

Universidade Federal do Rio Grande do Sul  
Instituto de Física  
Bacharelado em Física: Pesquisa Básica

Lucas Reis Mangoni

**Superfícies Anti-reflexivas e Auto-limpantes:  
Uma breve revisão da literatura**

Monografia apresentada como requisito  
parcial para a obtenção do grau de Bacharel  
em Física: Pesquisa Básica

Orientador: Prof. Dr. Flavio Horowitz

Porto Alegre

2015

*“That is not dead which can eternal lie, And with strange aeons even death may die.”*

-H. P. Lovecraft

## **Agradecimentos**

Meu agradecimento vai para qualquer pessoa que deseja ver seu nome citado aqui.

# SUMÁRIO

<b>RESUMO.....</b>	<b>4</b>
<b>ABSTRACT.....</b>	<b>5</b>
<b>1 INTRODUÇÃO.....</b>	<b>6</b>
<b>2 ASPECTOS TEÓRICOS.....</b>	<b>7</b>
<b>2.1 Princípios da autolimpeza.....</b>	<b>7</b>
2.1.1 Caracterização da molhabilidade.....	10
<b>2.2 Princípios da anti-reflexão.....</b>	<b>12</b>
2.2.1 Anti-reflexão por revestimentos interferométricos.....	12
2.2.2 Anti-reflexão por índice gradual de refração.....	15
2.2.3 Caracterização de superfícies anti-reflexivas.....	16
<b>3 MÉTODOS DE FABRICAÇÃO.....</b>	<b>17</b>
<b>3.1 Fabricação de superfícies auto-limpantes.....</b>	<b>17</b>
3.1.1 Fabricação de superfícies super-hidrofílicas e super-hidrofóbicas.....	17
<b>3.2 Técnicas de fabricação de superfícies.....</b>	<b>17</b>
3.2.1 Deposição na fase líquida.....	17
3.2.2 Deposição física a vapor.....	18
3.2.3 <i>Electrospinning</i> .....	18
3.2.4 <i>Dip Coating</i> .....	19
3.2.5 <i>Spin Coating</i> .....	20
3.2.6 <i>Atomic layer deposition</i> .....	20
<b>4 PROGRESSOS ATUAIS.....</b>	<b>22</b>
<b>4.2 Durabilidade e adesão dos revestimentos.....</b>	<b>23</b>
<b>5 ALGUMAS APLICAÇÕES.....</b>	<b>24</b>
<b>5.1 Janelas e óculos.....</b>	<b>24</b>
<b>5.2 Células solares e módulos fotovoltaicos.....</b>	<b>24</b>
<b>5.3 Telas de dispositivos eletrônicos.....</b>	<b>25</b>
<b>6 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS.....</b>	<b>26</b>
Referências.....	27

## **Resumo**

Revestimentos anti-reflexão com propriedades auto-limpantes atraem grande atenção, tanto pelos seus aspectos fundamentais quanto pelo grande número de aplicações. Nesta revisão não exaustiva, serão discutidos os aspectos teóricos mais importantes sobre ambas as propriedades. Em seguida, serão comentados os principais meios de fabricação e também discutidos alguns avanços atuais no que diz respeito às superfícies anti-reflexivas e auto-limpantes. Por último, serão comentadas possíveis aplicações destas superfícies, tais como para coletores solares, vidros de janelas, etc. Também serão discutidos os principais desafios enfrentados para que haja aplicações práticas e algumas perspectivas futuras.

## **Abstract**

Antireflective coatings with self-cleaning properties have attracted great attention from both their fundamental aspects and their large number of applications. In this non-exhaustive review, the most important theoretical aspects of both properties will be examined. Their main fabrication techniques will be presented and some recent developments discussed with regard to antireflective and self-cleaning surfaces. Finally, possible applications of these surfaces will be commented, such as solar collectors, window glasses, etc. The main challenges and some future perspectives will be also discussed.

## 1 Introdução

As diferentes propriedades que distintas superfícies podem apresentar são objeto de estudo de inúmeros cientistas em todo o mundo devido ao grande interesse em muitos ramos da ciência e da indústria. Superfícies capazes de possuir simultaneamente propriedades como anti-reflexão e super-hidrofobicidade apresentam um interesse particular no recobrimento de janelas de automóveis e aeronaves, células solares, lentes de óculos, superfícies de difícil acesso em construções como teto e janelas, máquinas fotográficas e outros dispositivos ópticos em geral.

Ao reduzir a energia de superfície, certas modificações químicas podem aumentar a hidrofobicidade e, quando em conjunto com um controle da rugosidade, pode criar superfícies super-hidrofóbicas. Super-hidrofobicidade é o conceito usado para quando uma gota de água na superfície de um material possui um ângulo de contato maior do que  $150^\circ$ . Além disso, também há a ideia de uma super-hidrofobicidade dinâmica quando, além do grande ângulo de contato, um pequeno ângulo de inclinação é necessário para fazer a gota se deslocar pela superfície (baixo ângulo de histerese). É possível alcançar, a partir da combinação de micro e nanoestruturas de superfície, uma texturização em multiescalas. [1,2]

Por outro lado, superfícies texturizadas permitem que se obtenha filmes anti-refletores a partir de revestimentos não homogêneos, melhorando a transmitância óptica de substratos transparentes como, por exemplo, vidro. Revestimentos não homogêneos são facilmente produzidos em larga escala, de modo que podem ser de grande interesse da indústria como revestimentos anti-refletores. Outra forma de se obter alta transmitância é a partir de filmes interferométricos que, em um caso simples, consistem em uma camada de material transparente com espessura óptica igual a um quarto de onda, cujo índice de refração é a média geométrica do índice de refração do meio e do substrato. [3]

Esta revisão, tem como objetivo mostrar alguns dos recentes desenvolvimentos na área de superfícies anti-reflexivas e anti-limpantes. A revisão está dividida em quatro partes. Na primeira será feita uma pequena revisão das bases teóricas e dos conceitos da auto-limpeza, exemplificando com o caso da nossa planta nativa *Tropaeolum majus* (nome popular: capuchinha), e da anti-reflexão. Na segunda parte serão discutidos alguns métodos de fabricação e seus mecanismos. Em seguida serão apresentados alguns recentes progressos na área. Por último serão apresentadas algumas aplicações dessas superfícies.

Um grande número de artigos tem reportado a fabricação de revestimentos anti-reflexivos ou de superfícies super-hidrofóbicas/super-hidrofílicas nos últimos anos. Essa revisão pretende dar ao leitor uma visão geral da teoria, da fabricação, das aplicações e das perspectivas futuras para esse tipo de revestimento.

