sqrt{\varepsilon'^2 + \varepsilon''^2} \right). \quad (12)$$

O gráfico da Figura 4 mostra o comportamento de κ , onde pode-se ver que próximo da frequência de ressonância ocorre uma acentuada absorção de radiação pelo metal. Na interface do metal volumétrico, novos plasmons surgem localizados na superfície. Estes SPs se propagam paralelamente à superfície e possuem um decaimento exponencial dentro do metal.

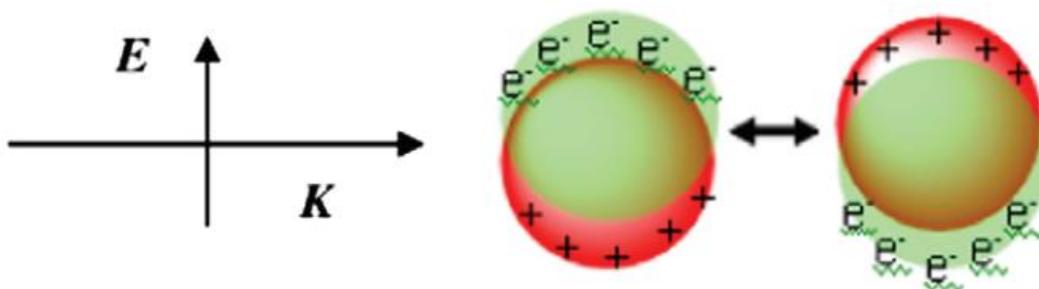
Figura 4 – Variação do coeficiente de extinção κ próximo da frequência de ressonância ω_0 calculado com as Equações (10), (11) e (12) e os dados da Figura 3.



2.3. SOLUÇÃO DE MIE

A solução completa para os campos locais e distantes espalhados por uma partícula esférica de metal é conhecida como solução de Mie. Quando uma partícula metálica é exposta a luz, o campo elétrico oscilante da onda eletromagnética induz uma oscilação coletiva dos elétrons livres (elétrons de condução) do metal. Esta oscilação em torno da superfície da partícula causa uma separação de cargas com relação aos íons da rede, formando um dipolo oscilante ao longo da direção do campo elétrico da radiação (Figura 5).

Figura 5 – Ilustração da oscilação dos elétrons livres de nanopartículas metálicas em resposta à radiação incidente. Imagem de Huang; El-Sayed (2010).



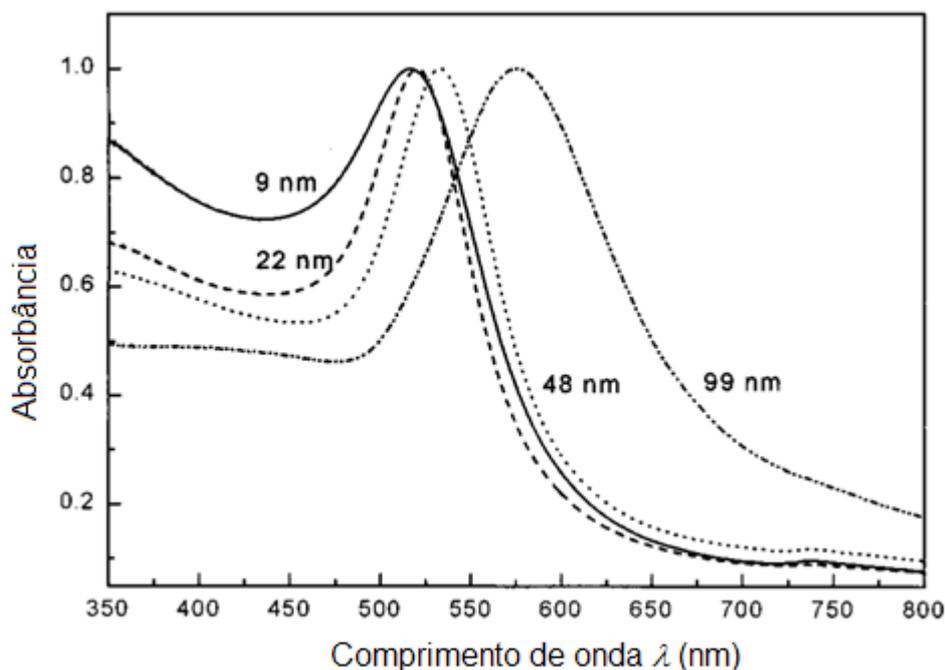
A amplitude da oscilação é máxima quando a radiação tem uma frequência específica, em que ocorre a Ressonância Plasmônica de Superfície. A SPR induz uma forte extinção da luz incidente que pode ser detectada num experimento de absorção óptica de UV-VIS. Mie foi o primeiro a resolver as Equações de Maxwell aplicando as condições de contorno de partículas esféricas e obteve, assim, as relações que descrevem o coeficiente de extinção total, que é a soma da absorção e espalhamento da radiação [Mie (1908)]. Para nanopartículas com diâmetro muito menor do que o comprimento de onda da radiação incidente (onde pode-se considerar que não há variação espacial no campo elétrico), a SPR pode ser descrita pela seguinte equação [Link; El-Sayed (1999), Huang; El-Sayed (2010)]:

$$C_{ext} = \frac{24\pi^2 R^3 \varepsilon_m^{3/2}}{\lambda} \frac{\varepsilon_2(\omega)}{[\varepsilon_1(\omega) + 2\varepsilon_m(\omega)]^2 + [\varepsilon_2(\omega)]^2} \quad (13)$$

onde C_{ext} é o coeficiente de extinção, λ é o comprimento de onda da radiação, $\varepsilon_1(\omega)$ é a parte real e $\varepsilon_2(\omega)$ é a parte imaginária da função dielétrica do metal, ε_m é a constante dielétrica do meio onde está a esfera metálica e R^3 é o volume da esfera. Desta expressão vê-se que o coeficiente de extinção depende do raio da esfera e das constantes dielétricas, tanto do material, como do meio ao seu redor. Contudo, a dependência do coeficiente de extinção com o tamanho da nanoesfera é muito pequena e, na prática, o pico de ressonância varia muito pouco com R [Baset et al. (2011)]. A frequência de ressonância ocorre quando $\varepsilon_1 = -2\varepsilon_m$.

A Figura 6 mostra o espectro experimental de absorbância de nanopartículas de ouro obtido por Link; El-Sayed (1999), na qual pode-se observar a pouca variação da posição do pico de SPR para baixos valores de R .

Figura 6 – Espectro de absorção de nanopartículas de ouro com diâmetros de 9, 22, 48 e 99 nm em água. Os picos estão localizados em 517, 521, 533 e 575 nm, respectivamente.



2.4. SOLUÇÃO DE GANS

Em 1912 (para o ouro) e 1915 (para a prata) Richard Gans expandiu a solução de Mie aplicando as condições de contorno para partículas esféricas metálicas e resolveu as equações de Maxwell de modo similar ao realizado por Mie para as esferas [Gans (1912), Gans (1915)]. A Figura 7 ilustra as formas esféricas, onde é possível notar a semelhança do esferoide prolato com nanobastões da Figura 8. Para nanobastões, as bandas de SPR são separadas em duas: uma banda com elétrons oscilando ao longo do seu eixo de comprimento, chamada de modo longitudinal e uma outra banda com elétrons oscilando no eixo do diâmetro do nanobastão, chamada de modo transversal. O modo longitudinal possui grande dependência com relação à razão comprimento/diâmetro do bastão, de forma que a banda de extinção óptica pode se deslocar do visível ao infravermelho próximo. O modo transversal, localizado no visível, praticamente não varia sua localização com a mudança na razão. Este modo é similar ao modo de oscilação das esferas. A Figura 8, obtida de Link et al. (1999), mostra os modos transversais e longitudinais no espectro de absorbância.

Figura 7 – Esferoides oblato (esquerda) e prolato (direita). Imagem de CC BY-SA 3.0, <https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=66482> <https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=209084>

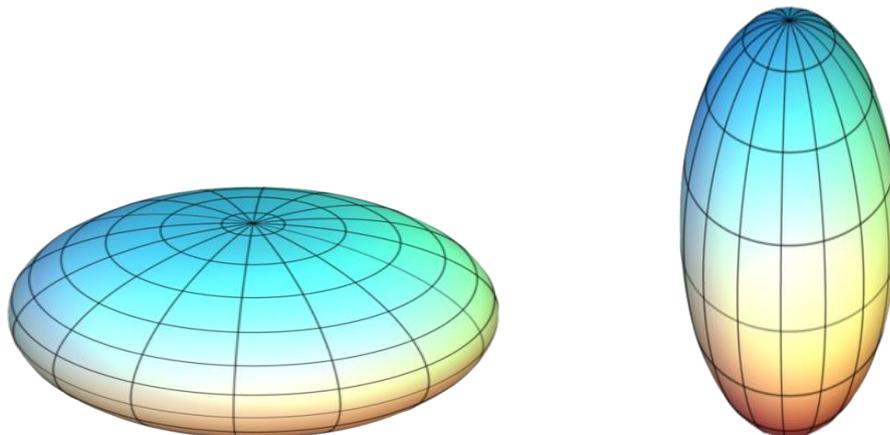
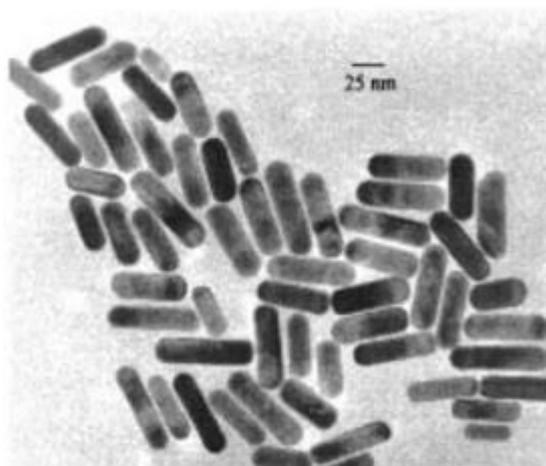
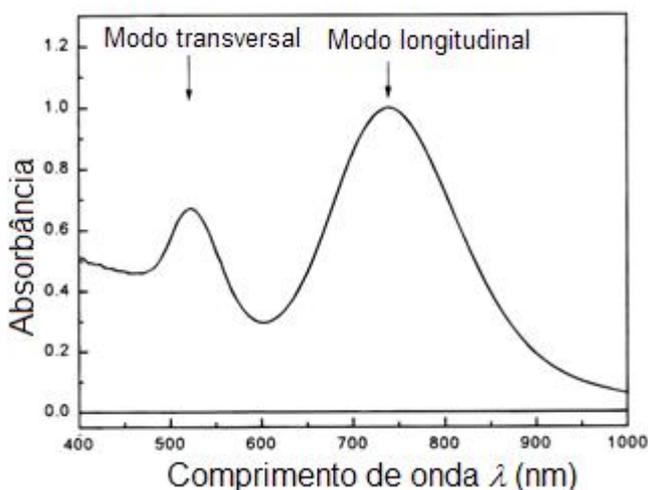
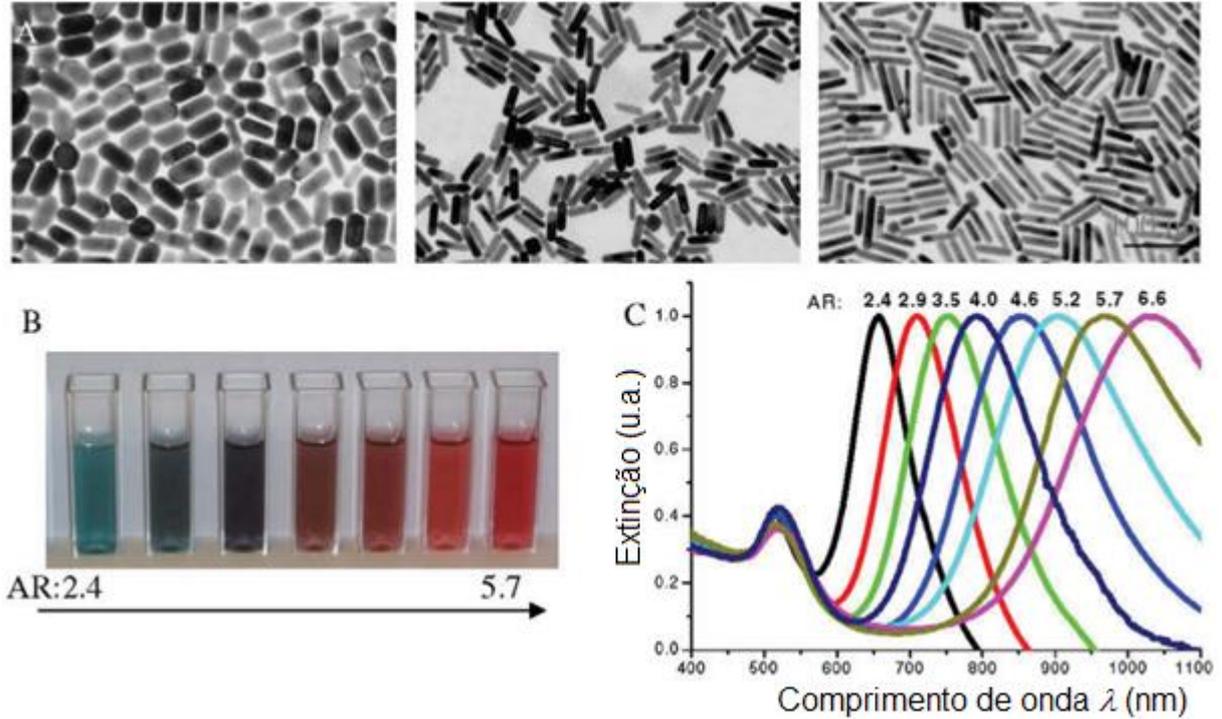


Figura 8 – Espectro experimental de absorção de uma amostra de nanobastões de ouro com uma razão de proporção média de 3,3. A banda em 525 nm se refere à SPR transversal, enquanto a centrada em 740 nm é chamada absorção de plasmon longitudinal. À direita: imagem de microscopia eletrônica de transmissão (MET) da mesma solução. Imagens de Link et al. (1999).



Na Figura 9 é mostrada a pequena variação do modo transversal comparado como o modo longitudinal para nanobastões de ouro. Nas figuras B e C, AR é a razão comprimento/diâmetro dos nanobastões.

Figura 9 - Propriedades ópticas de nanobastões de ouro sintonizáveis através da razão comprimento/diâmetro. A morfologia dos nanobastões de ouro de razões diferentes pode ser vista por imagens de MET (A), sua variação de cor (B) e o comprimento de onda da SPR (C). Imagem de Huang; El-Sayed (2010).



Na teoria de Gans, o coeficiente de extinção para um conjunto isolado (não interagindo) de nanobastões pode ser dada por [Soavi et al. (2016)]:

$$C_{ext} = \frac{2\pi N V_0 \varepsilon_m^{3/2}}{3\lambda} \sum_j \frac{(1/P_j^2) \varepsilon_2(\omega)}{(\varepsilon_1(\omega) + \frac{1-P_j}{P_j} \varepsilon_m(\omega))^2 + (\varepsilon_2(\omega))^2} \quad (14)$$

onde N é o número de partículas por unidade de volume, V_0 é o volume do nanomaterial, $\varepsilon_1(\omega)$ é a parte real da constante dielétrica, $\varepsilon_2(\omega)$ é a parte imaginária da constante dielétrica do metal, ε_m é a constante dielétrica do meio onde está a esfera metálica, λ é o comprimento de onda da luz e P_j são os fatores de polarização para os três eixos A , B e C do nanobastão, com $A > B = C$ e são definidos por:

$$P_A = \frac{1-e^2}{e^2} \left[\frac{1}{2e} \ln \left(\frac{1+e}{1-e} \right) - 1 \right], \quad P_B = P_C = \frac{1-P_A}{2}, \quad e = \sqrt{1 - \left(\frac{B}{A} \right)^2} \quad (15)$$

Onde a razão AR é dada por: $AR = A/B$. A Figura 9 mostra a variação do modo longitudinal de nanobastões de ouro com relação a AR . O modo transversal, em torno de 520 nm, tem posição fixa em comprimento de onda, enquanto AR varia sensivelmente.

2.5. RESSONÂNCIA PLASMÔNICA EM NANOFIOS METÁLICOS

Quando a razão comprimento/diâmetro das nanopartículas metálicas se torna suficientemente grande, elas não são mais tratadas como nanobastões, mas sim como nanofios. Nesse caso, a SPR associada com os eixos longo e curto são totalmente desacopladas, assim os picos SPR ficam independentes do comprimento dos nanofios e o pico correspondente ao modo longitudinal desaparece [Chen et al. (2006)]. Por isso, o modo longitudinal da SPR só pode ser observado nas dispersões que apresentam nanobastões, ou seja, as nanopartículas que não cresceram suficientemente para apresentar um grande valor na razão entre comprimento e diâmetro.

A ressonância plasmônica em nanoestruturas de ouro já foi e ainda é amplamente estudada. Os estudos obtidos da literatura sobre nanoestruturas de ouro foram utilizados como base para o entendimento da ressonância plasmônica em nanoestruturas de prata, já que os mesmos processos ocorrem nos dois materiais. A diferença mais significativa entre eles é o deslocamento das extinções, relativas às ressonâncias plasmônicas, para diferentes comprimentos de onda.

Existem dois picos característicos nos espectros de extinção de nanofios de prata. Um é similar ao da prata volumétrica, sendo situado em torno de 350 nm. O segundo é o modo transversal da SPR, que está relacionado com o diâmetro dos nanofios, tendo o pico em comprimento de onda maior do que o primeiro [Sun et al. (2002)]. A largura e a posição desse segundo pico fornecem informação sobre a morfologia e distribuição de diâmetros dos nanofios na solução.

3. SÍNTESE DE NANOFIOS DE PRATA

O processo de síntese de nanopartículas de prata se dá a partir de uma solução contendo um precursor dissolvido, onde as colisões entre os átomos devido ao movimento Browniano acabam formando agregados que, ao incorporarem cada vez mais átomos, crescem até formarem pequenas partículas. O mesmo movimento aleatório faz com que parte dessas partículas se redissolvam na solução.

As partículas maiores são mais estáveis devido a maior quantidade de átomos internos (que possuem ligações completas), enquanto as partículas menores têm uma proporção maior de átomos na superfície, que são mais facilmente redissolvidos. Alguns agregados crescem até atingir um raio crítico e, a partir daí, incorporam mais facilmente os átomos das partículas menores (processo *Ripening de Ostwald*), formando partículas cada vez maiores até consumir todo o precursor. As partículas que alcançaram o raio crítico são chamadas de núcleos [Saade (2013)].

Com a utilização de um surfactante é possível fazer a passivação de alguns dos planos das estruturas cristalinas iniciais das partículas (sementes), permitindo a difusão dos átomos de prata apenas para as extremidades não passivadas, causando um crescimento ao longo de apenas um eixo, formando nanofios.

3.1. MÉTODO POLIOL

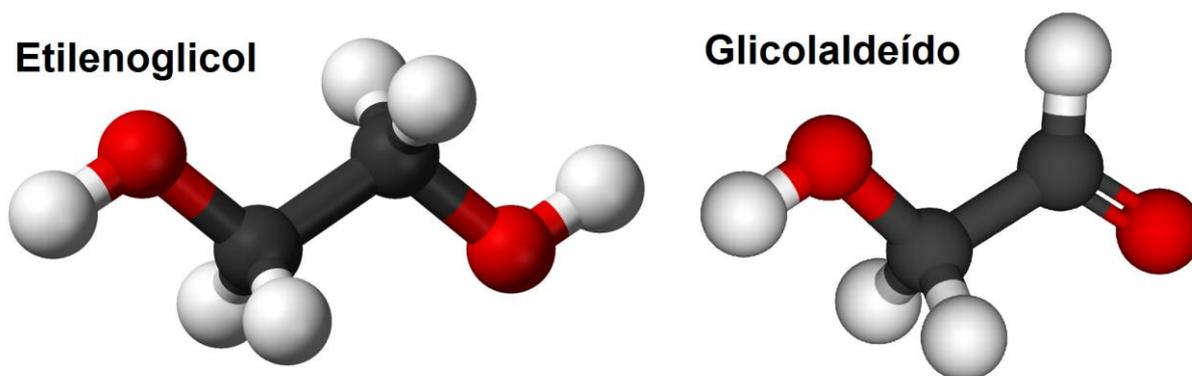
Neste trabalho é utilizado o método polioliol, que consiste na redução de um composto metálico, nesse caso o nitrato de prata (AgNO_3), em um poliálcool, como o etilenoglicol (EG). O AgNO_3 é o precursor e o EG atua tanto como solvente, como fonte de agentes redutores. Íons cloreto são utilizados para a estabilização das sementes formadas durante os estágios de nucleação e crescimento. Finalmente, polivinilpirrolidona (PVP) é utilizado como surfactante, passivando determinados planos cristalinos, permitindo o crescimento anisotrópico da prata, para formar nanofios.

O início do processo se dá com a oxidação do EG em moderada temperatura, conforme a reação [Rycenga et al. (2011)]



se transformando em Glicolaldeído (Figura 10), que é um forte agente redutor, sendo o responsável pela redução dos íons Ag^+ , permitindo a formação de núcleos de prata que são estabilizados pelos íons Cl^- presentes em baixa concentração na solução. Com o crescimento dos núcleos, as nanoestruturas se tornam sementes com diferentes formatos, como pode ser visto na Figura 11. Durante a sementeação, o decaedro pentagonal é a estrutura mais abundante [Oliveira (2015)] devido as faces do tipo $\{111\}$ serem as mais estáveis em metais fcc (cúbica de face centrada) [Jiang et al. (2011)].

Figura 10 – Estrutura das moléculas de Etilenoglicol, que é o solvente utilizado na síntese, e o produto de sua oxidação, o Glicolaldeído, que é o agente redutor da prata. Imagens de Ben Mills (domínio público) e de CCoil (CC BY-SA 3.0), disponíveis em <https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=2416868> e <https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=5098814>



Com a incorporação de cada vez mais átomos de prata nas sementes decaédricas, ocorre o seu crescimento até formar pequenos bastões. Quando os bastões atingem tamanho suficiente para interagir com o PVP, este liga-se fortemente com as faces $\{100\}$ deixando-as passivadas e diminuindo sua velocidade de crescimento. Isso faz com que a difusão dos átomos de prata para as faces $\{111\}$ seja muito maior e proporciona o crescimento anisotrópico formando os nanofios de prata [Oliveira (2015)]. A Figura 11 e a Figura 12 ilustra o crescimento dos cristais de prata em forma de fios com o auxílio do PVP.

Figura 11 – Diferentes nanoestruturas formadas durante a síntese. Figura adaptada de Xia et al. (2009).

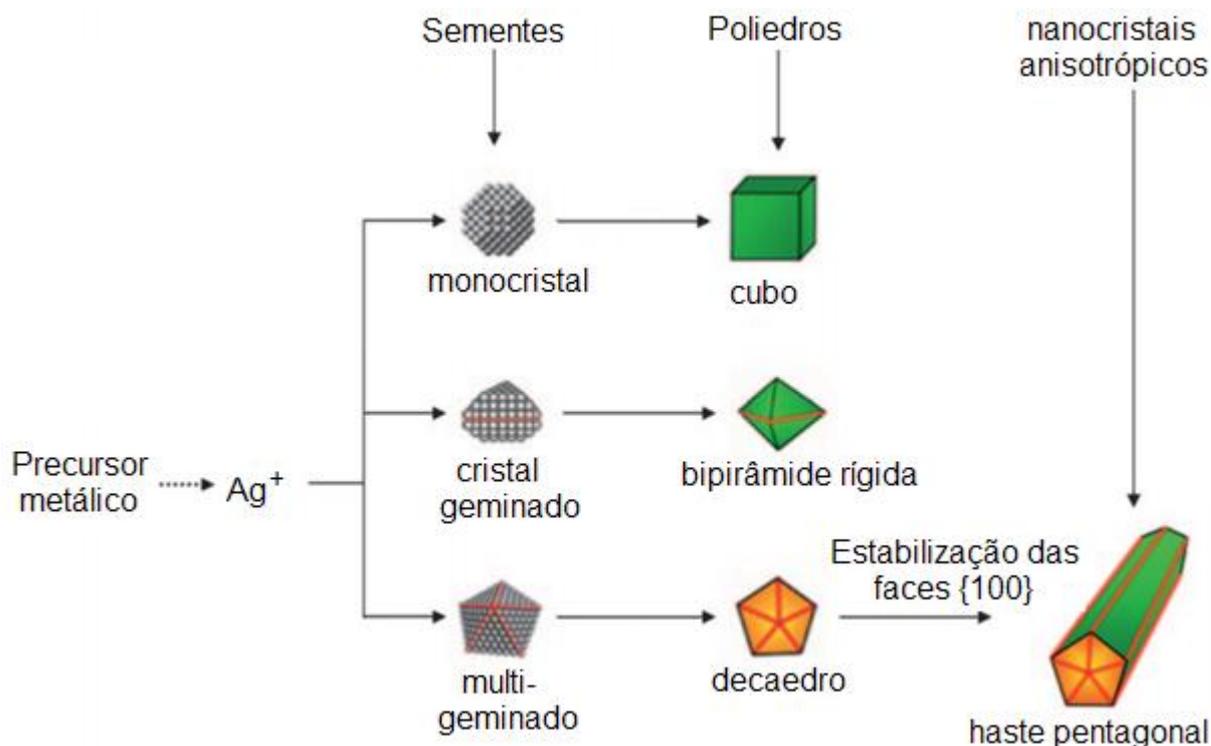
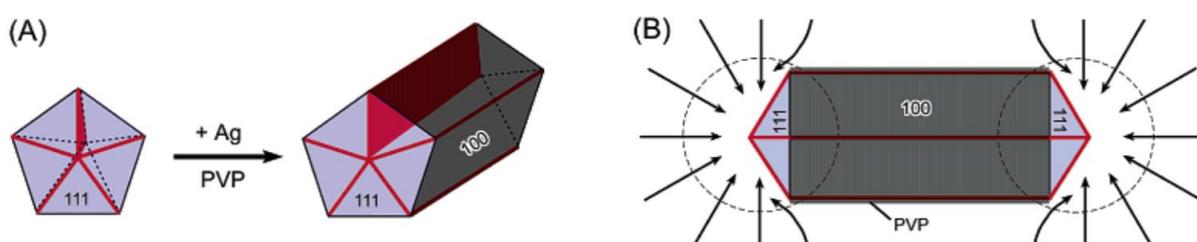


Figura 12 – Esquema do crescimento dos nanofios com seção reta pentagonal: (A) Evolução das sementes decaédricas até formarem pequenos bastões com as faces {100} passivadas pelo PVP. (B) As setas indicam o fluxo de difusão dos átomos de prata para as faces {111} nas extremidades dos nanofios. Figura de Sun et al. (2003).



3.2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL DA SÍNTESE DE AGNW

São preparadas três soluções em etilenoglicol (EG), sendo uma com polivinilpirrolidona (PVP), uma com cloreto de sódio (NaCl) e outra com nitrato de prata ($AgNO_3$). As duas primeiras são aquecidas e misturadas. A terceira ($AgNO_3$) é inserida lentamente na mistura já aquecida. Todo o processo pode ser feito diretamente em placas de aquecimento com agitação magnética, mas, para uma melhor estabilidade

nas temperaturas utilizadas, pode-se utilizar banho de óleo. Uma quantidade extra de EG pode ser previamente aquecida e utilizada para acelerar o tempo da síntese.

Materiais utilizados:

- Etilenoglicol (EG)
- Polivinilpirrolidona (PVP)
- Nitrato de Prata (AgNO_3)
- Cloreto de Sódio (NaCl)

Equipamentos necessários:

- Balança de precisão
- Placa de aquecimento com agitação magnética
- Controlador eletrônico de temperatura

Mais detalhes sobre os procedimentos utilizados são dados nas sessões a seguir.

3.2.1. Síntese Rápida na Placa de Aquecimento

Nesse método, o aquecimento durante a síntese é feito com os béqueres apoiados diretamente sobre placas de aquecimento e agitação magnética. O controle da temperatura da solução é feito diretamente pelo ajuste da temperatura da placa de aquecimento.

São preparadas três soluções em EG:

- PVP (0,18 mM) a 50 °C
- NaCl (0,07 mM) a 50 °C
- AgNO_3 (30 mM) em temperatura ambiente.

As concentrações das soluções individuais foram determinadas de forma que a concentração final (após a mistura de todas) seja a indicada acima, em molar (M – mol/L). Cada uma foi mantida sob agitação por, pelo menos, 10 minutos para que fiquem homogêneas antes de serem misturadas. Em um quarto béquer pode

ser previamente aquecida uma quantidade separada de EG para acelerar o início da síntese.

O início da síntese se dá pela mistura total das soluções de PVP e NaCl, junto ao EG que foi pré-aquecido (se houver) e apenas 0,13 % da solução com AgNO₃.

Após decorridos 10 minutos do início, é iniciada a inserção lenta do restante da solução de AgNO₃ a uma taxa constante, de forma a levar mais 10 minutos para inserir toda a solução. Então a mistura é mantida aquecida pelo restante do tempo da síntese (Tabela 2) e, ao final, o aquecimento é desligado e somente a agitação é mantida por mais uma hora enquanto a solução esfria naturalmente até a temperatura ambiente.

3.2.2. Síntese na Autoclave

Além dos equipamentos já mencionados, para este método também é utilizada uma autoclave. Segundo o dicionário Houaiss, autoclave é um “recipiente hermético destinado, entre outros fins, ao aquecimento de líquidos e à indução de reações químicas sob pressão, utilizando temperaturas elevadas”. A foto da autoclave utilizada está na Figura 13. Ela possui uma resistência elétrica que é controlada por um termostato, onde se seleciona a temperatura da água que aquece a solução por *banho maria*. A autoclave é hermeticamente fechada, e, devido ao aumento da temperatura, sua pressão interna também se eleva.

A atmosfera dentro da autoclave pode ser alterada, mas essa opção não chegou a ser utilizada neste trabalho. Um detalhe importante é que essa autoclave não possui uma janela para monitorar o que acontece em seu interior, assim, não é possível verificar a evolução da síntese durante seu curso.

Para a síntese na autoclave, inicialmente as soluções são preparadas utilizando a placa de aquecimento com agitação magnética. Somente após a mistura das três soluções é que a solução resultante é colocada na autoclave, pois a mesma não possui sistema de agitação. São preparadas três soluções em EG:

- PVP (0,18 mM) a 50 °C
- NaCl (0,07 mM) a 50 °C
- AgNO₃ (30 mM) em temperatura ambiente.

Figura 13 – Foto da autoclave utilizada neste trabalho.



As concentrações das soluções individuais foram determinadas de forma que a concentração final (após a mistura de todas) seja a indicada acima, em molar (M – mol/L). Cada uma foi mantida sob agitação por, pelo menos, 10 minutos para que fiquem homogêneas antes de serem misturadas. Em um quarto béquer pode ser previamente aquecida uma quantidade separada de EG para acelerar o início da síntese.

O início da síntese se dá pela mistura total das soluções de PVP e NaCl, junto ao EG que foi pré-aquecido (se houver) e apenas 0,13 % da solução com AgNO_3 .

Após decorridos 10 minutos do início, é iniciada a inserção lenta do restante da solução de AgNO_3 a uma taxa constante, de forma a levar mais 10 minutos para inserir toda a solução. Então a mistura é levada para a autoclave, que deve ser lacrada, a temperatura é ajustada para 120 °C e assim permanece pelo restante do tempo da síntese (Tabela 1). Ao término, o aquecimento é desligado e deve-se aguardar a temperatura e pressão internas alcançarem as condições do ambiente antes de se abrir a autoclave para retirar a solução resultante da síntese.

3.2.3. Aquecimento por Banho de Óleo

Nesse método utiliza-se, além dos equipamentos e materiais já mencionados, óleo de soja e um controlador de temperatura que é um acessório da placa de aquecimento. Esse processo é praticamente o mesmo da síntese diretamente sobre a placa de aquecimento. A diferença é que, aqui, o aquecimento durante a síntese é feito com o béquer em banho de óleo. A temperatura do óleo é mantida constante através de um controlador eletrônico acoplado à placa de aquecimento. O início se dá em um béquer (onde será efetuado o crescimento dos nanofios) mantido apenas com EG no banho de óleo por, pelo menos, uma hora, antes da mistura das soluções. Enquanto isso, são preparadas três soluções em EG:

- PVP (0,18 mM) a 50 °C
- NaCl (0,07 mM) a 50 °C
- AgNO₃ (30 mM) em temperatura ambiente.

As concentrações das soluções individuais foram determinadas de forma que a concentração final (após a mistura de todas) seja a indicada acima, em molar (M – mol/L). Cada uma foi mantida sob agitação por, pelo menos, 10 minutos para que fiquem homogêneas antes de serem misturadas.

O início da síntese se dá pela inserção das soluções de PVP, NaCl e apenas 0,13 % da solução com AgNO₃, junto ao EG que já se encontra no banho de óleo e com agitação magnética.

Após decorridos 10 minutos do início, é iniciada a inserção lenta do restante da solução de AgNO₃ a uma taxa constante, de forma a levar mais 10 minutos para inserir toda a solução. Então a mistura é mantida aquecida pelo restante do tempo da síntese (Tabela 2) e, ao final, o aquecimento é desligado e somente a agitação é mantida por mais uma hora enquanto a solução esfria naturalmente até a temperatura ambiente.

3.2.4. Crescimento dos Nanofios em Várias Etapas

Neste método o início se dá exatamente como em um dos métodos anteriores (Síntese Rápida na Placa de Aquecimento ou Aquecimento por Banho de

Óleo), mas são preparadas soluções extras de PVP e AgNO₃ que vão ser inseridas na solução inicial no decorrer do tempo de aquecimento. Com isso, consegue-se fornecer lentamente mais prata e surfactante para tentar promover um maior crescimento no comprimento dos nanofios já produzidos na primeira etapa.

3.2.5. Variáveis das Sínteses

Os dados individuais das sínteses efetuadas na autoclave estão na Tabela 1 e o restante na Tabela 2. Detalhes sobre cada um dos campos da tabela são dados a seguir, assim como algumas informações extras específicas de algumas sínteses.

Tabela 1 – Dados individuais das sínteses realizadas na autoclave.

Dados das sínteses na Autoclave	AGNW 1 e 4	
Nº da síntese - AgNW	1	4
Tempo de pré-aquecimento do Etilenoglicol (minutos)	-	-
Temperatura (°C) de pré-aquecimento do Etilenoglicol	-	-
Número de etapas de crescimento	1	1
Quant. de PVP (mg)	800	264
Quantidade de EG na solução de PVP (ml)	50	18
Temperatura (°C) do EG na solução de PVP antes de misturar	60	60
Quantidade de AgNO ₃ por etapa (mg)	1000	180
Quantidade de EG na solução de AgNO ₃ - por etapa (ml)	40	18
Quantidade de NaCl (µg)	3000	150
Quantidade inicial de Etilenoglicol (ml)	120	18
Quantidade final de Etilenoglicol (ml)	120	36
Efetuada inserção lenta de AgNO ₃ ?	Não	Sim
Aquecimento por: autoclave (A), placa (P) ou óleo (O)?	A	A
Tempo de aquecimento durante a síntese (minutos)	120	300
Temperatura (°C) durante a síntese	120	120
Velocidade de agitação da solução (x 100 R.P.M.)	-	-
Precipitou em Acetona sem centrifugar?	Sim	Sim

Nas linhas “tempo de pré-aquecimento do Etilenoglicol” e “temperatura de pré-aquecimento do Etilenoglicol” é informado, caso tenha sido efetuado o procedimento de aquecer previamente parte do solvente utilizado na síntese, qual foi o tempo e temperatura de aquecimento. Na síntese AgNW2, as três soluções preparadas utilizaram esse EG pré-aquecido, sendo a com PVP e NaCl com

O campo “número de etapas de crescimento” é para informar se foi efetuado o crescimento dos nanofios em várias etapas ou em somente uma. Quando foram efetuadas mais de uma etapa de crescimento, novas soluções de PVP e AgNO_3 idênticas às primeiras são preparadas e inseridas na solução principal a cada etapa.

As próximas três linhas fornecem as informações sobre a solução de PVP que foi preparada em cada etapa da síntese (ou a única preparada). Os dados se referem às soluções individualmente, antes de serem misturadas. Nas duas linhas seguintes existe a mesma informação para as soluções com AgNO_3 , apenas não é informada a temperatura, pois todas foram preparadas em condições ambientes.

Os campos que informam a quantidade de NaCl levam em conta a quantidade de EG após a primeira mistura de soluções em cada síntese, que é a informação que consta na próxima linha, antes da inserção lenta de AgNO_3 , quando for o caso. Em seguida é informada a quantidade final de solução após todas as etapas da síntese.

O campo “efetuada inserção lenta de AgNO_3 ” é autoexplicativo. O procedimento já foi explicado anteriormente no texto. Apenas na síntese AgNW1 não foi efetuada a inserção lenta e as soluções foram totalmente misturadas ao mesmo tempo.

Na próxima linha é informado qual foi o método de aquecimento da solução principal, durante a síntese. Como já foi explicado, o aquecimento em cada síntese pode ter sido efetuado de três maneiras: utilizando a autoclave; utilizando o béquer diretamente sobre a placa de aquecimento; ou através de banho de óleo.

Nos campos “tempo de aquecimento durante a síntese”, “temperatura durante a síntese” e “velocidade de agitação da solução” estão as informações a partir do término da inserção de 100% de AgNO_3 na primeira etapa até o instante em que o aquecimento foi desligado. Apenas na síntese AgNW2, após o término da inserção de AgNO_3 , a solução permaneceu aquecida a 120°C por 97 minutos antes da temperatura ser ajustada para 138°C . O tempo informado para essa síntese é somente após o aumento da temperatura.

Por último é informado se o produto resultante da síntese precipitou sem necessidade de centrifugação após ser diluído em Acetona, antes das etapas de purificação com Etanol.

3.3. PURIFICAÇÃO DOS NANOFIOS DE PRATA

Durante a síntese de AgNW, nem toda a prata consumida é transformada em nanofios. A solução resultante é uma dispersão de nanofios e outras nanopartículas de prata com diferentes morfologias (nanoesferas, nanobastões, etc.) em EG. Também estão presentes outros subprodutos, como o PVP que permitiu o crescimento da prata em uma única direção e que permanece adsorvido nos nanofios.

Para a produção de filmes de nanofios de prata com boa condutividade elétrica, é necessário garantir uma boa conexão entre os nanofios da rede. Mas a camada de revestimento de PVP é eletricamente isolante, prejudicando o contato elétrico entre os fios da rede e a formação de filmes condutores. Por isso, algum procedimento é necessário para eliminar esta camada polimérica e os outros subprodutos da síntese.

Um estudo experimental, e com simulação por Monte Carlo, sobre o efeito da camada de PVP na resistência dos filmes produzidos com nanofios de prata, é feito no trabalho de Hwang et al. (2016) e comprova a melhora na condutividade dos filmes através da diminuição da camada de PVP.

3.3.1. Lavagem com Centrifugações Consecutivas

Uma maneira de eliminar o PVP, o EG e outras impurezas da síntese é a lavagem com centrifugações consecutivas. Boa parte dos trabalhos de síntese de AgNW utiliza esse método, porém, variando bastante o procedimento experimental e os solventes utilizados. Uma relação de procedimentos e suas variações pode ser vista na Tabela 3.

Na primeira lavagem a solução resultante da síntese é diluída, geralmente, em acetona, o que faz com que os nanofios precipitem. O sobrenadante, que contém outras nanopartículas dispersas na mistura de EG com Acetona, é descartado.

Nas próximas lavagens, o precipitado é disperso, geralmente, em etanol e, a cada centrifugação, boa parte dos subprodutos, assim como o PVP, é eliminado junto com o sobrenadante. Com apenas quatro centrifugações, praticamente não sobram outras estruturas e nem o PVP no precipitado [Wang et al.

(2014)]. Restam apenas os AgNWs que podem ser dispersos em etanol novamente para armazenagem e futura utilização.

Tabela 3 – Relação de variações nos procedimentos de lavagem com centrifugações consecutivas.

Referências	Velocidade de Rotação (rpm)	Tempo (minutos)	Quantidade	Solvente primeira etapa	Solvente demais etapas	Armazenagem
Lee et al. (2015)	1.500	20	2	Etanol	Etanol	Água DI
Lee, D. et al. (2016)	2.000	30	8	Água DI	Etanol	Metanol
Tian et al. (2016)	2.500	30	4	Acetona	Acetona	-
Hauger et al. (2013)	2.500	40	2	Metanol	Metanol	Metanol
Wang et al. (2014)	3.000	3	5	Acetona ^b	Etanol	Etanol
Zilaei et al. (2016)	3.500	15	1	Acetona	-	Etanol
Jiu et al. (2014)	4.000	5	-	Acetona	Etanol	Etanol
Chen et al. (2007)	4.000	30	-	Acetona	Etanol	Etanol
Chen et al. (2008)	4.000	30	4	Acetona	Etanol	Etanol
Kim, Taeyoung et al. (2013)	4.000	30	3	Etanol	Etanol	Água DI
Jiu et al. (2013)	5.000	10	3	Acetona	Etanol	Etanol
Amjadi et al. (2014)	5.000	10	4	Acetona	Etanol	Isopropanol
Chen et al. (2010)	6.000	20	-	Acetona	Água DI	Água DI
An et al. (2016)	6.000	20	3	Etanol	Etanol	Etanol
Preston et al. (2013)	6.000	30	3	Metanol	Metanol	-
Yang et al. (2015)	8.000	-	3	Água DI	Água DI	-
Ma; Zhan (2014)	8.000	20	3	Etanol	Etanol	Etanol
An et al. (2012)	10.000	5	-	Acetona	Água DI	Etanol

^b Na primeira purificação, utilizando acetona, normalmente a centrifugação não é necessária, já que ocorre a precipitação rapidamente em poucos minutos.

3.3.2. Procedimento Experimental de Purificação

Em todas as sínteses desse trabalho, o primeiro passo de purificação foi diluir a solução resultante em acetona (proporção 1:4 em volume) e agitar até que os nanofios de prata precipitassem. A precipitação é facilmente percebida, já que a solução cinza esverdeada vai se tornando transparente à medida que as nanopartículas vão se depositando no fundo e nas paredes do béquer.

O tempo necessário para ocorrer a precipitação varia entre 30 e 120 minutos de agitação, dependendo do resultado da síntese. Em poucos casos, esse tempo não foi suficiente e foi efetuada centrifugação da mistura para acelerar o processo.

Após a precipitação, o sobrenadante é composto de acetona, EG e parte dos subprodutos, como nanopartículas que não chegaram a crescer como nanofios. Então o sobrenadante é retirado (pipetado) e o precipitado passa para a etapa de lavagem com centrifugações consecutivas.

Na etapa de lavagem com centrifugações consecutivas, os nanofios são dispersos em etanol ou água deionizada (proporção 1:15 em massa) e a dispersão é centrifugada. Após a centrifugação, parte do PVP e outros subprodutos são retirados junto com o sobrenadante e o precipitado é utilizado para a próxima etapa de lavagem. Esse processo é repetido por, pelo menos, quatro vezes com etanol em temperatura ambiente. Em uma etapa adicional (opcional), a dispersão pode ser feita em água deionizada, o que permite utilizar uma temperatura de até 90 °C para facilitar a remoção do PVP. Ao término das etapas, o precipitado é disperso em etanol para futura utilização.

O trabalho de Li et al. (2015) utiliza a característica de que o PVP não é solúvel em acetona para fazer a purificação dos nanofios através da precipitação seletiva. À solução resultante da síntese é acrescentada lentamente acetona, até que os nanofios se aglomerem e precipitem. Então o sobrenadante é retirado, levando junto as nanoesferas e nanobastões que permanecem dispersos, ou seja, as nanopartículas que não possuem PVP adsorvido e, portanto, não se tornaram nanofios. O precipitado é então disperso novamente em água DI com PVP. Em seguida o processo se repete com a adição lenta de acetona até que os nanofios precipitem e o sobrenadante seja descartado. O processo é repetido de duas a quatro vezes até chegar a uma alta pureza.