## 2 Aspectos teóricos

### 2.1 Princípios da autolimpeza

A molhabilidade é uma propriedade importante de uma superfície sólida, e o ângulo de contato ( $\theta$ ) tem sido utilizado para caracterizá-la. Para uma superfície sólida perfeitamente lisa, o ângulo de contato do líquido é dado pela equação de Young[4]

$$\cos(\theta) = (\gamma_{S,V} - \gamma_{S,L}) / \gamma_{L,V} \quad (1)$$

onde  $\gamma_{S,V}$ ,  $\gamma_{S,L}$  e  $\gamma_{L,V}$  são a tensão superficial (energia por unidade de superfície) das interfaces sólido-vapor, sólido-líquido e líquido-vapor, respectivamente (fig. 1a)

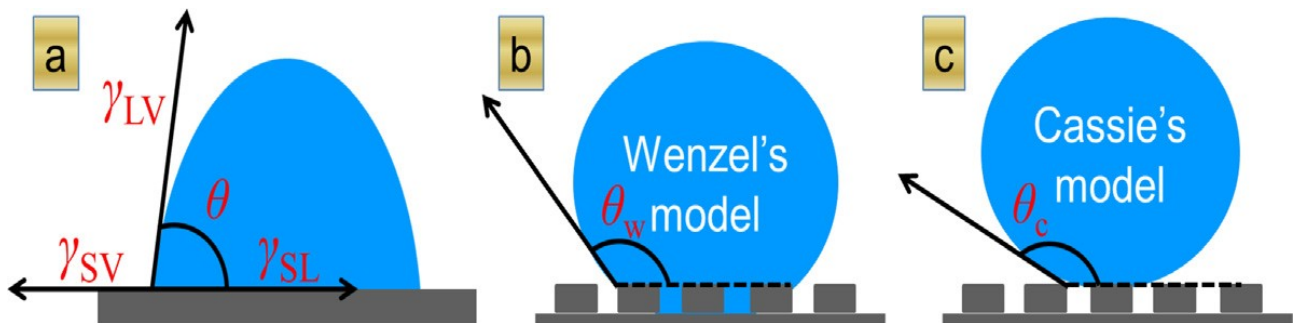


Figura 1: a) Gotinha de um líquido sobre uma superfície lisa. b) estado de Wenzel. c) estado de Cassie-Baxter[5]

Para uma superfície mais realista, ou seja, que possui rugosidade, os primeiros trabalhos teóricos a respeito do ângulo de contato foram feitas por Wenzel e por Cassie-Baxter

No modelo desenvolvido por Wenzel, o líquido penetra completamente nas ranhuras da rugosidade (fig. 1b). A equação de Wenzel[6] é:

$$\cos(\theta_w) = r \cos(\theta) \quad (2)$$

onde  $\theta_w$  é o ângulo de contato aparente em uma superfície rugosa,  $\theta$  é o ângulo de contato de Young da superfície lisa semelhante e  $r$  é a relação entre a área real e a área projetada da superfície

rugosa no plano do substrato, ou seja,  $r = \frac{A_{real}}{A_{projetada}}$  (isso implica que para uma superfície perfeitamente lisa  $r=1$ , e para uma rugosa  $r>1$ ).



A equação acima mostra que, com o aumento do fator de rugosidade  $r$ , haverá um aumento no ângulo de contato  $\theta_w$  em superfícies hidrofóbicas.

Entretanto, o modelo de Wenzel não leva em consideração a possível presença de ar aprisionado sob a superfície rugosa da gota (fig. 1c). Neste caso, a interface líquido-superfície é substituída por duas fases: a interface líquido-sólido e a interface líquido-vapor. Portanto, o ângulo de contato aparente é a soma de todas as contribuições das diferentes fases, de modo que temos a equação de Cassie-Baxter[7]

$$\cos(\theta_c) = f \cos(\theta_1) + f_{ar} \cos(\theta_2) \quad (3)$$

onde  $\theta_c$  é o ângulo de contato aparente,  $f$  e  $f_{ar}$  são a fração de área sólida e de ar em contato com a gota, respectivamente, e sendo que:  $f + f_{ar} = 1$ . Uma interpretação dessa equação é que quando aumentamos a fração da gota em contato com o ar, o ângulo de contato cresce. Portanto, a fração de ar em contato com o líquido pode ser expressa como  $(1-f)$ . Com  $\theta = 180^\circ$  para o ar, temos um ângulo de contato aparente que pode ser calculado pela seguinte equação:

$$\cos(\theta_c) = f \cos(\theta) + (1-f) \cos(180^\circ) = f \cos(\theta) + f - 1 \quad (4)$$

No entanto, nas equações acima, os ângulos de contato são com a superfície na horizontal.. Com a inclinação da superfície, diferentes ângulos de contatos podem coexistir ao longo da sua linha de contato com o líquido[8]. Como mostrado na fig. 2, o ângulo de contato da gota na parte da frente é maior do que na parte de trás, o que corresponde ao ângulo de avanço e ângulo de recuo, respectivamente. A diferença entre os ângulos de avanço e de recuo, no instante anterior a gota começar a rolar, é definida como a histerese angular, que é uma medida de quão bem uma gota deve se deslocar sobre a superfície.

Existem dois tipos de superfície com molhabilidade especial: superfícies super-hidrofóbicas(ângulo de contato maior do que  $150^\circ$ ) e superfícies super-hidrofílicas(com ângulo de contato menor que  $5^\circ$ ). Para que uma superfície super-hidrofóbica no sentido estático também seja auto-limpante, esta deve ter uma baixa histerese angular. A folha de lótus é um ótimo exemplo natural de

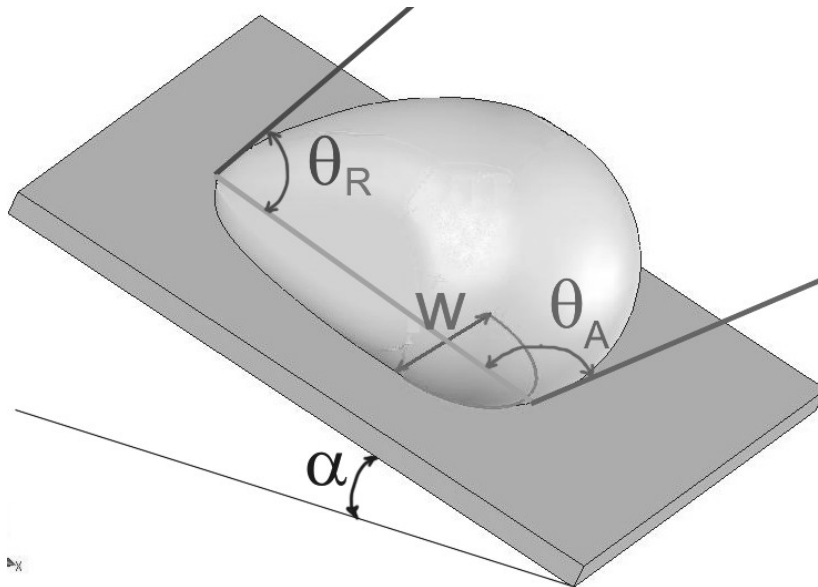


Figura 2: Ilustração esquemática dos ângulos de recuo e de avanço de uma gota em uma superfície inclinada.[9]

super-hidrofobicidade e auto-limpeza, pois devido às células epidérmicas com estruturas micrométricas cobertas(fig. 3a) com nanocristais de cera(fig. 3b), a superfície da folha é bastante rugosa e repele a água. Temos, então, que as gotas de água sobre a superfície da folha se encontram no estado de Cassie-Baxter, aproximando-as da forma esféricas, e capazes de se deslocar para fora com facilidade. Normalmente, quando uma gota de água se desloca sobre os contaminantes em repouso na superfície super-hidrofóbica, as partículas de sujeira serão absorvidas pelas gotas de água e removidas da superfície(Fig. 3c).