4. FILMES DE NANOFIOS DE PRATA

Para a produção de filmes condutores e transparentes de AgNW podem ser utilizadas diversas técnicas de deposição de filmes finos. Algumas técnicas bastante utilizadas em laboratório, como Modelagem por Gotejamento (mais conhecida por *Casting*, do inglês), Recobrimento por Centrifugação (*Spin Coating*), Imersão (*Dip Coating*) ou Modelagem por Lâmina (*Doctor Blade*) são boas opções, mas os métodos que produzem os filmes de AgNW mais uniformes são o Spray e a Barra Meyer.

4.1. SPRAY

Diversos trabalhos relatam a utilização da deposição via spray, também conhecida como pulverização ou impressão a jato de tinta, como a melhor opção. Mas a maioria não dá muitos detalhes das condições em que essa deposição é feita.

No trabalho de Jin et al. (2014) são informados alguns parâmetros utilizados, como a concentração da solução de AgNW (0,65 g/L), o tipo e tamanho de bico utilizado (aerógrafo de 0,3 mm de diâmetro), a distância do bico até o substrato (25 a 30 cm) e a pressão do compressor (0,6 MPa). Também é informado que, nas condições acima, não é necessário aquecer o substrato, mas que em caso de distâncias menores entre o bico e a amostra, é preciso aquecer o substrato a 50 °C para que ocorra a rápida evaporação do solvente. É importante dizer que no trabalho citado a solução não contém apenas AgNW, mas também outros componentes que auxiliam na formação de um filme com boa condutividade elétrica e resistência mecânica sem necessitar de tratamento térmico após a deposição.

Outro trabalho que fornece alguns dados sobre o experimental durante a deposição é o de Weiß et al. (2015). Nele são fornecidos a concentração (0,2 g/l), distância (12 cm), pressão (200 mbar), a velocidade em que o bico percorre o substrato (1,5 cm/s) e a temperatura do substrato (80 °C).

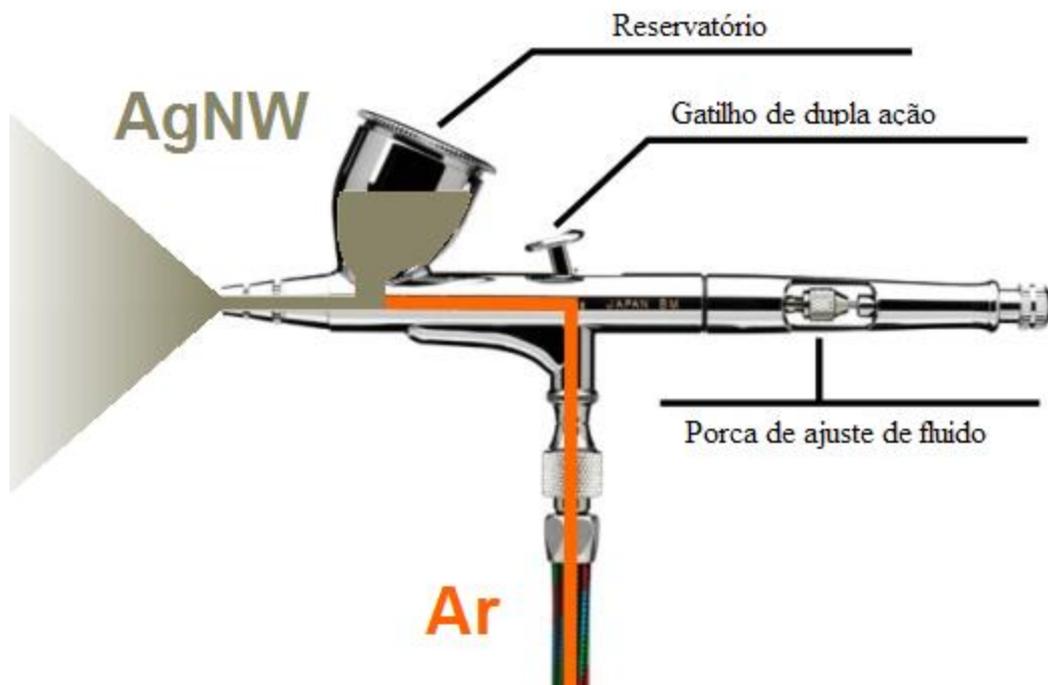
Na Tabela 4 são mostrados alguns dados dos trabalhos que fornecem detalhes sobre o procedimento utilizado na deposição via spray e na Figura 14 existe um esquema de funcionamento do aerógrafo que foi utilizado neste trabalho.

Kim, Taegeon et al. (2013) também fornece alguns dados, que estão na Tabela 4, porém seu método envolve a aplicação de um potencial de 30 kV entre o bico e o substrato durante a deposição por Spray.

Tabela 4 – Dados de deposições por Spray fornecidos por algumas das referências.

Referência		Jin et al. (2014)	Weiß et al. (2015)	Kim, Taegeon et al. (2013)	Margulis et al. (2013)	Lee, J. Y. et al. (2016)
Filmes	Transmitância (%)			92,1	>90	61
	Resistência (Ω/\square)			20	18	14
	Nº de camadas			20	-	3
Solução	AgNWs (g/l)	0,65	0,2	2,5	0,11	4
	Solvente	*	Etanol	Metanol	Metanol	Isopropanol
Substrato	Tipo			Policarbonato	Vidro	PDMS
	Temperatura (°C)	T.A.**	80	T.A.	T.A.	100
	Pós tratamento			8 horas a 120 °C	Nenhum	12 horas a 80 °C*
Bico	Tipo	Aerógrafo	-	Atomizador	Atomizador	Atomizador
	Diâmetro (mm)	0,3	-	0,85	-	0,2
	Distância do substrato (mm)	250 a 300	120	35	110	140
	Fluxo da solução (ml/h)			15	240	-
	Varredura (mm/s)	-	15	-	200	60
	Pressão (kPa)	600	20	-	172	97
	Gás	-	-	-	Nitrogênio	-
Observações		*Solução contém outros componentes ** 50 °C para distância < 250 mm		Aplicado 30 kV entre substrato e bico	AgNWs fornecidos pela Blue Nano Inc. praticamente sem camada de PVP	* Aquecido para terminar a cura do PDMS

Figura 14 – Esquema de funcionamento do aerógrafo utilizado para deposição via spray. No lugar do ar comprimido também pode ser utilizado um gás inerte. Figura adaptada de <http://handcannononline.com/blog/2013/06/25/airbrush-101/>



Lee, J. Y. et al. (2016) utiliza um equipamento de impressão automatizado como o da Figura 15 e afirma que uma maior pressão durante a deposição propicia a fragmentação da solução em gotas menores, conseqüentemente, produzindo filmes mais transparentes. Pelo mesmo motivo, bicos de diâmetros menores são preferidos, mas devem ser suficientemente grandes para não ocorrer entupimento.

4.2. BARRA MEYER

Um tipo de deposição que produz bons resultados é a que utiliza uma barra cilíndrica chamada Barra Meyer. A barra pode ser rolada ou deslizada sobre o substrato para distribuir uniformemente a solução formando uma fina camada (Figura 16). Ao evaporar o solvente, sobram os nanofios distribuídos aleatoriamente sobre o substrato.

Figura 15 – Mesa de deposição automática via spray da Hantech Co.,Ltd. utilizada no trabalho de Lee, J. Y. et al. (2016). Imagem de <http://www.hantech.biz/>



Figura 16 – Esquema do movimento da Barra Meyer sobre o substrato distribuindo uniformemente os AgNW. Figura de Ye et al. (2014).

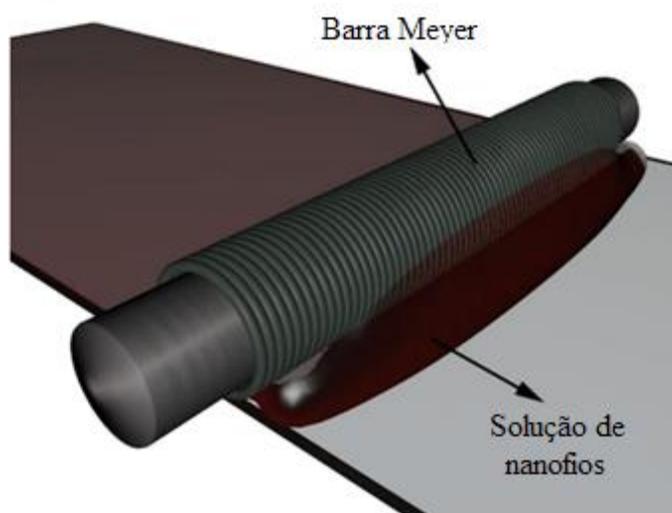
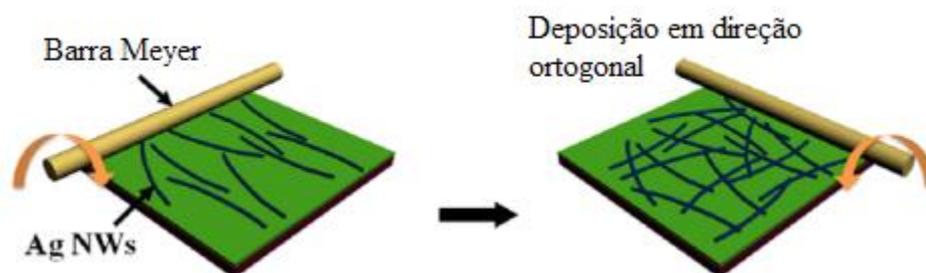


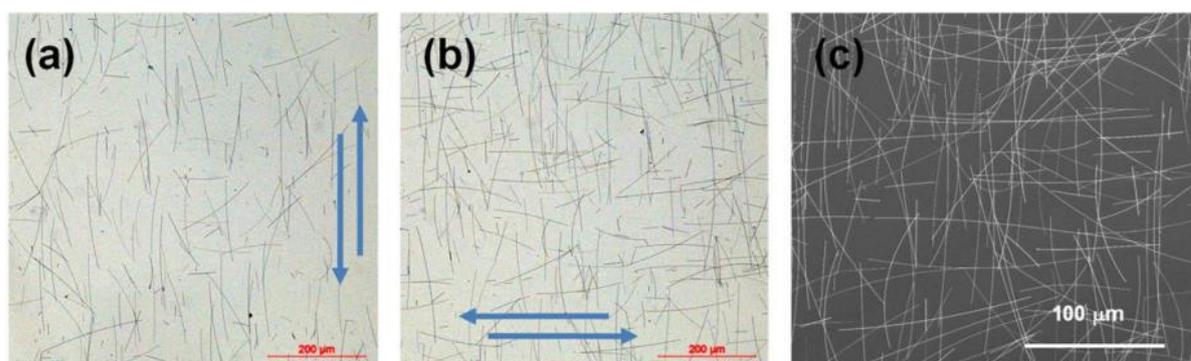
Figura 17 – Deposição via Barra Meyer em direções ortogonais. Figura de Zhu et al. (2013).



Uma variante é fazer a deposição em etapas consecutivas. Primeiro a solução é depositada com a micropipeta diretamente sobre o substrato, próximo a uma de suas extremidades, e a Barra Meyer é deslizada sobre o substrato a partir dessa extremidade até o lado oposto. Em seguida, a mesma quantidade de solução é depositada em uma extremidade adjacente e a Barra Meyer é deslizada na direção ortogonal à da primeira etapa, como mostrado na Figura 17.

No trabalho de Zhu et al. (2013), o substrato de vidro é aquecido a 92 °C e a deposição ocorre em duas etapas consecutivas. O resultado apresentado na Figura 18 mostra que a maioria dos nanofios permanecem alinhados à direção de rolagem da Barra Meyer, portanto, fazendo a deposição em duas direções ortogonais, a percolação é atingida mais facilmente.

Figura 18 – Imagem de microscópio óptico do resultado da deposição via Barra Meyer em uma única direção (a) e após duas direções ortogonais (b). Em (c) está a imagem MEV da amostra após a deposição em direções ortogonais. Figura do material complementar de Zhu et al. (2013).



A pressão que a Barra Meyer exerce sobre o substrato é determinante sobre o resultado do filme produzido, para que a pressão seja uniforme durante toda

a deposição, podem ser adotados alguns procedimentos simples. Uma maneira de fazer essa deposição é colocar o substrato em um plano levemente inclinado e depositar a solução na parte mais elevada. Em seguida, na mesma posição, é colocado um cilindro metálico que rola devido à gravidade e espalha uniformemente a solução pelo substrato. Outra maneira é deixar o substrato na horizontal, mas fazer o cilindro rolar por um plano inclinado antes de chegar até a parte do substrato onde foi derramada a solução para deposição.

A deposição pode ocorrer com o substrato em temperatura ambiente ou aquecido. Quando a deposição ocorre em temperatura ambiente, pode ser feito o aquecimento do substrato logo após a deposição, para acelerar a evaporação do solvente.

Os filmes resultantes da deposição via Spray e via Barra Meyer são muito parecidos, tanto nas características optoeletrônicas, quanto na microestrutura e morfologia. A vantagem da deposição via spray é que é mais fácil de se estruturar o eletrodo através do uso de máscaras ou de sistema de impressão automatizado, enquanto nas outras deposições, é necessária uma estruturação futura do eletrodo [Krantz et al. (2013)]. A vantagem do método via Barra Meyer é a facilidade de se produzir filmes uniformes sem a necessidade de nenhum tipo de automação no processo de deposição.

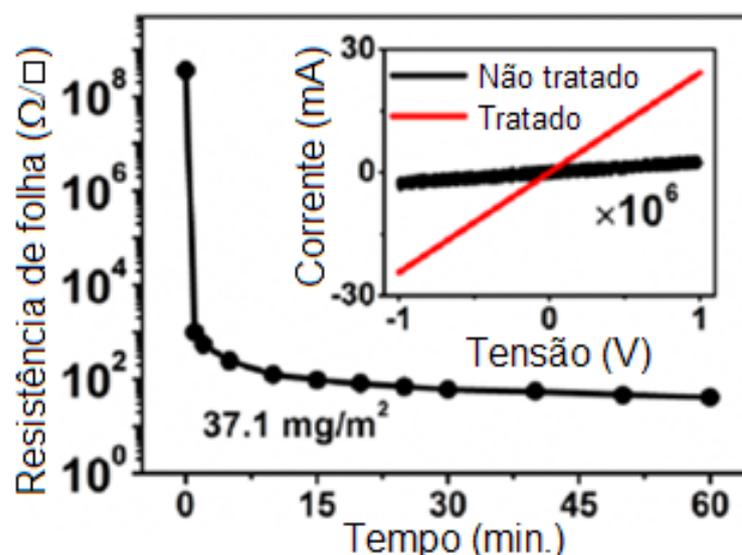
O procedimento experimental executado para esse tipo de deposição é descrito a seguir:

Processo Barra Meyer: O substrato é colocado na horizontal, mas ao lado de um plano inclinado de onde a Barra Meyer pode ser solta para rolar sempre com a mesma velocidade até atingir o substrato e passar sobre ele. Com o substrato na horizontal, a solução de AgNW é distribuída como um filete bem próximo a extremidade que está encostada no plano inclinado. Então a barra é solta na parte superior do plano inclinado e rola até o substrato, espalhando a solução de AgNW de forma uniforme até o lado oposto. Em seguida, o substrato é girado em 90° e o processo é repetido, agora na ortogonal com relação a deposição anterior, até o número de camadas desejado.

4.3. TRATAMENTO DOS FILMES

Independentemente do método utilizado para disposição dos filmes de AgNW, pode-se aumentar a sua condutividade executando um tratamento que melhore o contato elétrico entre os nanofios da rede. Isso pode ser conseguido através da diminuição da camada de PVP e/ou promovendo a fusão entre os nanofios que se cruzam. Os tratamentos se dividem em três métodos: o primeiro faz passar corrente elétrica pelo filme para promover a fusão, o segundo elimina o PVP através de aquecimento do filme e o terceiro utiliza radiação (que pode ser por plasma, laser, luz de flash, etc.) para promover tanto a fusão quanto a eliminação do PVP dos nanofios. A Figura 19 tem, como exemplo, o resultado do trabalho de Zhu et al. (2013), onde o tratamento se dá por irradiação de plasma durante uma hora com potência de 75 W em temperatura ambiente. A resistência de folha diminui, como pode ser visto, também, pela maior corrente circulando pelo filme com a aplicação do mesmo potencial (curvas I-V).

Figura 19 – Tempo de irradiação plasmática por resistência de folha do filme de nanofios de prata. Na inserção: curvas I-V do filme antes e depois do tratamento com plasma. Figura de Zhu et al. (2013).

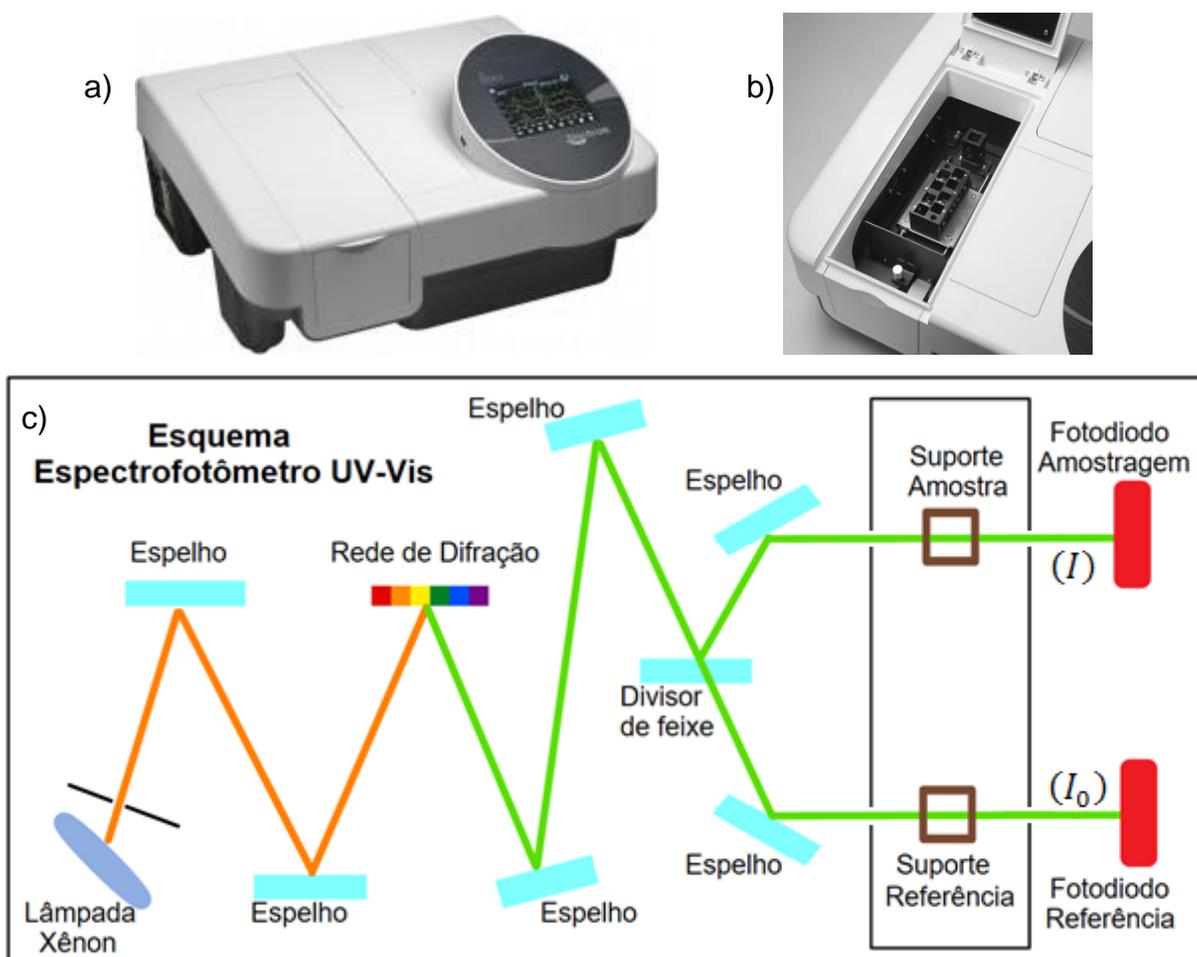


5. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

5.1. ESPECTROSCOPIA UV-VIS

Os espectros de extinção (absorção e espalhamento) e transmitância foram obtidos utilizando um espectrofotômetro UV-Vis de feixe duplo da Biochrom (modelo Libra S60). As medidas foram realizadas no laboratório multiusuários da UTFPR Londrina. O equipamento utilizado e seu esquema de funcionamento são mostrados na Figura 20.

Figura 20 - Espectrofotômetro UV-Vis de feixe duplo modelo Libra S60 da Biochrom (a), detalhe do suporte de amostras (b) e o esquema óptico de funcionamento (c).