Outra aplicação para superfícies com molhabilidade especial é a função de anti-embaçante. O material embaça quando o vapor de água condensa na superfície devido a alterações temporárias na umidade, temperatura ou por convecção[10]. Se a superfície tiver um ângulo de contato muito baixo(hidrofílica), pode formar um filme contínuo de água, de modo que o espalhamento é suprimido e a transmissão óptica é reforçada. Por outro lado, se a superfície tem um ângulo de contato muito elevado e uma baixa histerese, as gotas podem se deslocar rapidamente a partir da superfície. Podemos ver, então, que tanto filmes super-hidrofóbicos quanto super-hidrofílicos podem impedir que um nevoeiro embaça a superfície e mostram grandes perspectivas de aplicações

práticas [11].

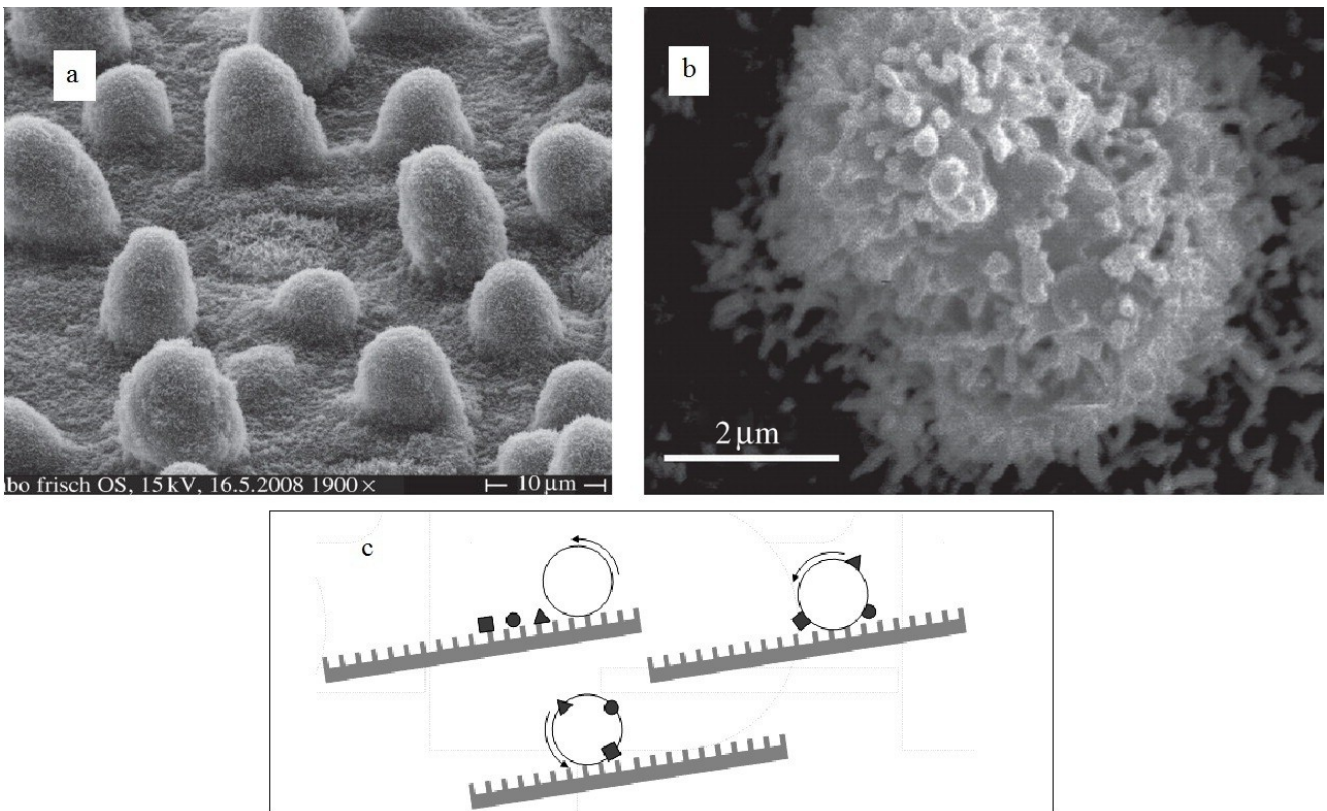


Fig. 3 a) Imagem feita por microscopia eletrônica de varredura (MEV) de uma folha de lótus mostrando as células com estruturas micrométricas, b) nanocristais de cera que recobrem as estruturas micrométricas. c) Representação de uma gota se deslocando sobre uma superfície super-hidrofóbica e causando o efeito de auto-limpeza. [9], [12]

### 2.1.1 Caracterização da molhabilidade

A caracterização das superfícies é um processo relativamente simples. Com ajuda de uma seringa e agulha, uma gota de água é colocada na superfície que esteja perfeitamente nivelada e uma câmera rente ao sistema captura a imagem. Este processo é chamado de método Séssil (Fig. 4a). A imagem capturada é analisada através do software Surftens 3.0 de modo que, então, conseguimos medir o ângulo de contato da superfície. Como exemplo, foi realizada a caracterização da planta *Tropaeolum majus*, conhecida popularmente como “capuchinha”. É uma planta nativa do Brasil e costuma ser usada na alimentação.

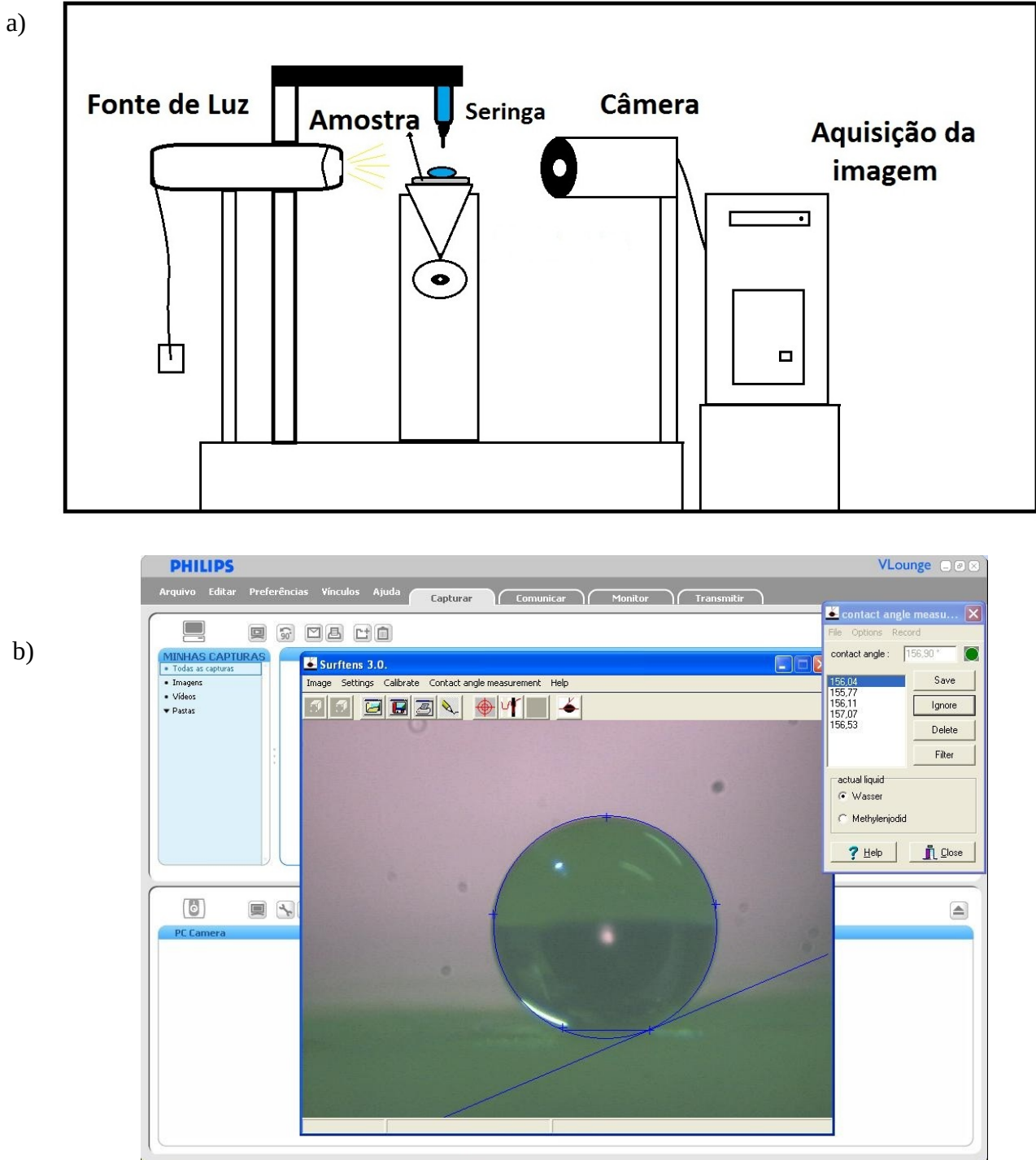


Fig. 4 a) Representação do equipamento utilizado no método Sessil b) Caracterização feita da superfície da planta *Tropaeolum majus* a partir do software Surftens 3.0. Como é possível ver na imagem, é outro exemplo que a natureza nos fornece de superfície super-hidrofóbica no sentido estático. A folha, que já havia sido colhida há aproximadamente uma semana, mantém sua propriedade super-hidrofóbica com um ângulo de contato de  $156,40^{\circ} \pm 0,5$ , mas apenas no sentido estático devido à alta histerese. Há relatos na literatura de extração da cera da planta para a obtenção de nanoestruturas por auto-arranjo (self assembly) que produzem a super-hidrofobicidade também no sentido dinâmico [13][14]

## 2.2 Princípios da anti-reflexão

Revestimentos anti-reflexivos têm como finalidade transmitir ao máximo a luz incidente, minimizando as perdas de intensidade luminosa por reflexão e absorção. Sabemos que a luz se propaga com diferentes velocidades em diferentes meios e que essa velocidade depende do índice de refração do meio. O índice de refração também tem influência na transmitância, espalhamento e na absorção. Todas essas características são levadas em consideração para a seguinte relação

$$T = 1 - R - A - E \quad (5)$$

onde temos, respectivamente, a transmitância, a reflexão, a absorção pelo meio e ao espalhamento. Entretanto, como em muitos casos a intensidade da absorção e do espalhamento é muito baixa, estes podem ser desprezados do cálculo, de modo que chegamos a uma relação mais simples

$$T = 1 - R \quad (6)$$

que é suficiente para descrever a transmitância em um meio. Há dois diferentes modos de chegarmos à anti-reflexão, uma é através de revestimentos interferométricos e a outra é por índice gradual de refração.

### 2.2.1 Anti-reflexão por revestimentos interferométricos

Quando diferentes ondas de luz interagem, haverá sobreposição e elas formarão uma nova onda, cuja amplitude irá também depender da diferença de fase entre as ondas. Em casos específicos, pode haver uma interferência totalmente construtiva ou destrutiva. Para que ocorra uma interferência construtiva de intensidade máxima é necessário que as ondas tenham uma diferença de caminho óptico igual a  $m\lambda$ , onde  $m$  é um número inteiro (de comprimento de onda). Entretanto, se a interferência ocorrer com uma diferença de caminho óptico igual a  $(m+1/2)\lambda$ , teremos uma interferência totalmente destrutiva, resultando em uma intensidade mínima. Os revestimentos interferométricos têm como objetivo controlar esta característica das ondas, visando controlar a intensidade da onda refletida [15].

A maneira mais fácil de conseguir a anti-reflexão através de um filme interferométrico é controlando a espessura do revestimento ( $d$ ), de maneira que é possível alcançar interferências destrutivas para o feixe refletido (Fig. 4). Devemos, então, considerar a espessura do filme sendo igual a um quarto do comprimento de onda do material,  $\lambda_f$  [16]

$$d = \frac{1}{4} \lambda_f + \frac{1}{2} m \lambda_f \quad (7)$$

onde  $\lambda_f$  é a razão  $\lambda_f = \frac{\lambda}{n}$ , sendo  $n$  o índice de refração do material e  $\lambda$  o comprimento de onda do feixe incidente no vácuo.

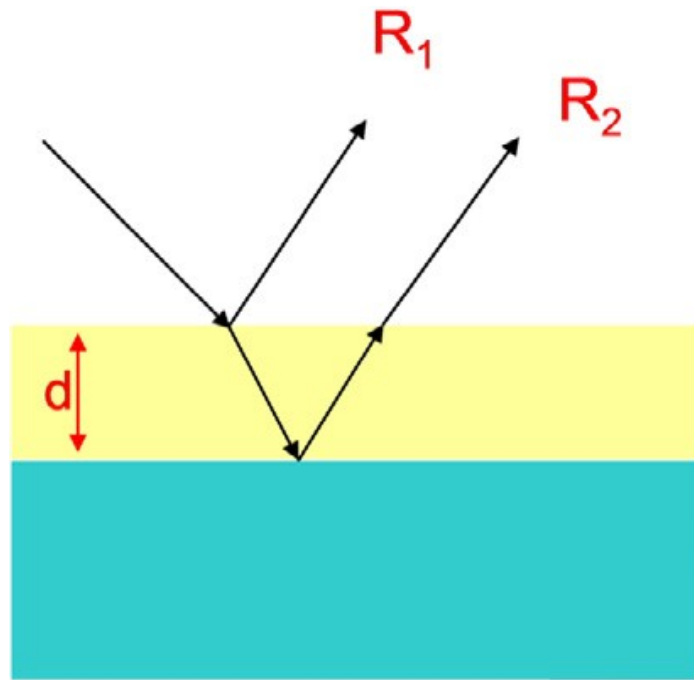


Fig. 4: Reflexão causada pelo filme. Considerando como tendo um índice de refração intermediário entre o do ar e o do substrato. [5]

A espessura física é descrita em função da espessura óptica,  $e$ , ou do comprimento de onda do feixe incidente,  $\lambda$ , por:

$$d = \frac{e}{n} = \frac{\lambda}{4 \cdot n} \quad (8)$$

Na figura 5 observa-se um substrato com duas camadas de filmes depositadas, de modo a melhor descrever o sistema anti-refletor.