Como pode ser visto no esquema da na Figura 20 (c), esse equipamento utiliza um monocromador de Czerny-Turner para selecionar o comprimento de onda de um feixe que, em seguida, é dividido em dois. Fotodiodos de

silício realizam a medida da intensidade dos feixes: o feixe (I), que é transmitido através da amostra, e o feixe I_0 , que é transmitido através da referência. Com a razão dessas intensidades o equipamento calcula a transmitância (T) da amostra para o comprimento de onda selecionado

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (17)$$

ou a absorbância (A)

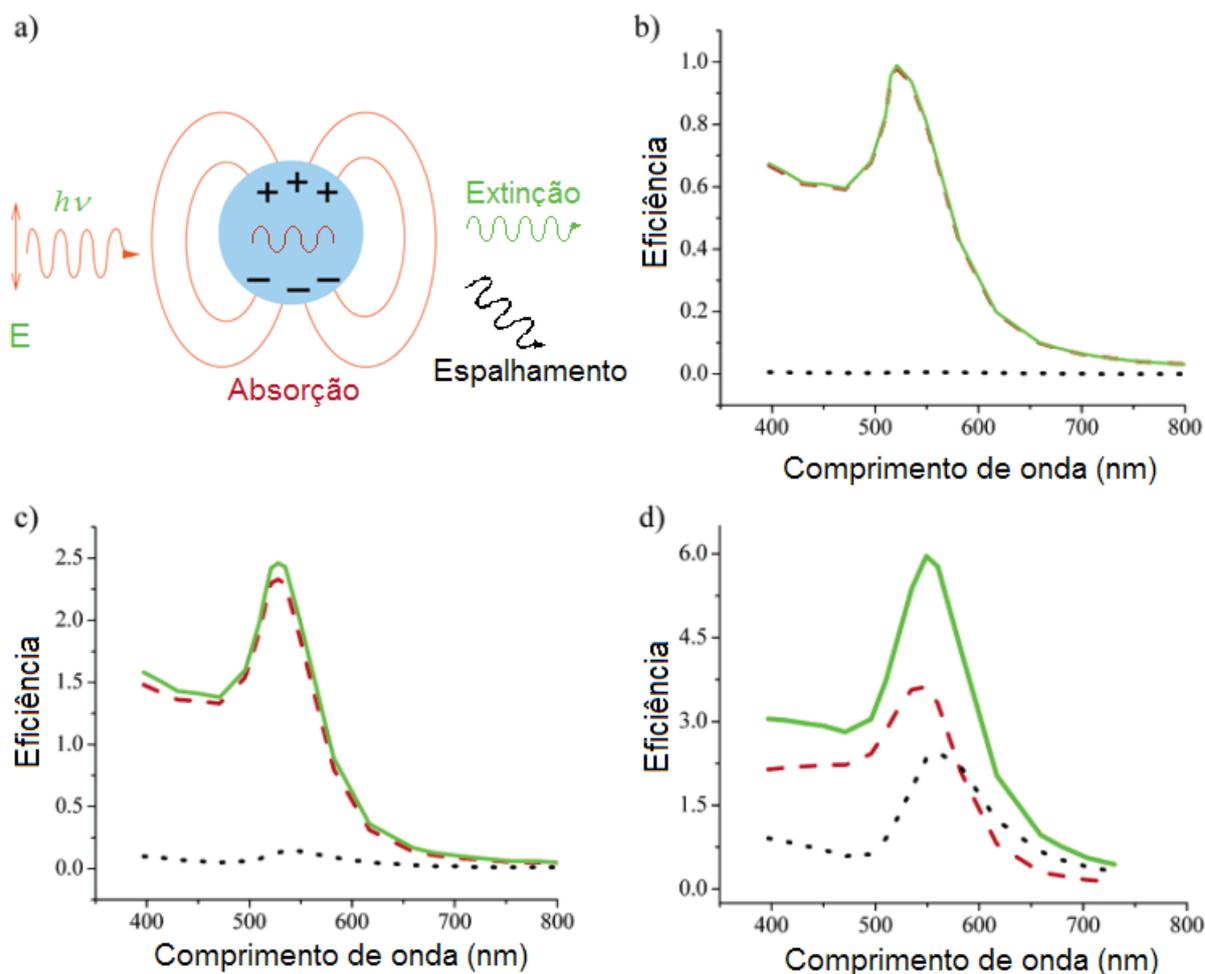
$$A = -\log\left(\frac{I}{I_0}\right). \quad (18)$$

O resultado (transmitância ou absorbância) pode ser apresentado para um único comprimento de onda selecionado, ou pode ser gerado um gráfico em função do comprimento de onda dentro de uma faixa escolhida (entre os limites do equipamento que, nesse caso, vai de 190 a 1100 nm).

Os resultados das sínteses são analisados utilizando essa técnica com as amostras ainda em solução. Os dados são coletados do equipamento com valores de absorbância em função do comprimento de onda. Mas o cálculo da absorbância feito pelo equipamento considera como desprezível a intensidade de luz espalhada, o que não é o caso das amostras deste trabalho. Por isso, os valores apresentados pelo equipamento são plotados em escala de extinção (não de absorbância), pois considera uma contribuição significativa de espalhamento da luz na diminuição da intensidade transmitida pela amostra, como mostra a Figura 21. A Ressonância Plasmônica de Superfície é a responsável pelo espectro observado e permite obter informação de quais produtos resultantes da síntese estão dispersos no meio líquido analisado.

Para as amostras em filmes os resultados serão apresentados em valores de transmitância em função do comprimento de onda, ou, nos gráficos em função da resistência, o valor da transmitância se refere ao comprimento de onda de 550 nm.

Figura 21 – Esquema da extinção da luz a), com a contribuição tanto de absorção, quanto de espalhamento, na diminuição da intensidade de radiação transmitida através da amostra [adaptado de Pelton et al. (2008)]. Espectros de eficiência de extinção (verde), absorção (vermelho) e espalhamento (preto) calculados para nanopartículas de ouro de diâmetros 20 nm b), 40 nm c) e 80 nm d) [adaptado de Jain et al. (2006)].



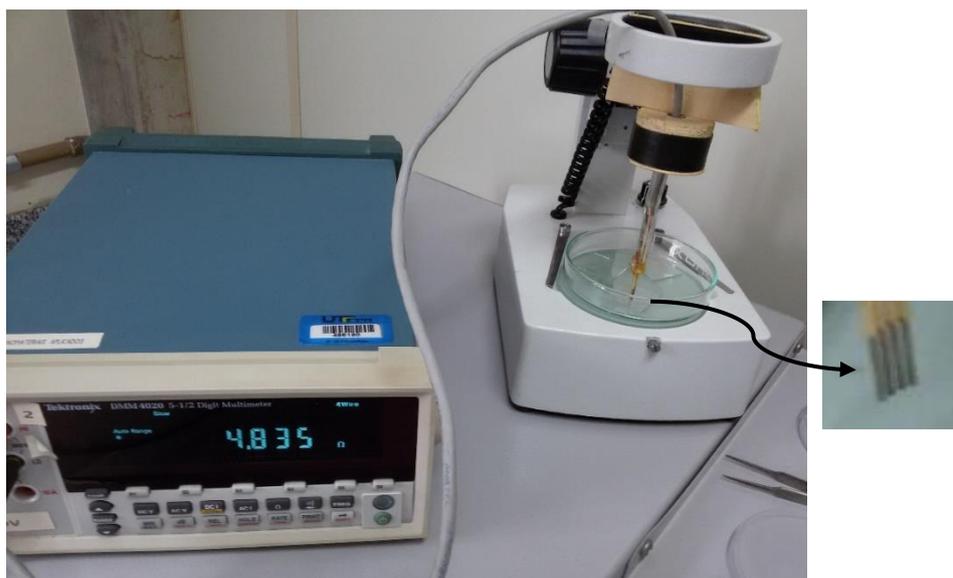
5.2. RESISTÊNCIA DE FOLHA PELA Sonda 4-PONTAS

Para a fabricação de eletrodos, umas das características mais importantes dos materiais é a sua resistividade (ρ), que influencia diretamente na eficiência dos dispositivos eletrônicos. Na caracterização de filmes finos é mais comum utilizar, no lugar da resistividade, a resistência de folha (R_s), que tem como unidade o ohm por quadrado (Ω/\square). Não é necessário saber qual é a espessura do

filme para se determinar R_s , que também é uma grandeza invariante com relação às dimensões do filme.

Neste trabalho, as medidas de resistência de folha são realizadas utilizando um Multímetro Digital Tektronix DMM4020 5 1/2 e uma sonda de quatro pontas montada em um suporte que permite aguardar a estabilização do valor apresentado pelo equipamento sem vibrações (Figura 22). As medidas utilizam a sonda de **quatro pontas** para eliminar o erro que ocorre nas medidas utilizando apenas duas pontas.

Figura 22 – Montagem utilizada para medidas de resistência de folha dos filmes produzidos, composta por um Multímetro Digital Tektronix DMM4020 5 1/2 e uma sonda de quatro pontas montada em um suporte. No detalhe estão as quatro pontas da sonda.



Como existe resistência elétrica nos contatos entre as pontas de prova (sondas) e o filme analisado, o valor medido com **duas pontas** é dado por [Giroto; Santos (2002)]:

$$R_T = \frac{V}{i} = 2R_c + 2R_{pr} + R_a \quad (19)$$

onde R_T é a resistência elétrica total medida, que corresponde a razão entre a tensão V e a corrente i na amostra, R_c é a resistência elétrica nos contatos, R_{pr} é a

resistência elétrica de propagação da corrente e R_a é a resistência elétrica da amostra. Como R_{pr} e R_c não podem ser determinados precisamente, não é possível extrair o valor de R_a com precisão da equação (19). Ao utilizar a sonda de **quatro pontas**, como na Figura 23, a razão entre tensão V e a corrente i é exatamente a resistência da amostra R_a ,

$$R_T = \frac{V}{i} = R_a. \quad (20)$$

Isso porque R_{pr} e R_c nas pontas internas tem valores desprezíveis em relação à alta impedância do instrumento de medida de tensão. Nas pontas externas, R_{pr} e R_c não interferem na corrente i medida por estarem em série com o amperímetro.

O método de quatro pontas foi originalmente proposto por F. Wenner em 1915 para medir a resistividade elétrica da terra (globo terrestre) e é conhecida dentre os Geofísicos como *método de Wenner*. Em 1954, L. B. Valdes adotou a técnica para realizar medidas de resistividade elétrica em *wafers* de materiais semicondutores e, por esse motivo, é conhecida até hoje como um método analítico para medidas de resistividade elétrica em sólidos, principalmente de filmes ultrafinos (10 a 40 nm) e monocamadas (< 7 nm) [Giroto; Santos (2002)].

O resultado da medida tem unidade de resistência (Ω), pois é o valor da tensão medida entre as duas pontas internas dividido pela corrente aplicada pelas pontas externas, conforme a Figura 23. Esse valor é a resistência (R) da amostra entre as duas pontas internas, e depende das dimensões da amostra, além da distância entre as pontas. Para obter um valor que pode ser utilizado como comparação entre diferentes trabalhos, materiais, equipamentos, etc., é necessário encontrar o valor da resistência de folha (R_s) utilizando um fator de correção que depende das dimensões da amostra.

Pode-se encontrar a relação entre a resistividade e a resistência de folha partindo da relação da resistência R dada por:

$$R = \rho \frac{L}{A} = \rho \frac{L}{dw} \quad (21)$$

onde L é o comprimento percorrido pela corrente, A é a secção transversal, que pode ser expressa pela largura d e pela espessura w do filme, conforme a Figura 24. Na figura também há o comprimento a do filme fino e a distância s entre as pontas da sonda, que normalmente são dispostas em linha e com mesma distância entre si, mas existem outras disposições possíveis que não serão tratadas aqui.

Figura 23 – Esquema da medida de resistência pela sonda 4-pontas. A resistência apresentada pelo equipamento é a razão entre a tensão medida entre as pontas internas e a corrente aplicada nas pontas externas ($R=V/i$). Imagem de Giroto; Santos (2002).

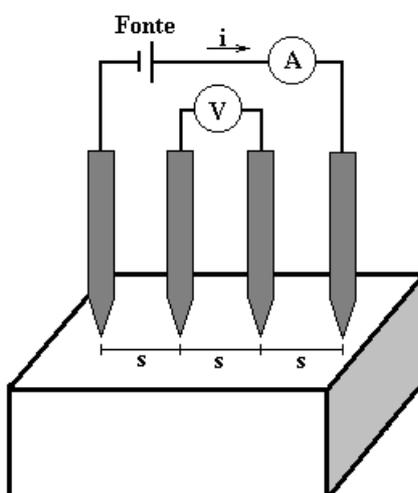
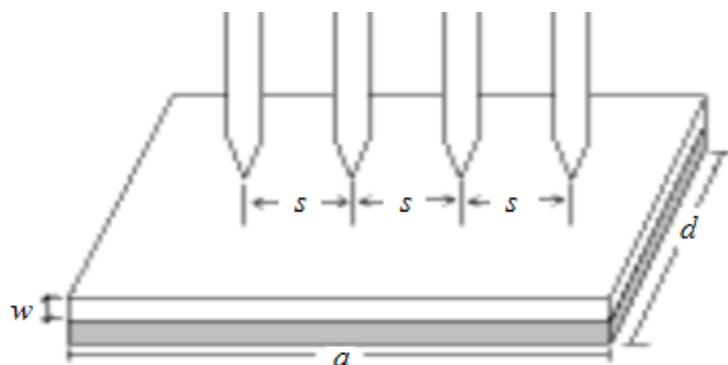


Figura 24 – Ilustra a medida de resistência de folha de um filme fino pela sonda de 4 pontas, onde s é a distância entre as pontas (normalmente são iguais), a , d e w são, respectivamente, o comprimento, a largura e a espessura do filme. Imagem de Giroto; Santos (2002).



Para uma medida onde $L = d$, tem-se uma secção transversal quadrada e a resistência medida é igual a resistência de folha:

$$R = \frac{\rho}{w} = R_s. \quad (22)$$

No trabalho de Giroto; Santos (2002), é dada detalhadamente a forma de se calcular a resistividade (ρ) de variados formatos de amostras, e utilizando os fatores de correção específicos para cada caso. Aqui será dada somente a equação para filmes finos retangulares depositados sobre substratos isolantes, que é o caso das amostras deste trabalho:

$$\rho = \frac{V}{i} wF. \quad (23)$$

Sendo que F é o fator de correção, dado por:

$$F = \frac{\pi}{\left(\frac{\pi s}{d}\right) + \ln\left(1 - e^{-\frac{4\pi s}{d}}\right) - \ln\left(1 - e^{-\frac{2\pi s}{d}}\right) + \frac{\left(1 - e^{-\frac{6\pi s}{d}}\right)\left(1 - e^{-\frac{2\pi s}{d}}\right)}{1 + e^{-\frac{2\pi a}{d}}} e^{-2\pi\left(\frac{a}{s} - 2\right)\frac{s}{d}}}. \quad (24)$$

Substituindo (24) em (23), e as duas em (22), a resistência de folha é dada por:

$$R_s = \frac{V}{i} \frac{\pi}{\left(\frac{\pi s}{d}\right) + \ln\left(1 - e^{-\frac{4\pi s}{d}}\right) - \ln\left(1 - e^{-\frac{2\pi s}{d}}\right) + \frac{\left(1 - e^{-\frac{6\pi s}{d}}\right)\left(1 - e^{-\frac{2\pi s}{d}}\right)}{1 + e^{-\frac{2\pi a}{d}}} e^{-2\pi\left(\frac{a}{s} - 2\right)\frac{s}{d}}}. \quad (25)$$

Para facilitar a obtenção do fator de correção F , um programa foi montado no Excel (Figura 25), onde basta informar todas as variáveis (dimensões da amostra e distância entre as pontas da sonda) e o cálculo é realizado automaticamente. Opcionalmente, o valor da resistência apresentada pelo multímetro pode ser informado ao programa para o cálculo automático também da resistência de folha.

Figura 25 – Tela do programa em Excel para cálculo do fator de correção e obtenção da resistência de folha.

Cálculo da Resistência de folha (Ω/\square) através da sonda de 4 pontas

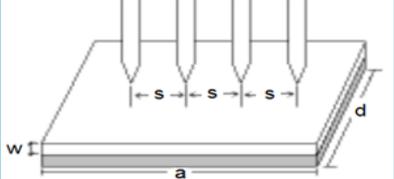
Preencher os campos verdes com os valores "d" e "a" (dimensões do filme depositado).
 Campo amarelo é de preenchimento opcional (Resistência medida com o equipamento.)

s (mm)	1,45	Distância entre as pontas
d (mm)	25	Largura do filme
a (mm)	75	Comprimento do filme
R (Ω)	2,8	Valor apresentado no multimetro
F3	4,426918256	Fator de correção*
Rs (Ω/\square)	12,39537112	Resistência de folha**

*Válido para $w < 0,58$ mm
 **Resistência de folha é calculada caso seja preenchido o campo R.

Obs. A medida deve ser efetuada com as pontas o mais próximo possível do centro do filme e alinhadas na direção do comprimento "a" (maior dimensão do filme), conforme a figura.

Ref.: GIROTTO, E. M.; SANTOS, I. A. Medidas de resistividade elétrica DC em sólidos: Como efetuá-las corretamente. Química Nova, v. 25, n. 4, p. 639–647, 2002



Maneira de efetuar a medida

5.1. DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

A difração de raios-X permite, entre outras coisas, determinar quais materiais estão presentes na amostra e em quais proporções relativas. Foram realizadas medidas no difratômetro X'Pert PRO MPD da PANalytical (Figura 26) do Laboratório de Análises por Raio X (LARX - Multiusuários - UEL).

As medidas foram realizadas com as amostras em filme ou em pó. Os filmes foram depositados via gotejamento em substrato de vidro ou a solução foi deixada secar até virar pó.

Figura 26 – Difratômetro de raios X X'Pert PRO MPD da PANalytical instalado no Laboratório de Análises por Raio X da UEL.



5.2. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

As imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) têm resolução que permite visualizar a morfologia e as dimensões das nanoestruturas sintetizadas. Foram obtidas no microscópio eletrônico de varredura Quanta 200 da FEI (Figura 27) no Laboratório de Microscopia Eletrônica e Microanálise (LMEM - Multiusuários - UEL).

No preparo, as amostras de nanofios de prata foram depositadas via gotejamento em substratos de vidro e, em seguida, foi depositada uma camada de ouro via evaporação.

Figura 27 – Microscópio eletrônico de varredura Quanta 200 da FEI, igual ao instalado no Laboratório de Microscopia Eletrônica e Microanálise da UEL.



5.3. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO

As imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET) têm resolução ainda maior do que a MEV, o que permite visualizar, além da morfologia e das dimensões das nanoestruturas sintetizadas, a camada de PVP adsorvida. Foram obtidas no Microscópio Eletrônico de Transmissão (MET), Jeol, JEM-2100, equipado

com EDS, Thermo scientific (Figura 28) no Laboratório Multiusuário de Microscopia de Alta Resolução (LabMic – Multiusuários – UFG).

As amostras foram preparadas via gotejamento das soluções bem diluídas diretamente sobre as telas de cobre.

Figura 28 – Microscópio Eletrônico de Transmissão instalado no Laboratório Multiusuário de Microscopia de Alta Resolução da UFG.

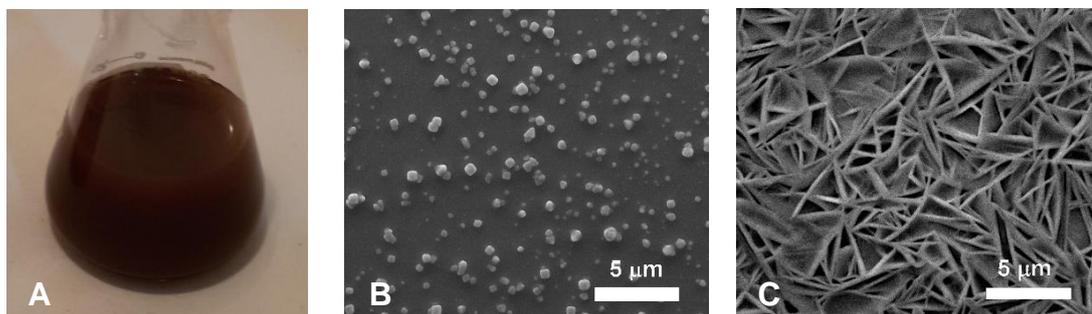


6. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Foram adotadas diferentes metodologias durante as sínteses, como aquecimento utilizando a autoclave ou a placa de aquecimento (com ou sem banho de óleo) e variando parâmetros como as concentrações, a temperatura, a velocidade de agitação e a velocidade de gotejamento.

A primeira síntese (nomeada AgNW1) foi realizada usando uma autoclave (Figura 13), pois em caso de sucesso poderia ser controlada a atmosfera e a pressão durante a síntese de forma a tentar controlar a morfologia do produto resultante. As imagens de MEV mostraram que nesta primeira tentativa somente foram obtidas nanopartículas de prata (Figura 29 B) e nanobastões de prata (Figura 29 C).

Figura 29 – Solução resultante da síntese AgNW1 (A) e imagens de MEV do produto resultante mostrando nanopartículas presentes na maior parte da amostra (B) e alguns nanobastões presentes em regiões isoladas (C).

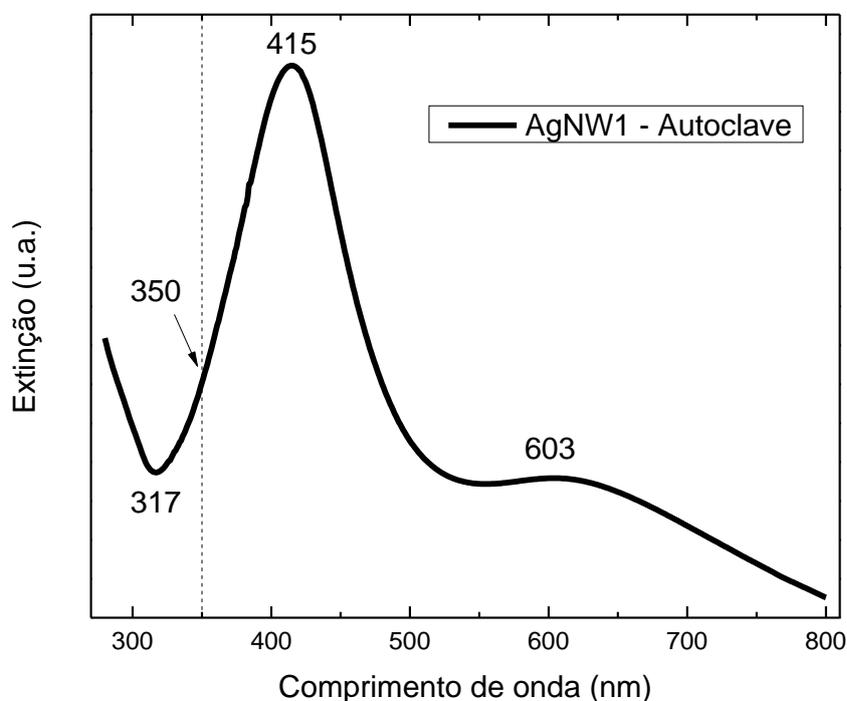


Os espectros de extinção das soluções de cada amostra sintetizada foram utilizados para caracterizar a morfologia das nanopartículas produzidas. Os resultados experimentais estão de acordo com a teoria da ressonância plasmônica de superfície. Na Figura 30 é mostrado o espectro de extinção da síntese AgNW1 disperso em Etanol. Onde se confirma a presença de prata, através do vale na região onde a refletividade da prata é mínima (~ 322 nm), como nos dados experimentais de Ehrenreich; Philipp (1962) vistos na Figura 2. Porém, não é possível observar nenhum ombro ou pico pronunciado na região de 350 nm (modo longitudinal da SPR de nanofios de prata), que seria um dos indicadores da presença de nanofios na solução. As nanopartículas que aparecem na Figura 29 B são as responsáveis pelo pico em 415 nm (ressonância plasmônica nas nanoesferas) e os nanobastões da Figura 29 C

levam ao pico em 603 nm (ressonância plasmônica do modo longitudinal de nanobastões) [Sun et al. (2002)]. O modo transversal da ressonância plasmônica dos nanobastões possui intensidade muito menor que a do modo longitudinal, além disso, deve estar próximo da região espectral do pico em 415 nm e por isso não é evidenciado no espectro.