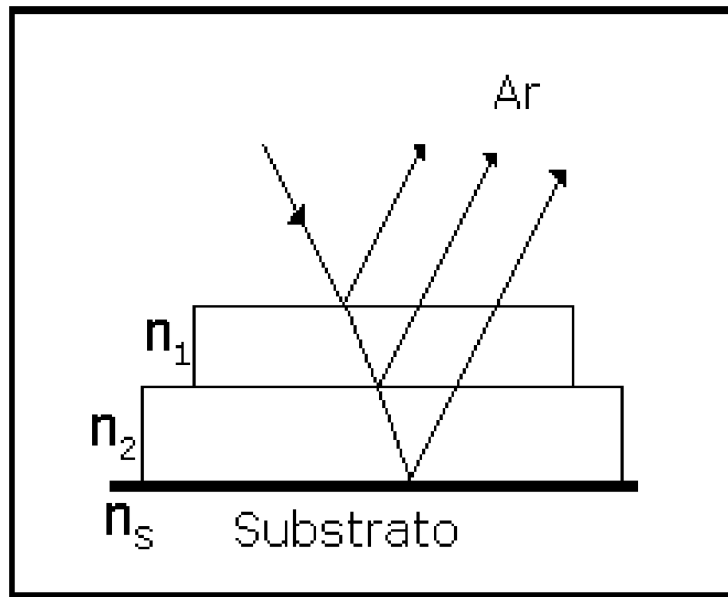


Fig. 5: Dois filmes depositados sobre um substrato.  $n_1$  É o índice de refração do segundo filme,  $n_2$  é o índice de refração do primeiro filme,  $n_s$  é o índice de refração do substrato e o índice de refração do ar é  $n_0 \approx 1$  [14]

A refletância  $R_2$  é determinada pela seguinte equação[3]

$$R_2 = \left[ \frac{(n_2^2 n_0 - n_s n_1^2)}{(n_2^2 n_0 + n_s n_1^2)} \right]^2 \quad (9)$$

Para que a refletância seja nula, a equação (9) deve ser igual a zero, de modo que

$$\left[ \frac{(n_2^2 n_0 - n_s n_1^2)}{(n_2^2 n_0 + n_s n_1^2)} \right]^2 = 0 \rightarrow n_2^2 n_0 - n_s n_1^2 = 0$$

como  $n_0 = 1$ , conclui-se que os índices de refração do filme devem satisfazer a seguinte equação:

$$\left( \frac{n_2}{n_1} \right)^2 = n_s \quad (10)$$

A partir das equações (6), (8) e (10) é possível obter combinações de um material que satisfaz essas condições de modo a fazer com que o filme tenha a menor refletância possível. Com a

refletância  $R$  tendendo a zero, temos que a transmitância  $T$  tenderá ao máximo na equação (6).

### 2.2.2 Anti-reflexão por índice gradual de refração

Filmes não homogêneos também podem ser utilizados para criar revestimentos que, diferentemente dos multicamadas, possuem uma variação suave das suas constantes ópticas ao longo da sua espessura, criando assim uma redução na reflexão. [16-19].

Revestimentos com índice gradual de refração podem ser construídos a partir da sobreposição de filmes finos interferométricos com índices de refração variando do menor (no topo) até o maior (em contato com o substrato).

Uma maneira mais eficaz de obter-se um revestimento com índice gradual é através de superfícies texturizadas, na qual a própria textura da superfície acaba por fazer com que o índice de refração do meio seja gradual Fig. 6.

Em superfícies texturizadas, a fração de ar na parte superior da superfície é maior do que a fração de ar próximo ao substrato, de modo que o índice de refração aumenta gradualmente na medida que o feixe aproxima-se do substrato. Essas superfícies são de grande interesse para o desenvolvimento de dispositivos com índice gradual, pois é possível alcançar a anti-reflexão para um maior intervalo de ângulos de incidência do que o método interferométrico.

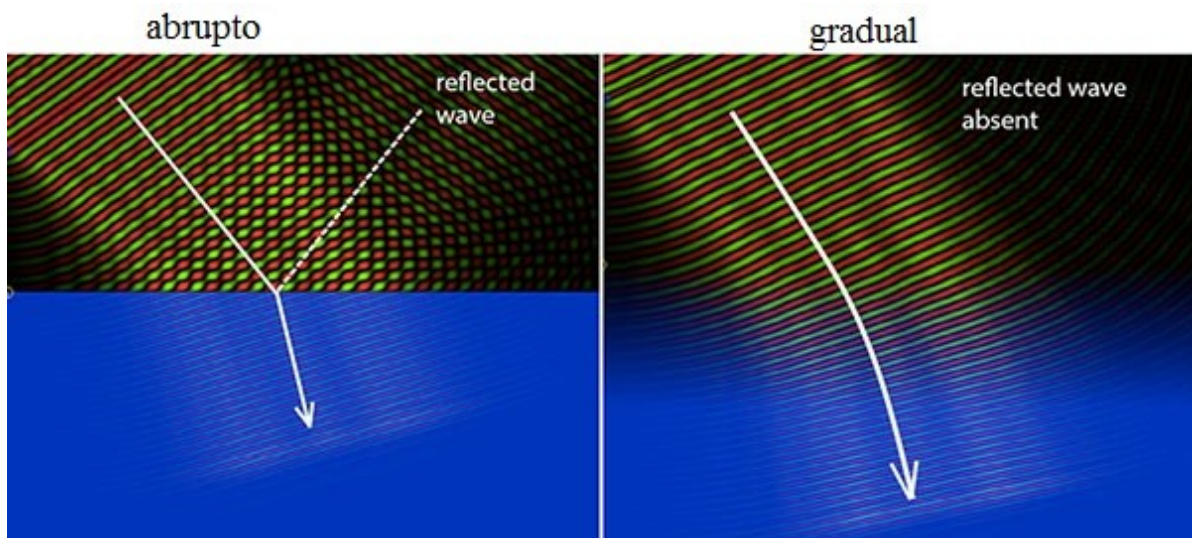


Fig. 6: Representação de uma onda encontrando um filme interferométrico em comparação com outra encontrando um ambiente com índice gradual de refração. [20]

### 2.2.3 Caracterização de superfícies anti-reflexivas

O principal método é a elipsometria e permite a medição do índice de refração, do coeficiente de absorção e também é capaz de medir a espessura de filmes extremamente finos.



A técnica consiste na análise óptica de uma superfície plana, baseada na medida da mudança de estado de polarização incidente após esta ter sido refletida pela superfície. Para realizar uma medida, deve-se irradiar a superfície da amostra com uma luz monocromática (que passa por um polarizador e, opcionalmente, pode passar por um compensador). Com um ângulo de incidência conhecido e medindo o ângulo de reflexão, é possível medir a diferença entre estados de polarização dos feixes incidentes e refletidos, de modo que, através das equações de Fresnel e de Snell, é possível calcular o comprimento de onda, o índice de refração e a espessura de cada componente que forma a amostra sobre o qual a onda reflete. [21].