Para aplicações como eletrodos transparentes, a presença destas nanopartículas e nanobastões não é adequada, já que eles levam a absorção óptica na região visível do espectro eletromagnético. Essas estruturas com pequena razão comprimento/diâmetro também não auxiliam na produção de filmes condutores, pois não contribuem quase nada para atingir o estado de percolação.

Figura 30 – Espectro de extinção da solução mostrando a presença de prata (vale na região onde a refletividade desse metal é menor, próximo de 322 nm), ausência de quantidade significativa de nanofios (falta de um pico ou ombro próximo da região de 350 nm), presença de nanopartículas de prata com baixa razão comprimento/diâmetro (pico em 415 nm) e a presença de nanobastões de prata com intermediária razão comprimento/diâmetro (pico em 603 nm).

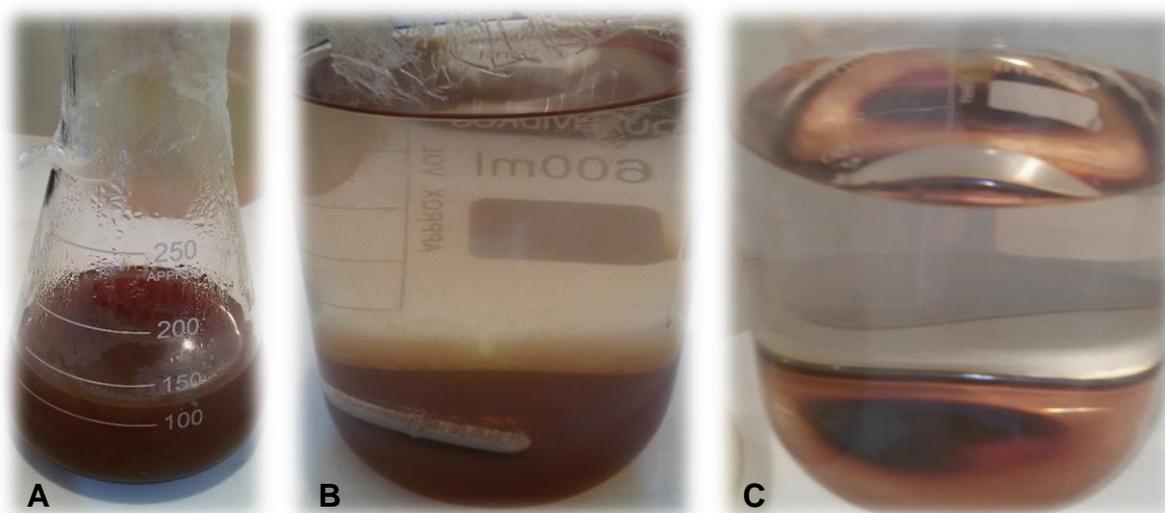


Após as sínteses, é necessário efetuar um processo de limpeza para remoção do PVP, EG e nanopartículas com morfologias indesejadas. O primeiro passo após todas as sínteses foi diluir a solução resultante em Acetona para fazer

precipitar as partículas produzidas. Na síntese AgNW1 essa foi a única etapa de limpeza efetuada, pois a caracterização mostrou que não foram sintetizados nanofios de prata.

Após diluir em Acetona e agitar por duas horas, ocorreu a precipitação e a mistura foi deixada descansar para que as partículas se depositassem no fundo do béquer (Figura 31).

Figura 31 – Solução da síntese AgNW1 após sair da autoclave (A), após ser diluído em Acetona (B) e após deposição das partículas no fundo do béquer (C).



Então o sobrenadante foi retirado e o precipitado foi dividido em duas partes que passaram por processos diferentes, uma parte foi diluída novamente em Etanol e outra em Acetona. Em Etanol, parte das partículas permaneceu dispersa enquanto outra parte precipitou. Já em acetona, não foi mais possível dispersar totalmente as partículas, pois rapidamente precipitavam e permaneciam no fundo do béquer, como pode ser visto na Figura 32 A.

Medidas do espectro de extinção das três soluções estão na Figura 33: do precipitado em Acetona, do precipitado em Etanol e da dispersão em Etanol. As medidas em Acetona mostram que é possível separar partículas com morfologias diferentes mesmo sem efetuar centrifugação. Os nanobastões produzidos na síntese AgNW1 não se dispersam tão facilmente em Etanol e podem ser separadas por decantação (precipitação seletiva).

Figura 32 – AgNW1 após a primeira lavagem com Acetona e tentativa de nova dispersão em Acetona (A) e Etanol (B).

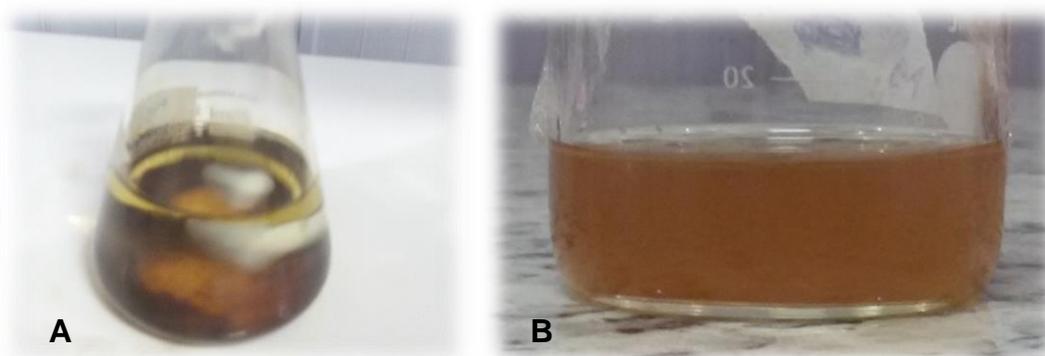
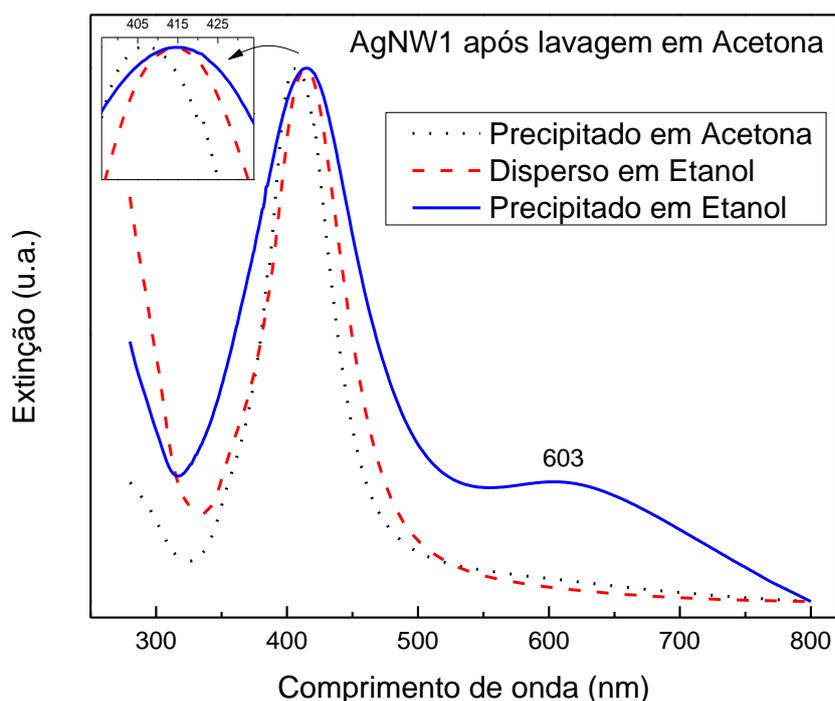


Figura 33 – UV-Vis da AgNW1 após a lavagem com acetona. Os picos entre 405 e 415 nm correspondem a nanopartículas de prata com diferentes diâmetros e em 603 nm corresponde ao modo longitudinal de nanobastões.



Após a síntese na autoclave foram realizadas diversas deposições na tentativa de produção de filmes condutores utilizando a solução AgNW1. No entanto, apenas os filmes bastante espessos conduziram, somente após passarem por tratamento térmico que promoveu a fusão das nanopartículas, formando um filme maciço de prata, com nenhuma transparência.

Na segunda síntese (AgNW2) tentou-se promover o crescimento de nanofios com um procedimento bastante diferente do realizado na primeira. Todo o

processo foi efetuado com os béqueres diretamente sobre a placa de aquecimento (sem utilizar a autoclave) para que a evolução da síntese pudesse ser acompanhada, já que a autoclave não possui janela para monitorar o que ocorre em seu interior durante a síntese. Uma mudança importante no procedimento foi acrescentar lentamente o AgNO_3 à solução (e não misturar tudo de uma só vez como foi feito na primeira síntese).

Inicialmente tentou-se realizar a síntese com a mesma temperatura da AgNW1, onde se utilizou a temperatura máxima permitida na autoclave, 120 °C. Porém, após o término da inserção de AgNO_3 , a síntese indicava não estar evoluindo e sua aparência não se alterava com o passar do tempo. Após 97 minutos nessa situação, a temperatura foi aumentada para 138 °C e a síntese evoluiu. O espectro de extinção da Figura 34 mostra a presença de nanofios pelo ombro em 355 nm e pico em 383 nm (modo transversal da SPR de nanofios de prata). Com essa solução foi possível produzir os primeiros filmes condutores e transparentes desse trabalho.

Nas sínteses que demonstraram sucesso no crescimento de nanofios de prata, foram realizadas também as demais etapas de purificação com centrifugações consecutivas para diminuir a camada de PVP adsorvida e minimizar ainda mais a quantidade de nanopartículas indesejadas. A Figura 35 mostra, como exemplo, a solução AgNW2 antes e depois das centrifugações. Pode-se notar que no descartado da primeira centrifugação permaneceu boa parte das nanopartículas separadas (pico em 405 nm). O espectro da solução após a centrifugação fica mais estreito do que o espectro da solução antes das lavagens devido a diminuição na intensidade de extinção em comprimentos de onda maiores do que 400 nm, mostrando uma redução na quantidade de nanopartículas com morfologias indesejadas e que possuem diâmetros maiores do que os nanofios.

A terceira síntese foi um teste parecido com a segunda. Apenas foi aumentado o tempo de aquecimento para além do tempo necessário para a formação de nanofios. Considerando como parâmetros o tempo percorrido durante a síntese AgNW2, assim como a variação na cor da solução, foi mantido o aquecimento por mais 47 minutos. Esse teste foi feito para descobrir se um tempo extra seria prejudicial aos nanofios já formados.

Figura 34 – Comparativo entre os resultados das sínteses AgNW1 e AgNW2. Em AgNW2 foi obtido um espectro característico de nanofios de prata com a ressonância em 355 e 383 nm, respectivamente referentes ao modo fora do plano e ao modo transversal da SPR dos nanofios.

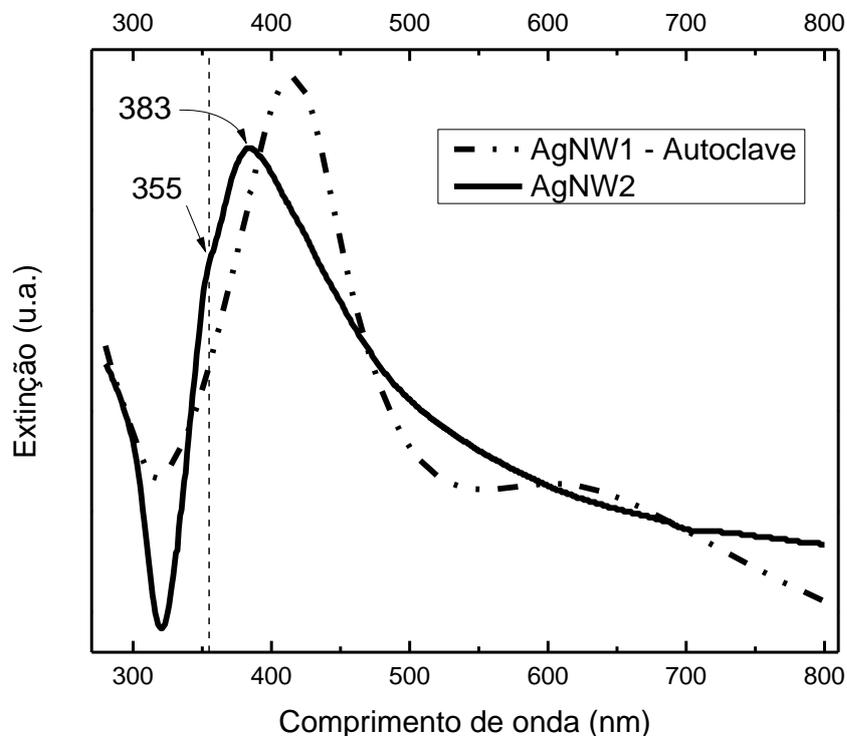
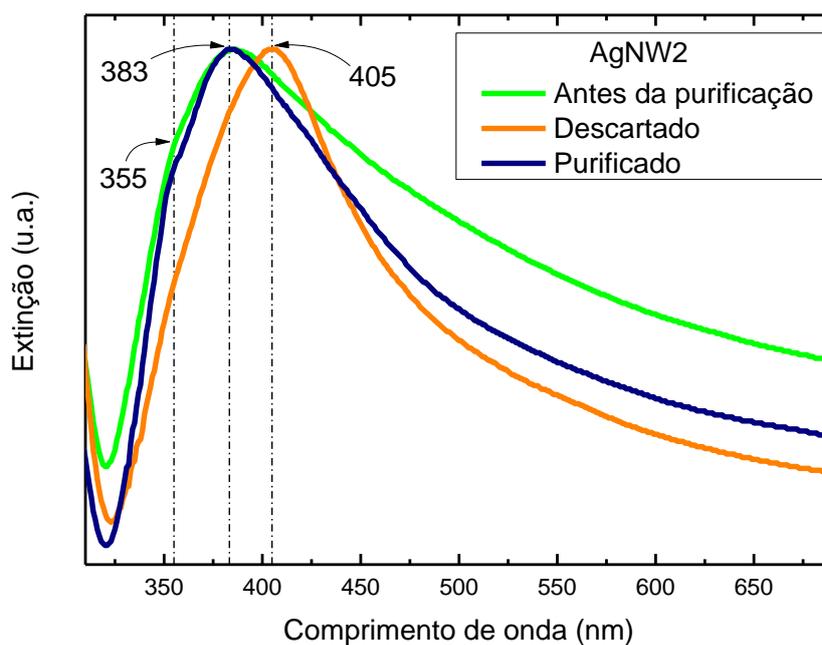


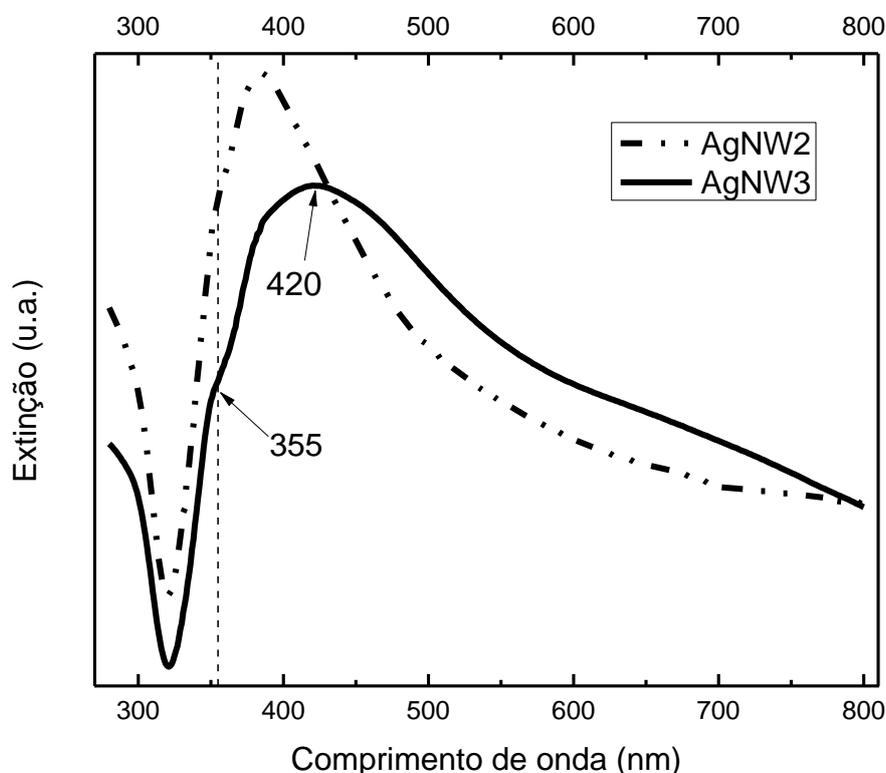
Figura 35 – Comparativo dos espectros de extinção antes e após a lavagem por centrifugação da AgNW2.



O espectro de extinção da Figura 36 mostrou a permanência do ombro em 355 nm, o que indica o sucesso na produção de nanofios de prata, mas também ocorreu um deslocamento do segundo pico para o vermelho (com relação a AgNW2), o que pode indicar um aumento no diâmetro dos nanofios, mas também pode indicar um aumento na quantidade proporcional de nanopartículas com relação a nanofios.

Essa solução foi a primeira que apresentou dificuldade para se efetuar a primeira precipitação em Acetona. Mesmo deixando descansar por mais de duas semanas, a solução ainda estava bastante dispersa. Na maioria das sínteses, após uma hora da mistura com Acetona a solução já estava totalmente decantada. Nessa foi necessário fazer a centrifugação da solução em Acetona antes das outras etapas de purificação em Etanol. Uma possível explicação para isso é que, com o tempo maior de aquecimento, uma maior quantidade do PVP adsorvido aos nanofios pode ter se degradado, e, com menos PVP, fica mais difícil das nanopartículas precipitarem em Acetona^c.

Figura 36: Desvio para o vermelho no pico correspondente ao modo transversal da SPR como resultado de um maior tempo de aquecimento durante a síntese AgNW3.



^c Segundo Li et al. (2015), os nanofios precipitam facilmente em Acetona devido ao PVP adsorvido não ser solúvel nesse solvente.

A menor quantidade de PVP também pode explicar o pico em comprimento de onda maior, pois com menor passivação dos planos dos nanofios, uma maior quantidade de átomos de prata se difunde para essa região, promovendo um aumento em seu diâmetro.

Como a quantidade de precursor (átomos de prata) é limitada, esse aumento no diâmetro acarreta uma diminuição no comprimento dos nanofios, diminuindo muito a razão comprimento-diâmetro e inviabilizando a produção de filmes condutores transparentes, fato que se comprovou nas tentativas de deposição.

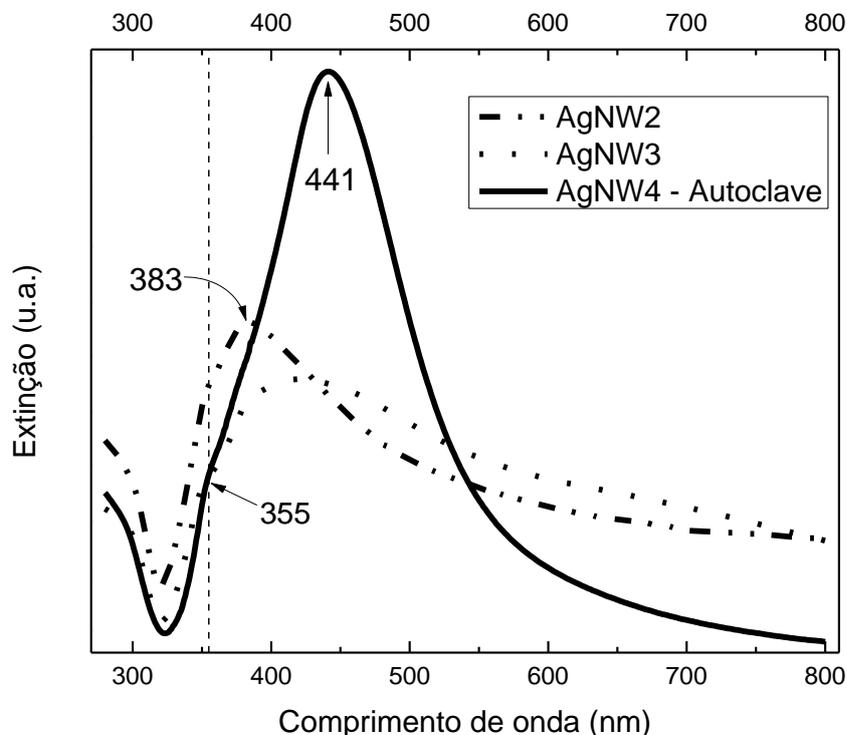
O resultado na síntese AgNW3 mostrou que, mesmo com um tempo de aquecimento além do necessário, ainda pode-se encontrar nanofios como resultado da síntese. Então foi realizado um novo teste na autoclave, nomeado AgNW4, para tentar descobrir se o limitante foi o tempo ou a temperatura da síntese AgNW1.

Uma característica desvantajosa da autoclave é que não é possível acompanhar o andamento da síntese durante o processo, pois ela fica lacrada sob pressão e não possui nenhuma janela de observação. Assim, é necessário desligar o aquecimento, esperar esfriar e equilibrar a pressão interna com a atmosférica antes de abri-la para conferir o resultado. A solução ficou aquecida por 5 horas (3 a mais do que na primeira síntese na autoclave) a 120 °C (limite de temperatura da autoclave utilizada).

Foi possível ver um ombro em 355 nm no espectro de extinção da solução AgNW4, como na Figura 37, o que indica que nanofios de prata estão presentes como produto da síntese. Mas o pico em 441 nm (um desvio para vermelho ainda maior do que na AgNW3) indica uma proporção muito grande de nanopartículas com morfologia diferente de fios.