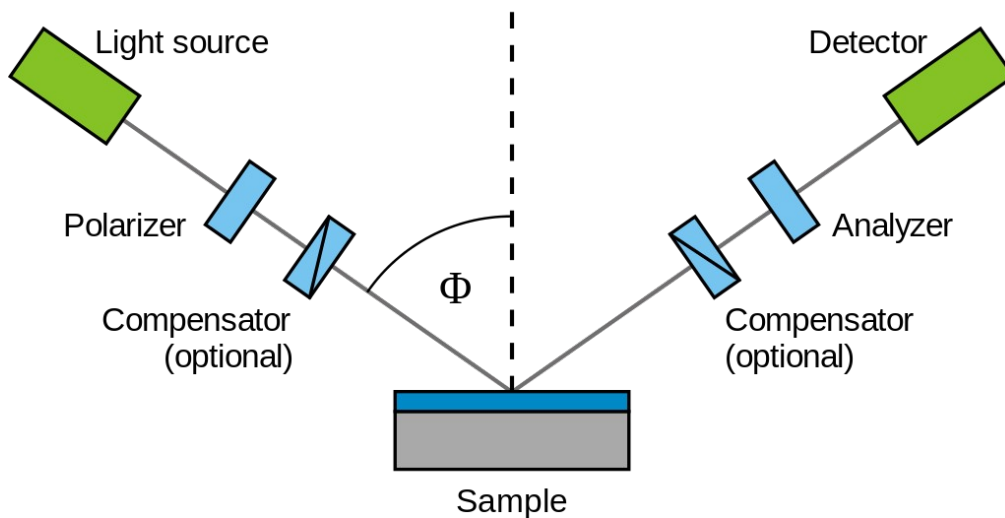


Fig. 7) Esquema representando um elipsômetro [22]

### 3 Métodos de fabricação

Por muitos anos, os pesquisadores vêm buscando novos métodos para aumentar a transmissão de luz em sistemas ópticos, minimizando a absorção e a reflexão não desejadas, assim como superfícies auto-limpantes que possuam uma durável e eficiente auto-limpeza, e com diversas aplicações em vidros, displays, painéis solares e muitos outros. A rugosidade na superfície pode atender simultaneamente à superfícies auto-limpantes e filmes anti-reflexivos. Estes, conforme introduzidos na seção 2.2 podem ser obtidos pela variação de índice gradual e/ou por interferométrica. Nessa seção, serão discutidos diferentes métodos físicos e químicos para a fabricação dos filmes e superfícies.

#### 3.1 Fabricação de superfícies auto-limpantes.

Técnicas para a produção de superfícies auto-limpantes podem ser produzidas em dois passos básicos: 1) fazendo uma superfície rugosa; 2) modificando uma superfície rugosa com um material de baixa energia de superfície(hidrofóbicas) ou de alta energia de superfície(hidrofílicas) [23].

##### 3.1.1 Fabricação de superfícies super-hidrofílicas e super-hidrofóbicas

Superfícies super-hidrofílicas podem induzir a uma “completa molhabilidade” da água sobre a superfície, com outras aplicações além da auto-limpeza, como anti-embaçantes ou foto-catalíticas. [23-27]. De um lado, temos que a rugosidade de uma superfície desempenha um papel-chave no controle da molhabilidade, por outro, a super-hidrofílicidade pode ser alcançada através de reações foto-induzidas na superfície de alguns semicondutores, tais como  $TiO_2$ ,  $ZnO$ ,  $WO_3$  e  $V_2O_5$  [28-30].

Já nas superfícies super-hidrofóbicas, a combinação da rugosidade com a baixa energia de superfície, produz um ângulo de contato com a água superior a  $150^\circ$ . Mais recentemente sua definição, também inclui o baixo ângulo de histerese (inferior a  $10^\circ$ ). Moléculas reativas comumente usadas para diminuir a energia de superfície são as moléculas fluoradas (como Politetrafluoretileno) e silanos.

#### 3.2 Técnicas de fabricação de superfícies

##### 3.2.1 Deposição na fase líquida (*Liquid-phase Deposition*)

LPD é um processo baseado no controle da hidrólise e é um método de baixa temperatura para se obter vários filmes de óxido metálico [31]. Processos LPD usam apenas água como solvente com baixo custo de produção e, devido ao baixo consumo de energia, são considerados “amigos” do meio ambiente. A taxa de deposição e a orientação do cristal podem ser controladas a partir da

escolha apropriada dos parâmetros experimentais, tais como pH, temperatura, características da superfície e assim por diante. Ao utilizar este método, é possível a formação de óxido de metal de forma homogênea em vários tipos de substratos que, simplesmente, são imersos na solução aquosa do reagente.

### 3.2.2 Deposição física a vapor (*Physical vapor deposition*)

Deposição de revestimentos por técnicas de PVD, na qual um material é vaporizado e em seguida condensado sobre um substrato para formar um revestimento fino, tem sido amplamente utilizada em muitos setores industriais, como, por exemplo, em circuitos integrados. Alguns métodos PVD comuns são evaporação térmica, bombardeamento iônico, *sputtering*, vaporização com laser e *e-beam*[32]. Para controlar a porosidade e a rugosidade da superfície, a evaporação pode ser feita com o substrato em diferentes ângulos em relação à fonte de evaporação. Com o controle das condições de deposição da PVD, como pressão, temperatura e taxa de deposição, é possível obter filmes finos com estrutura cristalina, microestrutura e porosidade controladas.

### 3.2.3 *Electrospinning*

Trata-se de é uma técnica simples e versátil para a produção contínua de micro/nanofibras de polímeros[33]. A técnica é realizada com um elevado campo elétrico entre uma seringa contendo uma solução de polímero viscoso e o substrato condutor. Para formar fibras uniformes, o peso molecular do polímero e a concentração da solução devem ser cuidadosamente consideradas e ajustadas.

Quando uma tensão suficientemente elevada é aplicada à gota na ponta da seringa, o líquido torna-se carregado, de modo que a repulsão eletrostática contrabalança a tensão superficial e a gota é esticada; em um momento crítico um fluxo de líquido irrompe a partir da superfície. Se a coesão molecular do líquido for suficientemente elevada, um jato de líquido carregado é formado.

O solvente evapora durante o “vôo”. O modo do fluxo de corrente passa de ohmico para convectiva, de modo que as cargas elétricas se movem para a superfície da fibra. Devido à repulsão eletrostática, o feixe assume o formato de hélice.

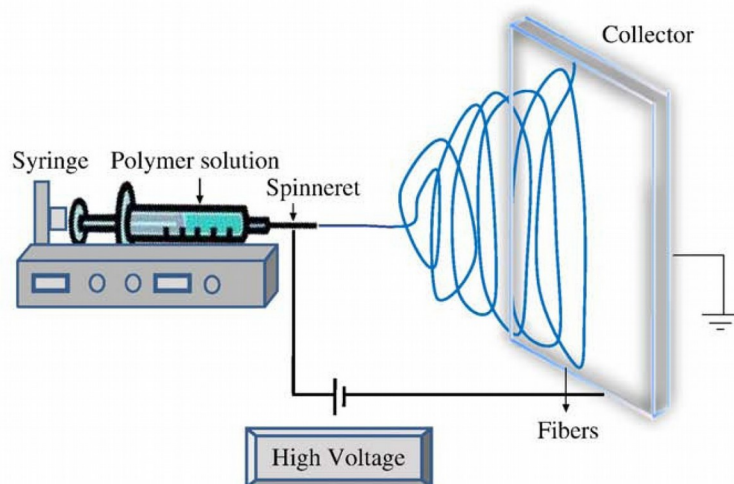


Fig. 8) Representação do processo de electrospinning [34]

### 3.2.4 *Dip coating*

Uma das técnicas mais utilizadas para a produção de filmes finos a partir de precursores líquidos é a técnica de “*dip coating*”, cujo princípio de funcionamento consiste em mergulhar perpendicularmente o substrato dentro da solução contendo o precursor e depois retirá-lo. O processo de inserção e retirada do substrato na solução deve ser realizado com velocidade controlada, constante e sem nenhum tipo de vibração ou interferência externa, de modo a garantir que o filme seja depositado homogeneamente ao longo de toda a superfície. O tempo de permanência do substrato na solução anteriormente à sua retirada também é um fator importante a ser considerado. Isto quer dizer que para se obter um filme de qualidade, além das características do substrato e da solução precursora (solvente, concentração, viscosidade, etc.), é necessária utilização de um equipamento que seja capaz de mergulhar e retirar o substrato de maneira estável, livre de vibrações e com um controle preciso da velocidade.

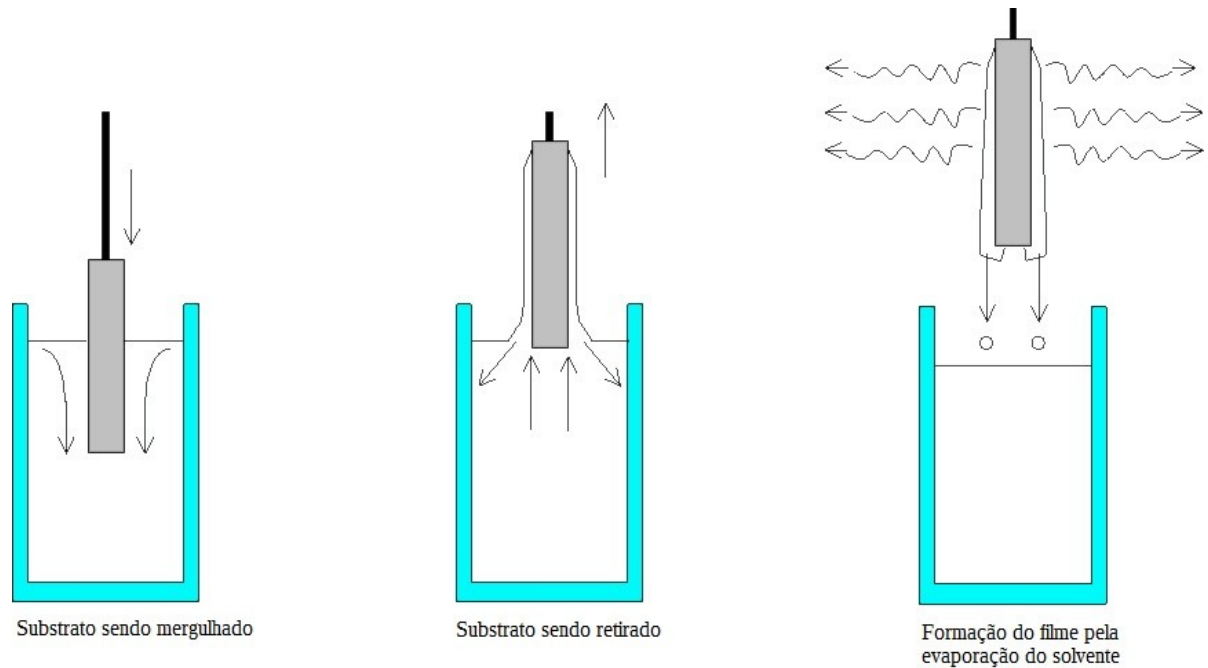


Fig. 9) Etapas do processo de revestimento: Imersão do substrato na solução onde há a formação de uma camada úmida que, quando o substrato é retirado da solução, evapora e dá lugar ao filme. Quanto menor a velocidade mais fino é o filme obtido. [35]

### 3.2.5 *Spin coating*

Esta é uma técnica bastante utilizada na indústria de microeletrônicos, onde é usada para depositar revestimentos uniformes e distribuir uniformemente partículas sobre uma superfície plana. Normalmente, uma pequena quantidade de material de revestimento é aplicada sobre o substrato, que então é colocado para girar em alta velocidade (milhares de rpm), de modo a espalhar o material de revestimento pela força centrífuga.

A rotação continua enquanto o fluido escoar para fora das bordas do substrato, até que a espessura de revestimento desejada seja alcançada. O solvente aplicado normalmente é volátil e, geralmente, evapora durante a rotação. Quanto maior a velocidade angular, mais fina será a película. Além disso a espessura também depende da viscosidade e da concentração do líquido [36].

Recentemente foi relatada a fabricação de revestimentos altamente anti-reflexivos em lentes de Fresnel usando nanopartículas de sílica sólida [37]. A transmitância máxima das lentes de Fresnel com revestimentos chegou a 99,8%, enquanto uma lente de Fresnel usual alcança apenas 94,3%.

### 3.2.6 *Atomic layer deposition (ALD)*

ALD é um método de deposição de filmes finos em que o filme é cultivado em um substrato por

exposição da superfície a diferentes tipos de gases (normalmente chamados de precursores) alternadamente. Os precursores não estão presentes simultaneamente no reator, mas são inseridos com uma série de impulsos que não se sobrepõem. Em cada um destes impulsos as moléculas precursoras reagem com a superfície de maneira auto-limitada, de modo que a reação termina uma vez que todos os locais reativos na superfície foram “consumidos”. Temos, então, que a quantidade máxima de material depositado sobre a superfície após uma única exposição a todos os precursores (chamado de ciclo ALD) é determinada pela natureza da interação dos precursores com a superfície [38]. Ao variar o número de ciclos, é possível crescer camadas uniformes e com alta precisão sobre substratos grandes e complexos.

Embora relativamente lenta, a técnica possui várias vantagens na preparação de filmes, pois I) Pode fazer um revestimento com várias camadas de vários materiais diferentes. II) é possível fazer a deposição em grandes áreas e em superfícies que não sejam planas. III) É fácil controlar a espessura do filme, de modo que basta controlar o número de ciclos de deposição para ajustar a espessura com o comprimento de onda da faixa desejada para atingir o máximo de transmitância.