Até esse ponto, a síntese que apresentou os melhores resultados havia sido a AgNW2. Ela também foi a única em que foi efetuado um pré-aquecimento do Etilenoglicol para acelerar o processo de síntese. Para investigar se o pré-aquecimento teve algum efeito positivo na síntese AgNW2, a síntese AgNW5 foi realizada com os mesmos parâmetros, porém, sem o pré-aquecimento do EG.

Figura 37 – Espectro de extinção da solução AgNW4 comparada com as duas sínteses anteriores. É possível notar a presença de nanofios de prata pelo pequeno ombro em 355 nm, mas o pico em 441 nm (muito maior) indica que existe muito mais nanopartículas diferentes de nanofios e com diâmetro ainda maior do que o obtido anteriormente.

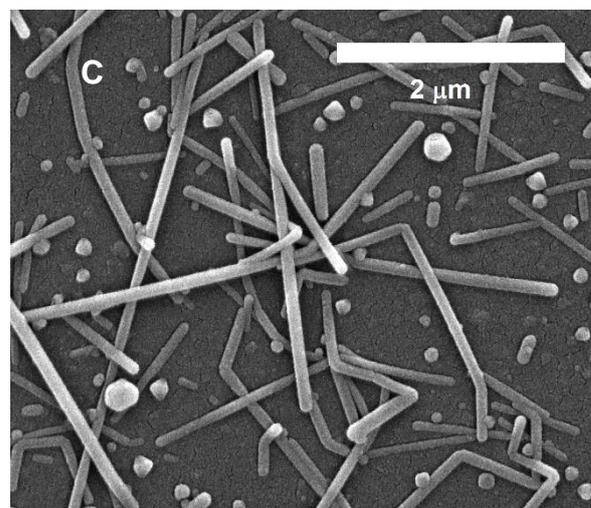
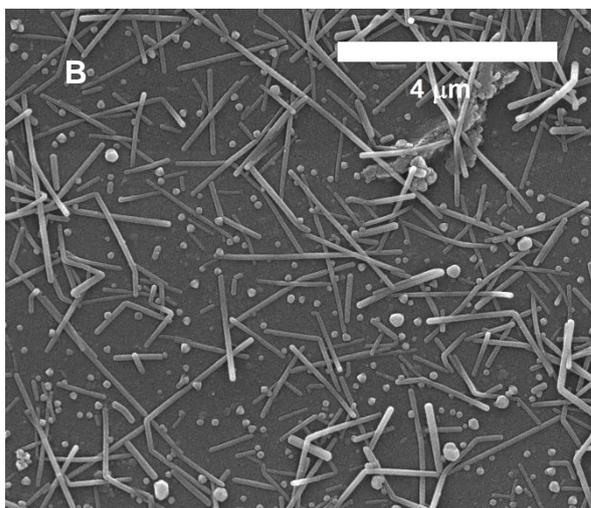
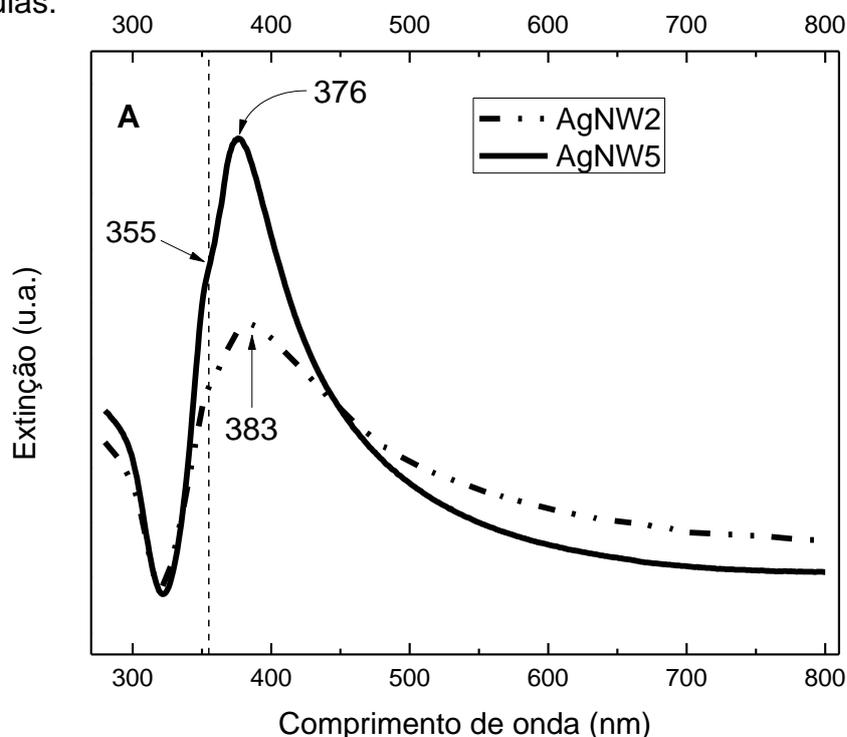


Como resultado da síntese AgNW5, foram obtidos nanofios com diâmetro um pouco menor do que na síntese AgNW2, como pode ser visto no espectro de extinção da Figura 38 (A) pelo pico mais pronunciado e estreito, e em comprimento um pouco menor (376 nm). As imagens de MEV da Figura 38 (B) e (C) mostram a morfologia dos nanofios sintetizados. Na maior parte deles, o diâmetro ficou entre 100 e 140 nm e o comprimento entre 1,5 e 3,0 μm .

Para a produção de eletrodos transparentes é importante uma grande razão entre o comprimento e o diâmetro dos nanofios, para que o limiar de percolação seja atingido com uma menor quantidade de material no filme, aumentando assim a sua transmitância. Por isso, ter conseguido sintetizar nanofios mais finos foi um avanço.

Buscando aumentar ainda mais a razão comprimento/diâmetro, novas sínteses foram preparadas na tentativa de produção de nanofios mais longos. Uma maneira de se conseguir produzir fios mais longos é através da síntese com crescimento em várias etapas. As sínteses das amostras AgNW6 e 7 foram realizadas com esse método.

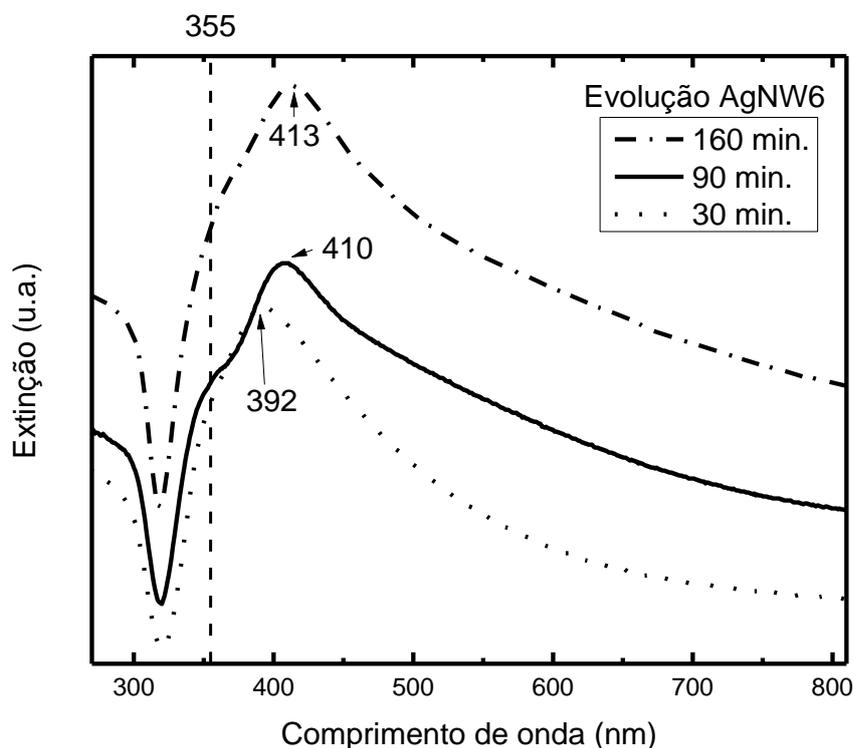
Figura 38 – (A) Comparação entre espectros de extinção mostrando um pico mais pronunciado e estreito, e em menor comprimento de onda na amostra AgNW5, indicando uma diminuição no diâmetro médio dos nanofios, em comparação com a amostra AgNW2. (B) e (C) Imagens de MEV, de amostra da síntese AgNW5, mostrando a presença de nanofios de prata, alguns nanobastões e outras nanopartículas.



A síntese AgNW6 foi realizada com três etapas de crescimento. No término de cada etapa, alíquotas da solução foram colhidas para posterior análise via absorção UV-Vis. O espectro obtido está na Figura 39, e mostra que ao término da primeira etapa (30 minutos) havia um excelente resultado, o pico em 392 nm e o ombro em 355 nm indicavam a formação de nanofios. Porém, nas próximas etapas, o pico

se deslocou para comprimentos de onda maiores, indicando um aumento muito grande no diâmetro dos nanofios e/ou um aumento na produção de nanopartículas. Pode-se ver que também ocorreu um aumento na intensidade da extinção no ombro em 355 nm, por isso, o mais provável é que o maior diâmetro dos nanofios tenha sido o responsável pelo deslocamento do pico para 413 nm (mas ainda pode haver uma contribuição de mais nanopartículas).

Figura 39 – Espectros de extinção de alíquotas retiradas durante a síntese AgNW6.

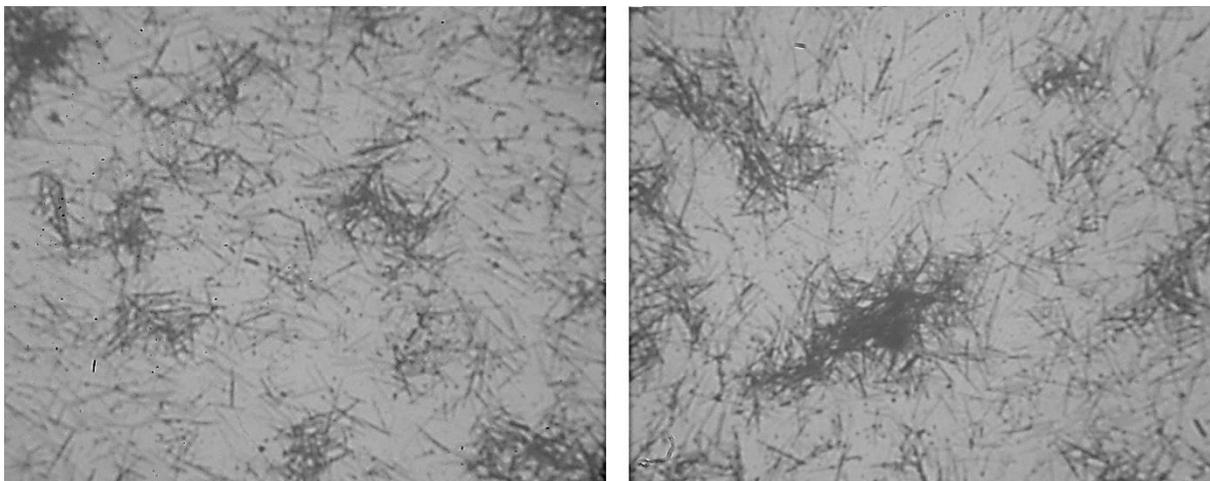


Filmes depositados com a solução AgNW6 foram observados no microscópio óptico. Nas imagens da Figura 40 foi possível observar a presença de nanofios, o que é uma comprovação de que o diâmetro desses fios estava muito maior do que o esperado, tão grande que foi possível visualizar no microscópio óptico^d.

Esse resultado não foi bom para a produção dos nossos filmes, já que o maior diâmetro dos nanofios diminuiu a razão comprimento/diâmetro, parâmetro principal na qualidade dos nanofios sintetizados.

^d O microscópio óptico utilizado não possui escala, então não é possível determinar o tamanho real dos nanofios observados, mas é possível comparar o tamanho de objetos observados com as mesmas lentes de aumento.

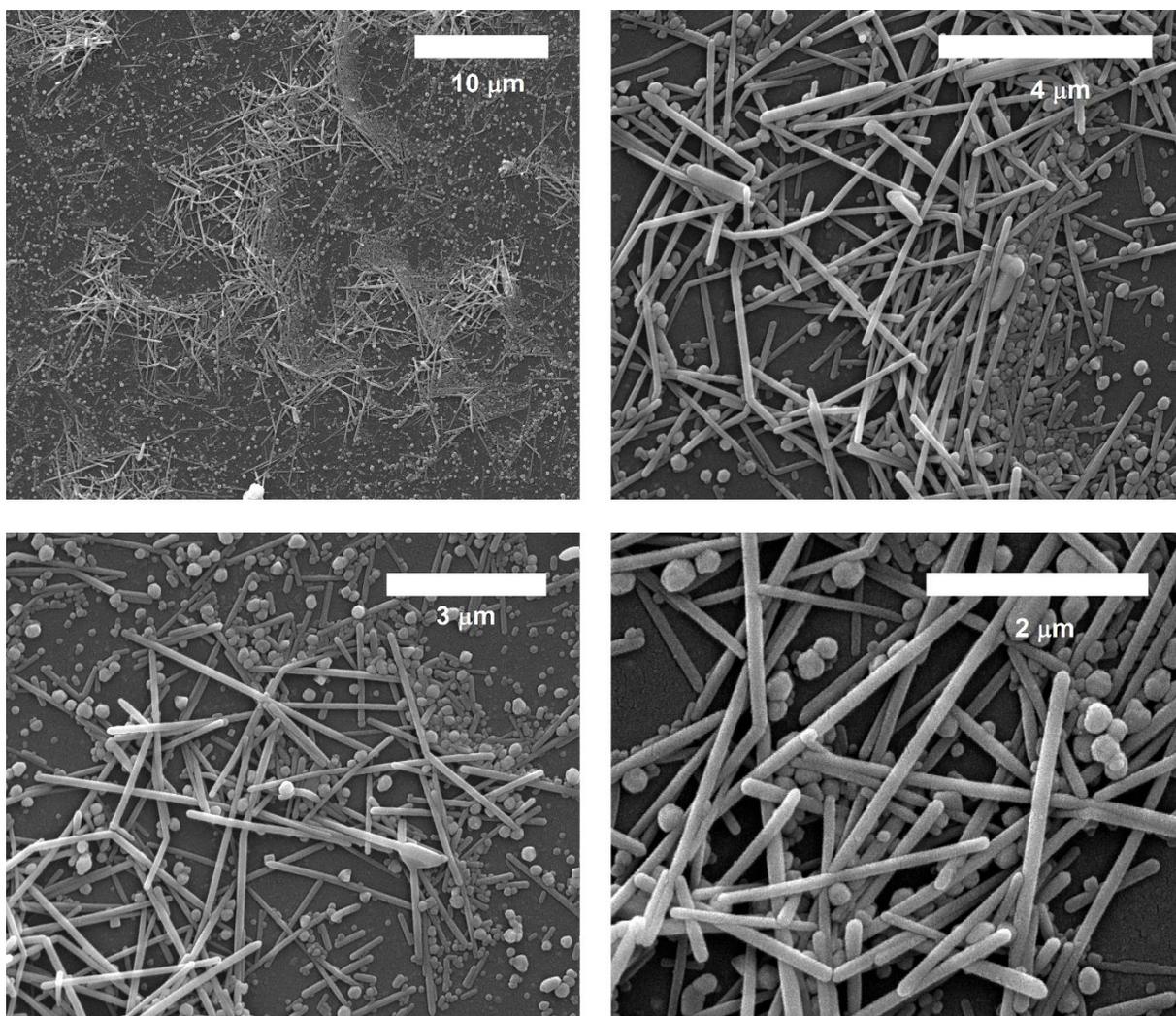
Figura 40 – Amostra AgNW6. Devido ao diâmetro maior desses nanofios, a imagem de microscópio óptico se torna possível. Imagem com aumento de 1000x.



As sínteses AgNW8 e AgNW9 foram realizadas com apenas uma etapa de crescimento, mas utilizando o pré-aquecimento do EG que se mostrou promissor, de acordo com o espectro da AgNW6 ao término da primeira etapa de crescimento (Figura 39). Porém, as duas sínteses produziram grandes quantidades de nanopartículas diferentes de nanofios, o que não é desejável já que essas estruturas diminuem a transmitância dos filmes ao absorverem luz no visível, sem contribuir para a melhora da condutividade. As imagens de MEV da AgNW8 estão na Figura 41, onde é possível ver a grande quantidade de nanopartículas produzida.

A síntese AgNW5 foi a que apresentou os melhores resultados (nos espectros só é possível ver os picos referentes aos nanofios), o único problema dessa síntese foi a dificuldade de ocorrer a precipitação em acetona, o que indicou que o tempo da síntese foi grande o suficiente para degradar o PVP. Então a síntese AgNW10 foi realizada seguindo as mesmas proporções e temperaturas da síntese AgNW5, apenas em quantidades maiores para obter mais produtos para deposição dos filmes, e com uma redução do tempo de aquecimento para que não fosse degradado demasiadamente o PVP adsorvido nos nanofios. Contudo, os espectros mostraram (Figura 44), além da presença de nanofios, um pico em ~430 nm indicando a presença de nanopartículas na resultante dessa síntese

Figura 41 – Imagens de MEV, de amostra da síntese AgNW8, mostrando a presença de nanofios de prata mais longos do que nas amostras anteriores, mas com uma proporção muito grande de nanopartículas com morfologia diferente de fios.

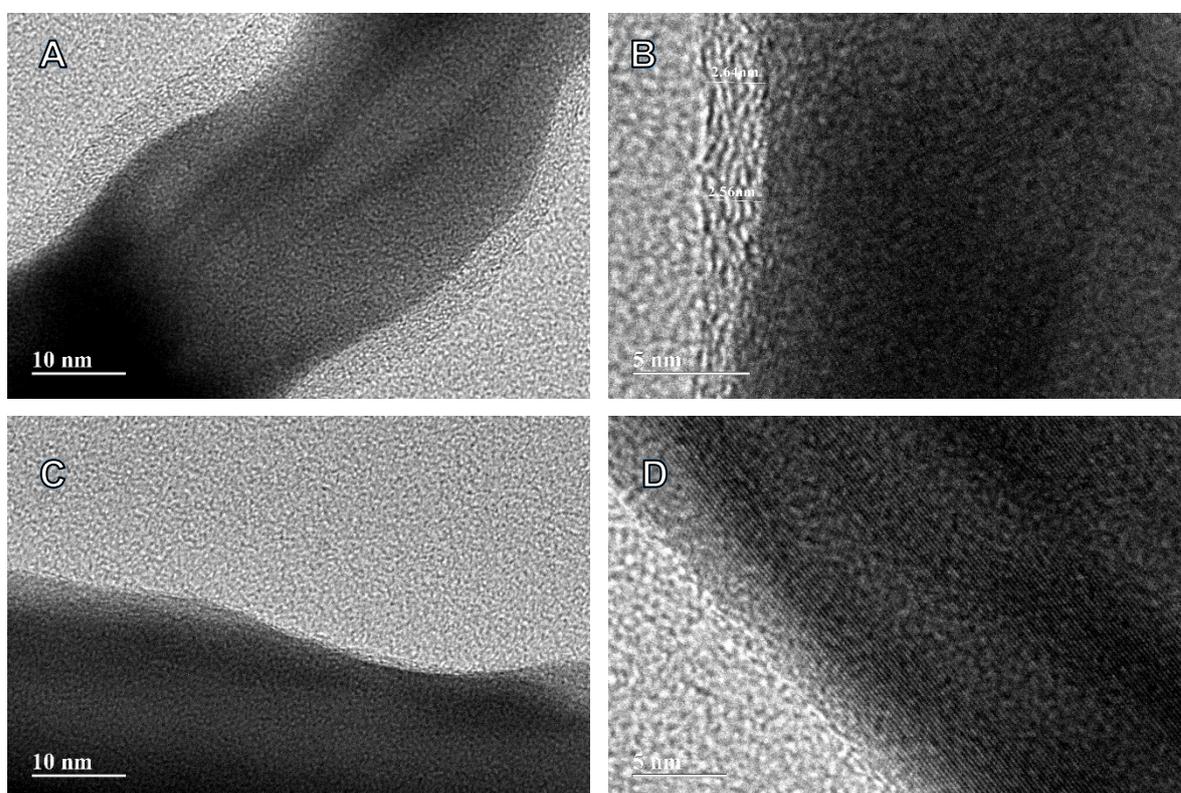


Em uma nova tentativa de repetir o resultado da síntese AgNW5, também com uma quantidade maior sendo produzida ao mesmo tempo, a síntese AgNW11 foi monitorada durante todo o tempo de aquecimento com a retirada de alíquotas da solução para análise dos espectros de extinção. Devido a vidraria de dimensões maiores na AgNW11 com relação à AgNW5, o aquecimento se deu via banho de óleo, enquanto na AgNW5 o aquecimento foi com o béquer diretamente sobre a placa aquecedora. A análise dos espectros de extinção das alíquotas mostrou que em nenhum momento a solução se aproximou do resultado da AgNW5. Não foi uma questão simples aumentar a quantidade dos reagentes para obter uma maior quantidade de produto final. Um fator que pode impactar na variação do produto

resultante da síntese é a velocidade de agitação [Yunus et al. (2016)]. Não é fácil garantir a mesma taxa de agitação com diferentes volumes de solução.

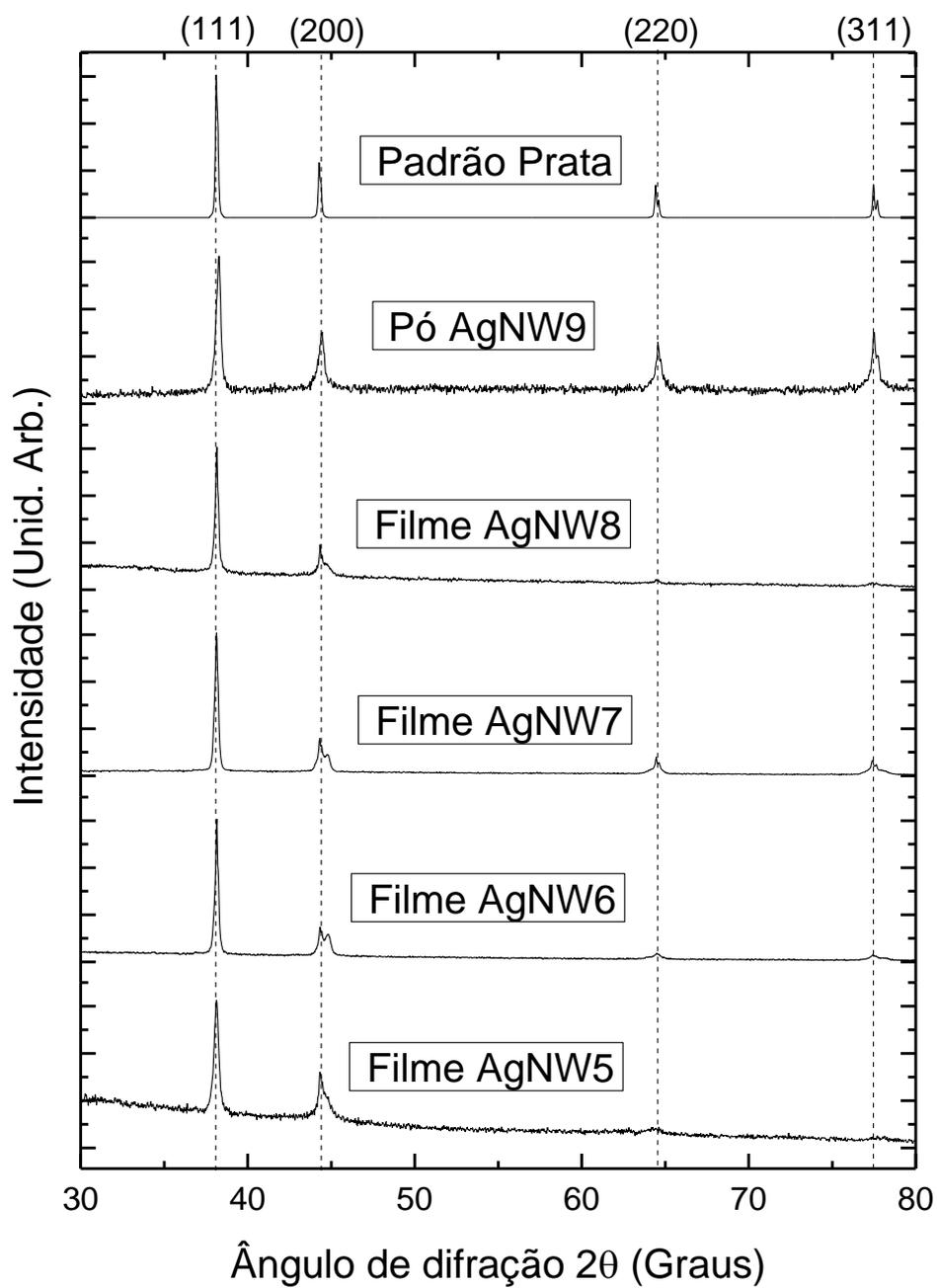
Além da análise através do espectro de extinção, a purificação da síntese AgNW11 também foi monitorada com relação à camada de PVP através de imagens de MET dos nanofios. Na Figura 42 (A e B) é possível visualizar uma camada de PVP adsorvida nos nanofios antes da lavagem com etanol. Essa camada não é visível nas amostras após a lavagem (Figura 42 C e D).

Figura 42 – Imagens de MET de nanofios antes (A e B) e após (C e D) a lavagem com etanol com quatro etapas de centrifugações. Após a lavagem não foi possível visualizar nenhuma camada de material polimérico adsorvido nos nanofios.



Com o objetivo de verificar se o processo de síntese produz apenas material de prata, foram obtidos os difratogramas de DRX de algumas amostras. Como pode ser visto na comparação com o padrão, os picos característicos na Figura 43 são todos da prata cristalina.

Figura 43 – Difração de raio-X das amostras sintetizadas mostrando a presença única de cristais de prata.



6.1. RESUMO DAS SÍNTESES

Foram efetuadas diferentes sínteses, tanto na autoclave, quanto na placa de aquecimento (com ou sem banho de óleo). As principais características e diferenças entre elas estão na Tabela 5.

Tabela 5 – Resumo dos dados das sínteses e seus produtos resultantes.

Amostras	Forma de aquecimento	Pré-aquec. EG	Nº de etapas	Temp. (°C)	Tempo (min.)	Prec. em Acet.	Morfologia Resultante
AgNW1	Autoclave	Não	1	120	120	Sim	NP e NB
AgNW2	Placa	Sim	1	138	118	Sim	NW
AgNW3	Placa	Não	1	138	165	Não	NW > NP
AgNW4	Autoclave	Não	1	120	300	Sim	NW << NP
AgNW5	Placa	Não	1	138	110	Não	NW
AgNW6	Óleo	Sim	3	160	160	Sim	NW ~ NP
AgNW7	Óleo	Sim	6	150	250	Sim	NW ~ NP
AgNW8	Placa	Sim	1	138	66	Sim	NW < NP
AgNW9	Placa	Sim	1	140	42	Sim	NW < NP
AgNW10	Placa	Não	1	138	90	Sim	NW > NP
AgNW11	Óleo	Não	1	140	137	Parte	NW > NP

Na Figura 44 são apresentados os espectros de extinção de toda as amostras preparadas. Em (A) está a ampliação da região dos picos nos espectros de extinção das soluções das sínteses AgNW de 1 a 11. A legenda está em ordem crescente do comprimento de onda do pico de extinção. Pode-se notar que a AgNW1 é a única que não apresentou o ombro em 355 nm, que é um indicador da presença de nanofios de prata na amostra. Na AgNW4, que também foi sintetizada na autoclave, já é possível ver um ombro de pequena intensidade.

Na Figura 45 são mostradas as imagens de MEV comparativas de três das amostras sintetizadas. Em AgNW1 não ocorreu o crescimento de nanofios. Em AgNW5 os nanofios foram produzidos, mas com um comprimento insuficiente. Em AgNW8 os nanofios cresceram satisfatoriamente, porém foi produzida uma quantidade muito grande de partículas com morfologias indesejadas

Figura 44 – Espectro de extinção de todas amostras sintetizadas (A). Em (B) tem-se a ampliação da região dos picos nos espectros. A legenda está em ordem crescente do comprimento de onda do pico de extinção.

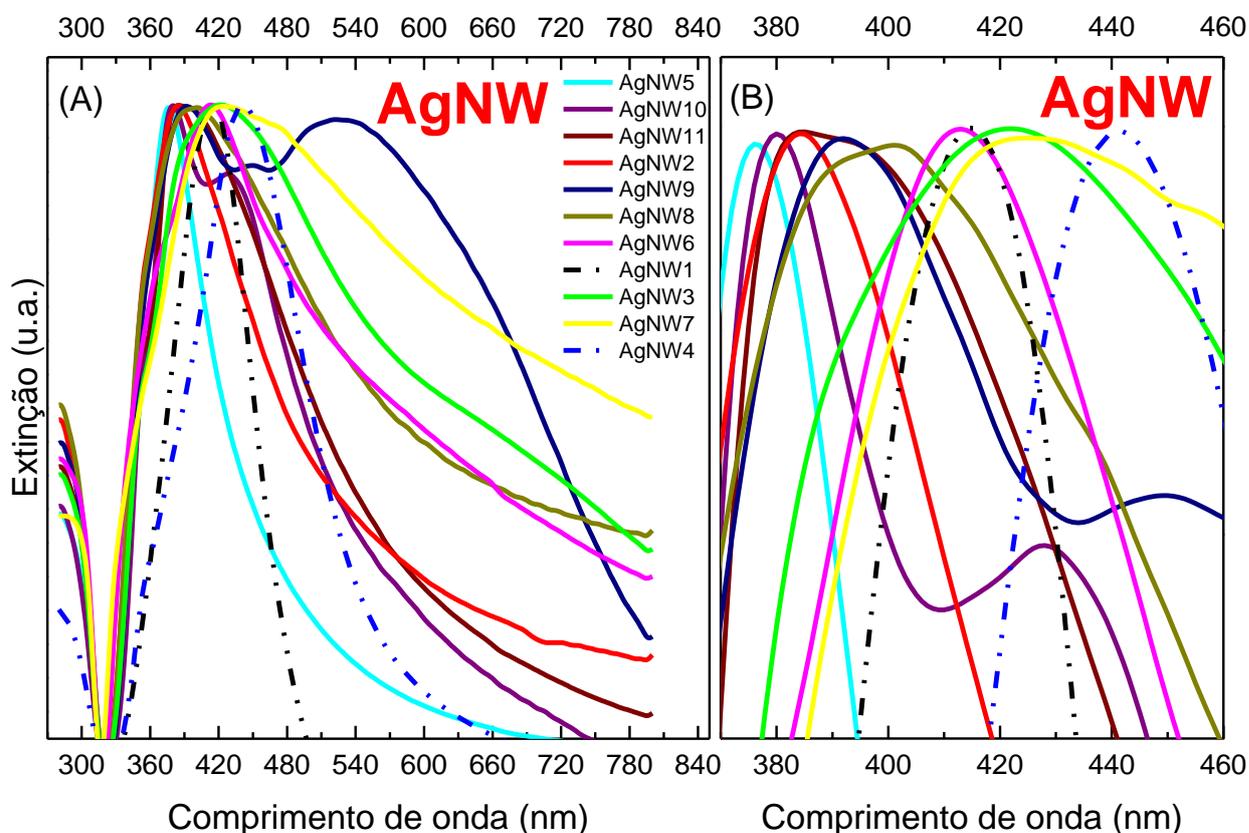
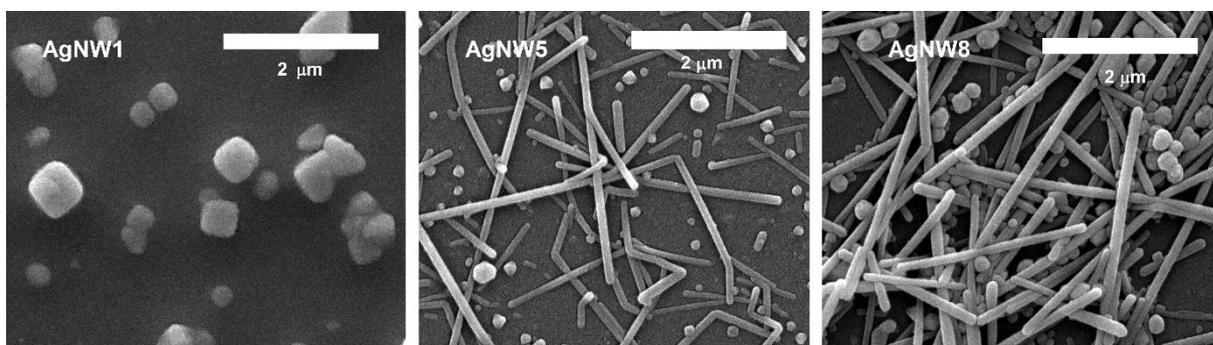


Figura 45 – Imagens de MEV de três das amostras sintetizadas. Em AgNW1 não ocorreu o crescimento de nanofios. Em AgNW5 os nanofios foram produzidos. Em AgNW8 os nanofios cresceram satisfatoriamente, porém foi produzida uma quantidade muito grande de partículas com morfologias indesejadas.

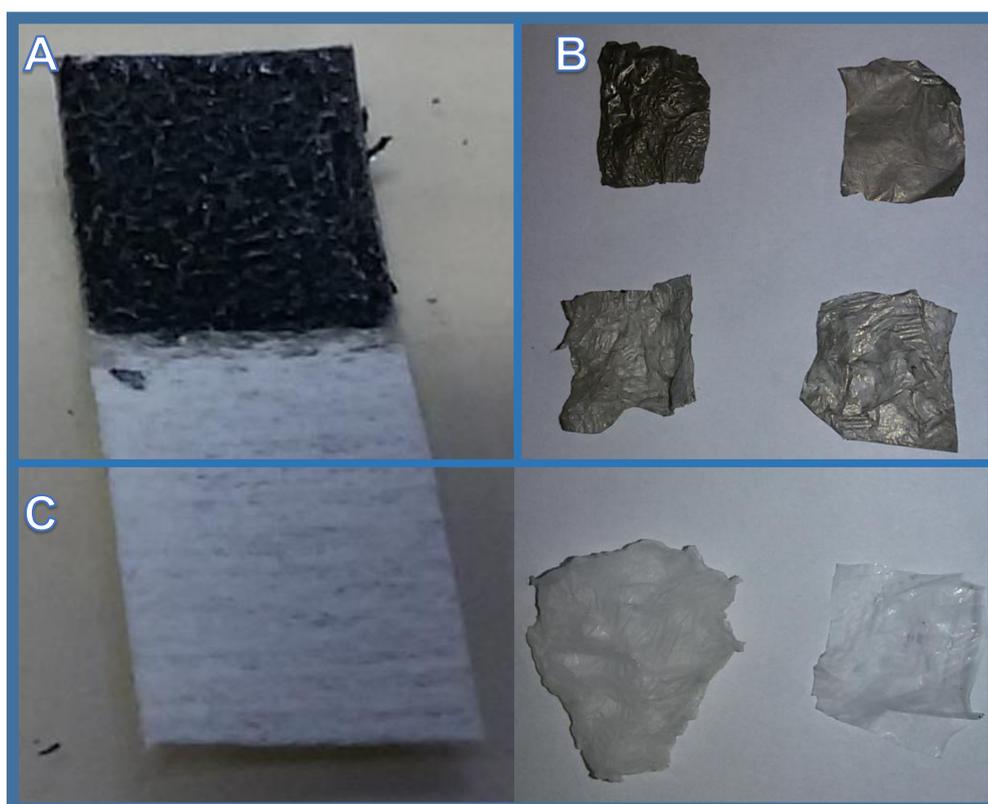


6.2. FILMES DEPOSITADOS

Os filmes foram depositados por diferentes técnicas, de acordo com a finalidade da amostra. Para imagens de MEV, imagens de MET e medidas de difração de raio-X, foi utilizado o método de Modelagem por Gotejamento. Esse método produz filmes com pouca uniformidade, mas essa característica foi útil para que as amostras tivessem áreas com diferentes concentrações de nanoestruturas em um mesmo substrato, facilitando a busca pelas melhores condições para realização das medidas. Esses filmes foram utilizados apenas para a caracterização dos produtos resultantes das sínteses (morfologia das nanoestruturas), assim como para avaliar as etapas de purificação. Esses resultados já foram apresentados acima. Para a produção de eletrodos foram utilizadas também outras técnicas, de acordo com o substrato utilizado.

Em substratos bastante rugosos, como têxteis e celulose bacteriana da Figura 46, a modelagem por gotejamento, imersão e spray se mostraram

Figura 46 – Filmes condutores depositados em substratos flexíveis, porém, com alta rugosidade. Substrato de tecido com nanofios de prata e PEDOT (A) e substratos de celulose bacteriana com nanofios de prata (B). Abaixo podem ser vistos os substratos sem nenhum material depositado (C).

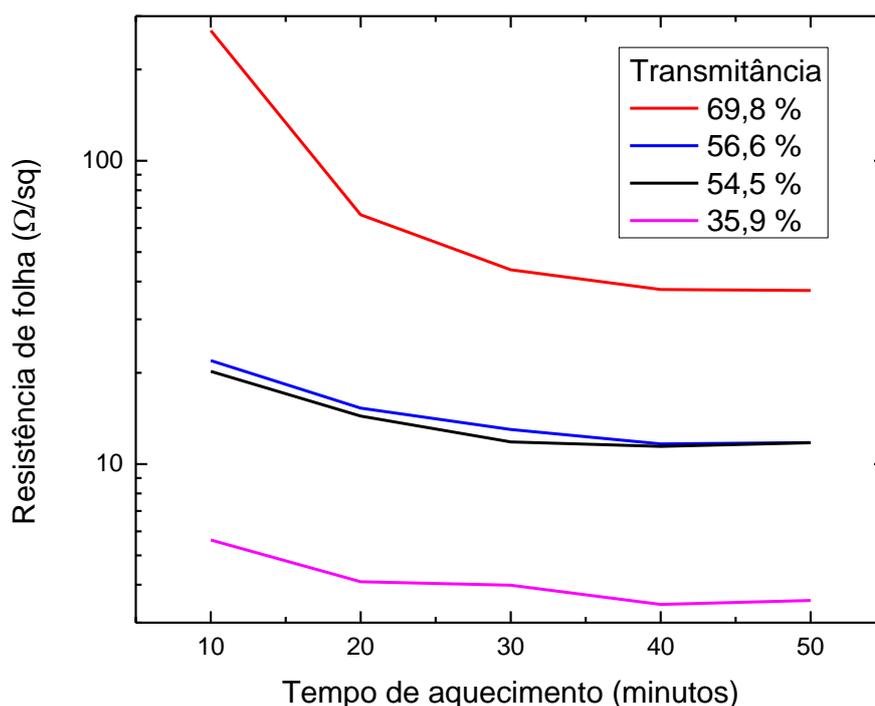


mais eficientes para espalhar a solução e produzir filmes condutores de eletricidade. Mas a alta rugosidade não permite atingir o limite de percolação com pequenas concentrações de nanofios, não sendo possível produzir filmes transparentes. Por não serem transparentes, a resistência pôde ser controlada entre quaisquer níveis escolhidos, bastando variar a concentração ou o número de camadas de nanofios.

Os filmes depositados em substratos de vidro ou polietileno tereftalato (PET) tornaram-se condutores com uma pequena concentração de nanofios de prata depositada, existindo transparência que permita a utilização como eletrodo transparente.

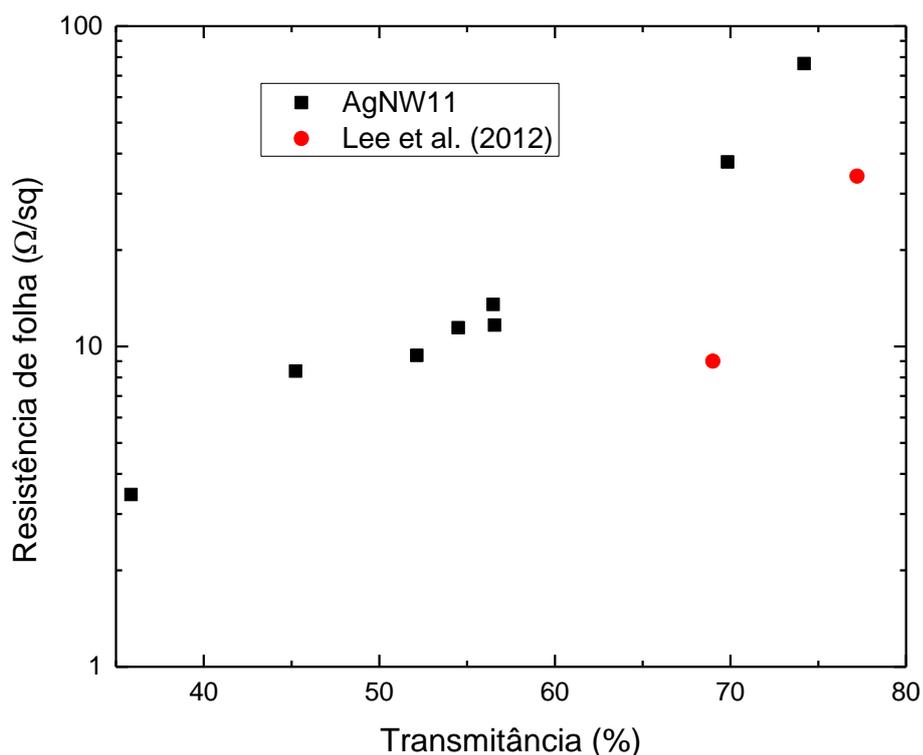
Após a deposição, o tratamento térmico foi realizado a 150 °C, temperatura que permitiu a remoção do PVP sem danificar o substrato. Foram realizados tratamentos de algumas amostras com diferentes tempos para verificar como a resistência do filme pode ser reduzida. A Figura 47 tem os dados de quatro amostras, onde é visível uma significativa redução da resistência nos primeiros minutos, até que entre 40 e 50 minutos de tratamento a resistência já está estabilizada em um valor mínimo que depende da concentração de nanofios na solução e do número de camadas depositadas.

Figura 47 – Diminuição da resistência de folha de filmes com diferentes transmitâncias através de tratamento térmico a 150 °C em função do tempo de aquecimento.



Na Figura 48 está plotada a resistência de folha em função da transmitância de alguns filmes depositados via barra Meyer. Os dados de Lee et al. (2012) para nanofios curtos (menores que 10 μm) estão colocados apenas para comparação.

Figura 48 – Resistência de folha em função da transmitância para alguns dos filmes produzidos via Barra Meyer. Os dados de Lee et al. (2012) estão colocados para comparação.



Foram produzidos alguns protótipos de dispositivos em PET utilizando os nanofios como condutores transparentes e flexíveis. Foi possível alimentar LEDs comerciais com a corrente que atravessava esses condutores. Os protótipos permanecem funcionais após mais de cinco meses de sua fabricação. Um desses protótipos está na Figura 49.

Figura 49 – Filme condutor, transparente e flexível depositado sobre PET. A corrente elétrica atravessa o filme para acender um LED comercial.



7. CONCLUSÕES

Este trabalho teve o intuito de produzir nanofios de prata para serem utilizados como substituto ao ITO na construção de eletrodos transparentes de dispositivos optoeletrônicos. O ITO é o material mais utilizado para a fabricação desse tipo de eletrodo, pois atinge altos índices de transmitância óptica com baixa resistividade elétrica, características que colaboram com a alta eficiência dos dispositivos optoeletrônicos. Porém, o custo de produção do ITO dificulta a popularização de produtos que exigem eletrodos transparentes de grandes dimensões, como, por exemplo, painéis fotovoltaicos. O nanofio de prata é um candidato a substituto do ITO, permitindo diminuir o custo dos eletrodos, principalmente, pela utilização de técnicas de produção em larga escala, como a impressão rolo a rolo. A impressão rolo a rolo exige materiais com alta flexibilidade mecânica, característica em que os nanofios levam vantagem sobre o ITO. Essa característica dos nanofios de prata também os colocam como bons candidatos para a fabricação de eletrodos de dispositivos flexíveis como, por exemplo, papéis e tecidos emissores de luz.

Os nanofios de prata foram produzidos em solução, via síntese poliol, com comprimento suficiente (da ordem de 3 μm) para a fabricação de eletrodos transparentes utilizando a técnica de spray e barra Meyer.

O controle do tempo de reação, das concentrações, da temperatura e da velocidade de agitação da solução são parâmetros que se mostram muito sensíveis para o crescimento dos nanofios. No processo de síntese, o tempo de aquecimento necessário para se completar o crescimento dos nanofios é um parâmetro complexo, pois, desde que as concentrações e a temperatura sejam adequadas para a cristalização da prata, o PVP faz com que parte das sementes cresçam de maneira anisotrópica produzindo nanofios. Por exemplo, o PVP sofre degradação com a temperatura e, além disso, a camada de PVP adsorvida nos nanofios sofre uma diminuição quando dispersos em etanol e sob agitação. Tudo indica que deve ocorrer a mesma diminuição do PVP adsorvido nos nanofios durante a síntese, dependendo do tempo e da velocidade de agitação. A possível explicação para isso é que tanto a agitação quanto a temperatura devem causar a quebra das cadeias do PVP, promovendo uma diminuição no seu comprimento médio ao longo do tempo de síntese, e isso afeta de maneira considerável a capacidade do PVP de promover o

crescimento anisotrópico da prata. Com isso, existe uma competição entre o tempo necessário para os nanofios crescerem e a degradação do PVP.

A influência da temperatura da solução durante a síntese ocorre principalmente sobre a concentração de Glicolaldeído, que é o agente redutor que deriva do EG, e sobre a velocidade de degradação do PVP. Mais uma vez ocorre uma competição entre processos, já que a maior concentração de Glicolaldeído acelera o crescimento dos cristais de prata, mas a diminuição das cadeias do PVP diminui o crescimento anisotrópico, prejudicando a razão comprimento/diâmetro dos nanofios.

O pré-aquecimento do Etilenoglicol antes da síntese auxiliou no aumento da concentração de Glicolaldeído na solução, promovendo uma taxa inicial de crescimento maior dos cristais de prata no início da síntese, antes da degradação do PVP.

A concentração de cada ingrediente na solução da síntese é um fator muito importante, não só na etapa inicial, mas durante todo o processo de crescimento dos nanofios. Sínteses realizadas em quantidades diferentes, mas mantendo-se as concentrações iniciais, temperatura, tempo e rotação de agitação obtiveram resultados diferentes. Mesmo que a rotação selecionada para o agitador magnético tenha sido a mesma, devido às dimensões diferentes dos recipientes utilizados, a agitação da solução não pode ser considerada a mesma para diferentes béqueres. Diferentes taxas de agitação causam diferentes taxas de mudança nas concentrações durante a síntese, o que explica os resultados diferentes, por exemplo, entre as sínteses AgNW8 e AgNW9. Com a monitoração e o controle das concentrações durante todas as etapas da síntese deve ser possível controlar de maneira mais precisa a distribuição de diâmetros e comprimentos dos nanofios produzidos. Esse é um promissor candidato a trabalhos futuros.

Pela teoria de ressonância plasmônica, os espectros de extinção dos nanofios e nanopartículas dispersos em solução, obtidos muito mais facilmente do que as imagens de microscopia eletrônica, foram capazes de fornecer informações sobre a morfologia dos produtos da síntese, como: a presença de nanofios, nanobastões e/ou nanopartículas; suas quantidades proporcionais e seus diâmetros aproximados. As imagens de microscopia foram úteis para confirmar as informações obtidas dos espectros de extinção, além de tornar possível verificar o comprimento dos nanofios (quando presentes), já que a ressonância plasmônica na direção longitudinal se torna

cada vez mais fraca na medida que nanobastões se tornam maiores transformando-se em nanofios.

Sobre as características dos eletrodos produzidos, quanto maior é a razão comprimento/diâmetro dos nanofios, melhor é a relação entre transmitância e resistência dos filmes produzidos. Isso leva à conclusão de que o aumento dessa razão, aumenta a eficiência dos dispositivos fabricados com esses nanofios. Mas existem outros fatores que devem ser analisados, como o fato de que diâmetros menores, apesar de aumentarem essa razão, limitam a capacidade de corrente que cada nanofio pode suportar sem se romper por efeito Joule. Isso pode ser um fator mais importante dependendo do tipo de dispositivos, já que os emissores de luz normalmente demandam maior corrente do que em fotovoltaicos.

Um maior comprimento dos nanofios também deve melhorar a eficiência dos dispositivos, mas até um determinado ponto, já que a diminuição da resistência e o aumento da transmitância são acompanhados de um aumento na razão entre o comprimento dos nanofios e a espessura dos filmes que formam as demais camadas do dispositivo. Assim, parte dos portadores de cargas na camada ativa pode ter de percorrer distâncias maiores em direções paralelas ao plano do filme, do que na direção da espessura, aumentando a distância média percorrida pelos portadores (diminuindo a intensidade do campo elétrico em muitas regiões dos filmes).

As propriedades dos eletrodos (transmitância x resistência) foram controladas de maneira simples pela variação da quantidade de nanofios de prata depositados. Tanto a mudança na concentração, quanto o número de camadas produziram os mesmos efeitos sobre o filme resultante, por exemplo, com o dobro de concentração, a metade do número de camadas era necessária para produzir filmes com as mesmas características.

Os resultados obtidos, tanto da síntese dos nanofios, quanto dos eletrodos produzidos, são comparáveis aos encontrados na literatura sobre nanofios de prata curtos, ou seja, de comprimento menor que 10 μm .

7.1. TRABALHOS FUTUROS

Realizar novas sínteses com monitoração e controle das concentrações dos precursores em todas as etapas, visando determinar de maneira mais precisa as características dos nanofios produzidos.

Confeccionar dispositivos com a utilização de eletrodos baseados em nanofios com diferentes dimensões para avaliar de que maneira a morfologia dos nanofios afeta sua eficiência.

Com a utilização de uma esfera integradora, estudar o efeito **neblina** dos eletrodos. Neste trabalho foi considerada apenas a **transmitância** dos filmes para avaliar a porcentagem de luz que irá atingir a camada ativa (ou ser emitida por ela). Não foi considerada a porcentagem de luz que é **espalhada** pelo eletrodo, mas que também atinge ou é emitida pela camada ativa e contribui para a eficiência total dos dispositivos.

REFERÊNCIAS

AMJADI, M.; PICHITPAJONGKIT, A.; LEE, S.; RYU, S.; PARK, I. Highly stretchable and sensitive strain sensor based on silver nanowire-elastomer nanocomposite. **ACS Nano**, v. 8, n. 5, p. 5154–5163, 2014.

AN, C.; WANG, J.; WANG, S.; et al. Converting AgCl nanocubes to silver nanowires through a glycerol-mediated solution route. **CrystEngComm**, v. 14, n. 18, p. 5886–5891, 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1039/C2CE25544H>>.

AN, X.; MA, J.; WANG, K.; ZHAN, M. Growth of silver nanowires on carbon fiber to produce hybrid/waterborne polyurethane composites with improved electrical properties. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 133, n. 9, p. 43056, 2016. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1002/app.43056>>.

BASET, S.; AKBARI, H.; ZEYNALI, H.; SHAFIE, M. Size Measurement of Metal and Semiconductor Nanoparticles Via UV-Vis Absorption Spectra. **Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures**, v. 6, n. 2, p. 709–716, 2011. Disponível em: <http://www.chalcogen.ro/709_Baset.pdf>.

CHEN, C.; WANG, L.; JIANG, G.; et al. Study on the synthesis of silver nanowires with adjustable diameters through the polyol process. **Nanotechnology**, v. 17, n. 15, p. 3933–3938, 2006.

CHEN, C.; WANG, L.; YU, H.; et al. Morphology-controlled synthesis of silver nanostructures via a seed catalysis process. **Nanotechnology**, v. 18, n. 11, p. 115612, 2007.

CHEN, C.; WANG, L.; YU, H.; et al. Study on the growth mechanism of silver nanorods in the nanowire-seeding polyol process. **Materials Chemistry and Physics**, v. 107, n. 1, p. 13–17, 2008.

CHEN, D.; QIAO, X.; QIU, X.; CHEN, J.; JIANG, R. Convenient synthesis of silver nanowires with adjustable diameters via a solvothermal method. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 344, n. 2, p. 286–291, 2010. Elsevier Inc. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2009.12.055>>.

CUI, L.; DU, Z.; ZOU, W.; LI, H.; ZHANG, C. The in situ growth of silver nanowires on multi-walled carbon nanotubes and their application in transparent conductive thin films. **RSC Advances**, v. 4, n. 52, p. 27591–27596, 2014.

EHRENREICH, H.; PHILIPP, H. R. Optical Properties of Ag and Cu. **Phys. Rev.**, v. 128, n. 4, p. 1622–1629, 1962. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.128.1622>>.

GANS, R. Über die Form ultramikroskopischer Goldteilchen. **Annalen der Physik**, v. 342, n. 5, p. 881–900, 1912. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1002/andp.19123420503>>.

GANS, R. Über die Form ultramikroskopischer Silberteilchen.

Annalen der Physik, v. 352, p. 270–284, 1915. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1002/andp.19153521006>>. .

GIROTTI, E. M.; SANTOS, I. A. Medidas de resistividade elétrica DC em sólidos: Como efetuá-las corretamente. **Química Nova**, v. 25, n. 4, p. 639–647, 2002.

HAUGER, T. C.; AL-RAFIA, S. M. I.; BURIK, J. M. Rolling silver nanowire electrodes: Simultaneously addressing adhesion, roughness, and conductivity. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 5, n. 23, p. 12663–12671, 2013.

HUANG, X.; EL-SAYED, M. A. Gold nanoparticles: Optical properties and implementations in cancer diagnosis and photothermal therapy. **Journal of Advanced Research**, v. 1, n. 1, p. 13–28, 2010.

HWANG, J.; SHIM, Y.; YOON, S.-M.; LEE, S. H.; PARK, S.-H. Influence of polyvinylpyrrolidone (PVP) capping layer on silver nanowire networks: theoretical and experimental studies. **RSC Adv.**, v. 6, n. 37, p. 30972–30977, 2016. Royal Society of Chemistry. Disponível em: <<http://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/2016/ra/c5ra28003f>>. .

JAIN, P. K.; LEE, K. S.; EL-SAYED, I. H.; EL-SAYED, M. A. Calculated absorption and scattering properties of gold nanoparticles of different size, shape, and composition: Applications in biological imaging and biomedicine. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, p. 7238–7248, 2006.

JIANG, X. C.; XIONG, S. X.; TIAN, Z. A.; et al. Twinned structure and growth of V-shaped silver nanowires generated by a polyol-thermal approach. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 115, n. 5, p. 1800–1810, 2011.

JIN, Y.; DENG, D.; CHENG, Y.; KONG, L.; XIAO, F. Annealing-free and strongly adhesive silver nanowire networks with long-term reliability by introduction of a nonconductive and biocompatible polymer binder. **Nanoscale**, v. 6, n. 9, p. 4812–8, 2014. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/24664157>>. .

JIU, J.; ARAKI, T.; WANG, J.; et al. Facile synthesis of very-long silver nanowires for transparent electrodes. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 2, n. 18, p. 6326, 2014. Disponível em: <<http://xlink.rsc.org/?DOI=c4ta00502c>>. .

JIU, J.; SUGAHARA, T.; NOGI, M.; et al. High-intensity pulse light sintering of silver nanowire transparent films on polymer substrates: the effect of the thermal properties of substrates on the performance of silver films. **Nanoscale**, v. 5, n. 23, p. 11820–8, 2013. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/24126689>>. .

KIM, T.; CANLIER, A.; KIM, G. H.; et al. Electrostatic spray deposition of highly transparent silver nanowire electrode on flexible substrate. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 5, n. 3, p. 788–794, 2013.

KIM, T.; KIM, Y. W.; LEE, H. S.; et al. Uniformly interconnected silver-nanowire networks for transparent film heaters. **Advanced Functional Materials**, v.

23, n. 10, p. 1250–1255, 2013.

KRANTZ, J.; STUBHAN, T.; RICHTER, M.; et al. Spray-coated silver nanowires as top electrode layer in semitransparent P3HT:PCBM-based organic solar cell devices. **Advanced Functional Materials**, v. 23, n. 13, p. 1711–1717, 2013.

KREIBIG, U.; VOLLMER, M. **Optical Properties of Metal Clusters**. Berlin: Springer Berlin Heidelberg, 1995.

LEE, D.; YOUN, D.-Y.; LUO, Z.; KIM, I.-D. Highly flexible transparent electrodes using a silver nanowires-embedded colorless polyimide film via chemical modification. **RSC Adv.**, v. 6, n. 36, p. 30331–30336, 2016. Disponível em: <<http://xlink.rsc.org/?DOI=C6RA03200A>>. .

LEE, H. S.; KIM, Y. W.; KIM, J. E.; et al. Synthesis of dimension-controlled silver nanowires for highly conductive and transparent nanowire films. **Acta Materialia**, v. 83, p. 84–90, 2015. Acta Materialia Inc. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2014.09.042>>. .

LEE, J. H.; HUYNH-NGUYEN, B.-C.; KO, E.; KIM, J. H.; SEONG, G. H. Fabrication of flexible, transparent silver nanowire electrodes for amperometric detection of hydrogen peroxide. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 224, p. 789–797, 2016. Elsevier B.V. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925400515305840>>. .

LEE, J.; LEE, P.; LEE, H.; et al. Very long Ag nanowire synthesis and its application in a highly transparent, conductive and flexible metal electrode touch panel. **Nanoscale**, v. 4, p. 6408–6414, 2012.

LEE, J. Y.; SHIN, D.; PARK, J. Fabrication of silver nanowire-based stretchable electrodes using spray coating. **Thin Solid Films**, v. 608, p. 34–43, 2016. Elsevier B.V. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.tsf.2016.04.008>>. .

LEEM, D.-S.; EDWARDS, A.; FAIST, M.; et al. Efficient organic solar cells with solution-processed silver nanowire electrodes. **Advanced materials (Deerfield Beach, Fla.)**, v. 23, n. 38, p. 4371–5, 2011. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/21861269>>. .

LI, B.; YE, S.; STEWART, I. E.; ALVAREZ, S.; WILEY, B. J. Synthesis and Purification of Silver Nanowires to Make Conducting Films with a Transmittance of 99%. **Nano Letters**, v. 15, n. 10, p. 11–15, 2015.

LINK, S.; EL-SAYED, M. A. Size and Temperature Dependence of the Plasmon Absorption of Colloidal Gold Nanoparticles. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 103, n. 21, p. 4212, 1999.

LINK, S.; MOHAMED, M. B.; EL-SAYED, M. A. Simulation of the Optical Absorption Spectra of Gold Nanorods as a Function of Their Aspect Ratio and the Effect of the Medium Dielectric Constant. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 103, n. 16, p. 3073–3077, 1999. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1021/jp990183f%5Cnhttp://0-pubs.acs.org.jabega.uma.es/doi/pdfplus/10.1021/jp990183f>>. .

MA, J.; ZHAN, M. Rapid production of silver nanowires based on high concentration of AgNO₃ precursor and use of FeCl₃ as reaction promoter. **RSC Advances**, v. 4, n. 40, p. 21060, 2014. Disponível em: <<http://xlink.rsc.org/?DOI=c4ra00711e>>. .

MAIER, S. A. **Plasmonics : Fundamentals and Applications**. Bath, 2004.

MARGULIS, G. Y.; CHRISTOFORO, M. G.; LAM, D.; et al. Spray deposition of silver nanowire electrodes for semitransparent solid-state dye-sensitized solar cells. **Advanced Energy Materials**, v. 3, n. 12, p. 1657–1663, 2013.

MAXIMINO, F. L. **Caracterização de Plasmons de Superfície em filmes de metais nobres através de tunelamento ótico**, 2011. São Paulo: USP.

MENEGOTTO, T. **Estudo das Ressonâncias de Plasmon em Filmes Silicatos com Nanopartículas de Ag Interagentes**, 2011. Porto Alegre: UFRGS.

MIE, G. Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metallösungen. **Annalen der Physik**, v. 330, n. 3, p. 377–445, 1908.

OLIVEIRA, C. C. S. **Nanoestruturas Baseadas em Prata Apresentando Morfologia Controlada para Aplicações em SERS e Catálise**, 2015. São Paulo: USP.

PELTON, M.; AIZPURUA, J.; BRYANT, G. Metal-nanoparticle plasmonics. **Laser and Photonics Reviews**, v. 2, n. 3, p. 136–159, 2008.

PELTON, M.; BRYANT, G. W. **Introduction to Metal-Nanoparticle Plasmonics**. Wiley, 2013.

PRESTON, C.; XU, Y.; HAN, X.; MUNDAY, J. N.; HU, L. Optical haze of transparent and conductive silver nanowire films. **Nano Research**, v. 6, n. 7, p. 461–468, 2013.

REZENDE, S. M. **Materiais e Dispositivos Eletrônicos**. 2^o ed. São Paulo: Editora Livraria da Física, 2004.

RYCENGA, M.; COBLEY, C. M.; ZENG, J.; et al. Controlling the synthesis and assembly of silver nanostructures for plasmonic applications. **Chemical Reviews**, v. 111, n. 6, p. 3669–3712, 2011.

SAADE, J. **Síntese/Fabricação e caracterização de micro e nanoestruturas para aplicação na fotônica e plasmônica.**, 2013. Recife: UFPE.

SOAVI, G.; TEMPRA, I.; PANTANO, M. F.; et al. Ultrasensitive Characterization of Mechanical Oscillations and Plasmon Energy Shift in Gold Nanorods. **ACS Nano**, v. 10, n. 2, p. 2251–2258, 2016.

SUN, Y.; MAYERS, B.; HERRICKS, T.; XIA, Y. Polyol synthesis of uniform silver nanowires: A plausible growth mechanism and the supporting evidence.

Nano Letters, v. 3, n. 7, p. 955–960, 2003.

SUN, Y.; YIN, Y.; MAYERS, B. T.; HERRICKS, T.; XIA, Y. Uniform silver nanowires synthesis by reducing AgNO₃ with ethylene glycol in the presence of seeds and poly(vinyl pyrrolidone). **Chemistry of Materials**, v. 14, n. 11, p. 4736–4745, 2002.

TAIT, J. G.; WORFOLK, B. J.; MALONEY, S. A.; et al. Spray coated high-conductivity PEDOT:PSS transparent electrodes for stretchable and mechanically-robust organic solar cells. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 110, p. 98–106, 2013. Elsevier. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.solmat.2012.09.005>>. .

TIAN, J.-L.; ZHANG, H.-Y.; WANG, H.-J. Preparation and Properties of Silver Nanowire-Based Transparent Conductive Composite Films. **Journal of Electronic Materials**, v. 45, n. 6, p. 3040–3045, 2016. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1007/s11664-016-4395-7>>. .

TOKUNO, T.; NOGI, M.; JIU, J.; SUGAHARA, T.; SUGANUMA, K. Transparent electrodes fabricated via the self-assembly of silver nanowires using a bubble template. **Langmuir**, v. 28, n. 25, p. 9298–9302, 2012.

WANG, J.; JIU, J.; ARAKI, T.; et al. Silver Nanowire Electrodes: Conductivity Improvement Without Post-treatment and Application in Capacitive Pressure Sensors. **Nano-Micro Letters**, v. 7, p. 51–58, 2014.

WEIS, N.; MÜLLER-MESKAMP, L.; SELZER, F.; et al. Humidity assisted annealing technique for transparent conductive silver nanowires networks. **RSC Adv.**, v. 5, n. 25, p. 19659–19665, 2015. Disponível em: <<http://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/2015/ra/c5ra01303h>>. .

XIA, Y.; XIONG, Y.; LIM, B.; SKRABALAK, S. E. Shape-controlled synthesis of metal nanocrystals: Simple chemistry meets complex physics? **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 48, n. 1, p. 60–103, 2009.

YANG, B.; LIU, G.-S.; HAN, S.-J.; et al. Coating, patterning, and transferring processes of silver nanowire for flexible display and sensing applications. **Journal of the SID**, v. 24, n. 4, p. 234–240, 2016.

YANG, C.; TANG, Y.; SU, Z.; ZHANG, Z.; FANG, C. Preparation of Silver Nanowires via a Rapid, Scalable and Green Pathway. **Journal of Materials Science and Technology**, v. 31, n. 1, p. 16–22, 2015. Elsevier Ltd. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jmst.2014.02.001>>. .

YE, S.; RATHMELL, A. R.; CHEN, Z.; STEWART, I. E.; WILEY, B. J. Metal nanowire networks: The next generation of transparent conductors. **Advanced Materials**, v. 26, n. 39, p. 6670–6687, 2014.

YUNUS, M.; SUHARYADI, E.; TRIYANA, K. Effect of Stirring Rate on The Synthesis Silver Nanowires using Polyvinyl Alcohol as A Capping Agent by Polyol Process. **IJASEIT**, v. 6, n. 3, p. 365–369, 2016.

ZHU, S.; GAO, Y.; HU, B.; et al. Transferable self-welding silver nanowire network as high performance transparent flexible electrode. **Nanotechnology**, v. 24, n. 33, p. 335202, 2013. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/23892222>>. .

ZILAEI, A.; FARBOD, M.; KHADEMALRASOOL, M. Improving the Electrical Conductivity of Multi-walled Carbon Nanotube Thin Films Using Ag-nanowires. **Current Nanoscience**, v. 12, n. 2, p. 215–219, 2016.

ANEXO – TRABALHOS APRESENTADOS EM CONGRESSOS

1. **SOARES, F. B.**; LOURENCO, S. A.; CAVA, C. E.

Filmes finos condutores produzidos com AgNW/CNT para aplicação em dispositivos, 2016. (Apresentação de Pôster)

Cidade: Curitiba-PR; Evento: 6º Encontro do INCT de Nanomateriais de Carbono; Inst.promotora/financiadora: INCT-Nano Carbono

2. **SOARES, F. B.**; LOURENCO, S. A.; CAVA, C. E.

Rapid and easy synthesis of silver nanowires for application in flexible and transparent electrodes. 2016. (Apresentação de Pôster)

Cidade: Campinas - SP; Evento: XV Brazilian MRS Meeting; Inst.promotora/financiadora: Brazilian Materials Research Society

Prêmio: Best Poster Award - Bronze Prize, IUMRS - International Union of Materials Research Societies