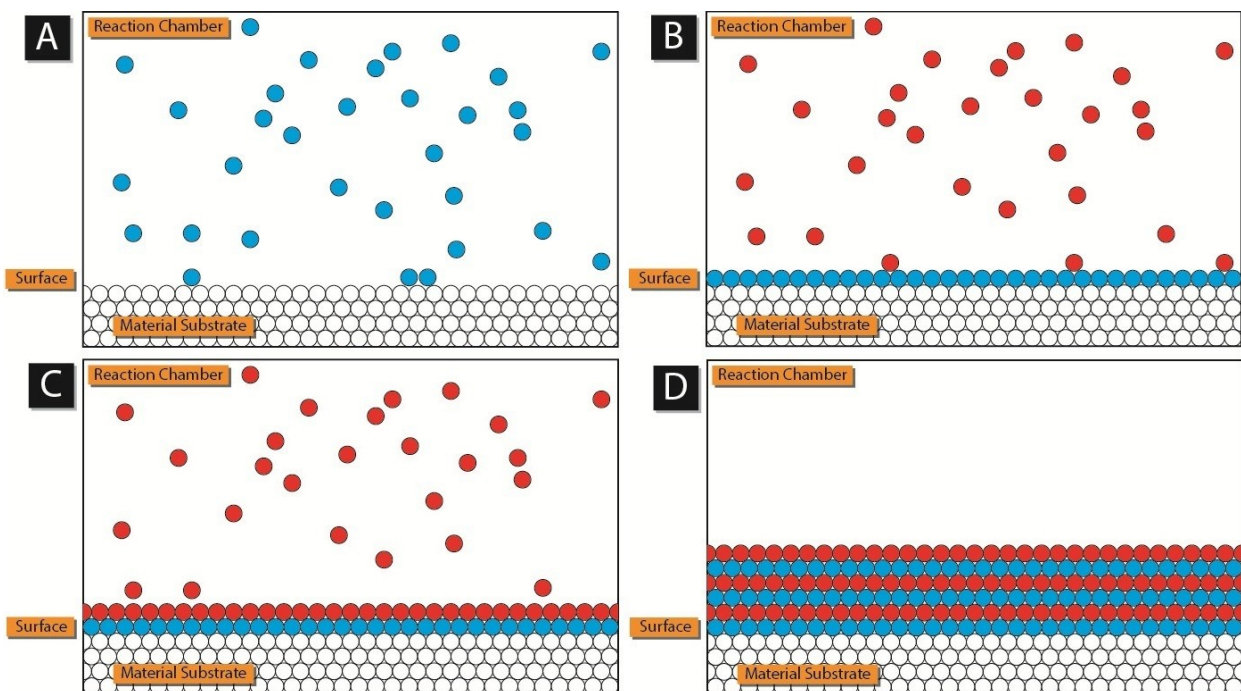


Fig. 10) Esquema básico do processo ALD. No quadro A, o precursor 1 (azul) é adicionado à câmara que contém a superfície do material a ser revestido. Depois do precursor 1 ser absorvido pela superfície, o excesso é removido da câmara. O precursor 2 (vermelho) é então adicionado (quadro B) e reage com o precursor 1 para criar outra camada sobre a superfície (quadro C). O precursor 2 é então removido da câmara e o processo é repetido até que a espessura desejada seja obtida como, por exemplo, no quadro D. [39]

## 4 Progressos atuais

Na última década as superfícies com propriedades de anti-reflexão e de auto-limpeza têm sido estudadas intensivamente, porém revestimentos com capacidade prática de combinar as duas propriedades ainda necessitam de pesquisas vigorosas. Nesta seção serão apresentados alguns dos mais recentes progressos na área.

Vidro e silício são os materiais mais importantes para células solares e outros dispositivos óticos, porém, devido aos elevados índices de refração, mais de 30% da luz incidente é refletida pela superfície do silício, e cerca de 10% da luz é perdida a partir da interface ar/vidro[40]. Além de melhorar a transmitância e a molhabilidade dos substratos, baixo custo e simplificação do método de fabricação também são muito importantes para tornar o método aplicável na indústria. Abaixo serão comentados brevemente alguns recentes trabalhos e seus resultados principais.

-Nanopartículas de sílica hierarquicamente (micro-nano)estruturadas foram preparadas e, através da técnica de *dip coating*, depositada sobre um substrato de vidro. O revestimento de partículas de sílica aumentou a transmitância máxima de 90% para 96%, enquanto reduziu a reflexão de 8% para 2% na região de comprimento de onda que pode ser selecionada do visível ao infravermelho, de acordo com quantos ciclos de deposição forem feitos. Além disso, foi relatada excelente super-hidrofilicidade. O mesmo processo foi feito em substratos de acrílico(polimetil-metacrilato), seguido de um tratamento com plasma de oxigênio. O resultado foi uma superfície altamente transparente e super-hidrofílica.[41,42]

-Revestimentos à base de titânia podem ser facilmente aplicados a substratos transparentes para proporcionar a estas propriedades auto-limpantes. No entanto, esse tipo de revestimento sempre aumenta a reflexão do substrato transparente devido ao grande índice de refração do  $TiO_2$ , de modo que a reflexão pode chegar até 20%. Alguns trabalhos mostraram que filmes de politereftalato de etileno(PET), mimetizando os olhos de mariposas com uma superfície revestida com partículas de  $TiO_2$  exibem uma elevada transmitância na ordem de 95% na faixa de comprimento de onda de 400-800nm. Além disso, apresentavam grande super-hidrofilicidade após serem irradiadas com luz UV.[43,44]

-Superfícies com anti-reflexão não apenas na luz visível, mas também no infravermelho também podem ter uma extensa gama de aplicações. Nesse sentido, foram feitos trabalhos onde primeiramente nanopartículas de sílica foram depositadas em um substrato de vidro via *dip coating*,

depois recoberto com uma camada de aerogel de sílica e, por último, com politetrafluoretileno(PTFE) via PVD. O resultado foi uma superfície super-hidrofóbica com ângulo de contato de  $158 \pm 2^\circ$  com baixa histerese angular ( $5^\circ$ ) de modo a caracterizar a superfície como auto-limpante. Junto a isso, foi alcançada elevada transmitância óptica na região do visível (99%) e do infravermelho (99,9%).[45]

## 4.2 Durabilidade e adesão dos revestimentos

A limitada durabilidade mecânica tem sido considerada um grande obstáculo para que se possa fazer aplicações reais de filmes auto-limpantes e anti-reflexivos. O desgaste mecânico nas superfícies poderia destruir as características de rugosidade em micro e nano-escala. Além disso, a abrasão mecânica poderia remover da superfície do substrato camadas do filme, causando um declínio em suas propriedades.

Como sabemos, superfícies dotadas de propriedades auto-limpantes e anti-reflexão estão largamente presentes na natureza, tais como nos olhos de mariposas, folhas de plantas e asas de insetos, e são capazes de sustentar essas propriedades durante toda sua vida. Essas superfícies, ao invés de contar com um sistema de alta durabilidade e resistência, têm sua capacidade de resistir a danos baseada em uma contínua reparação da superfície como resultado de processos biológicos de crescimento[46]. Temos, por exemplo, as folhas de lótus que mantêm sua super-hidrofobicidade regenerando a camada de cera na superfície após ser danificada[47]. Portanto, imitar essa propriedade de auto-regeneração em superfícies artificiais pode ser uma nova possibilidade na hora de fabricar filmes duráveis. Embora vários tipos de revestimentos com auto-regeneração já tenham sido fabricados [48], obter uma boa função de auto-regeneração sem alterar propriedades de molhabilidade e transmitância continua sendo um grande desafio.



## 5 Algumas aplicações

Superfícies multifuncionais têm atraído muito interesse, pois as funções adicionais podem melhorar o desempenho dos dispositivos ópticos. Revestimentos auto-limpantes e anti-reflexivos podem ser empregados em sistemas ópticos e eletro-ópticos, tais como em janelas e óculos, células solares e módulos fotovoltaicos, e telas de dispositivos eletrônicos, que são mais detalhados a seguir.

### 5.1 Janelas e óculos.

Revestimentos em vidro podem modificar as propriedades da superfície e otimizar sua transmitância óptica e térmica, fator solar e a manutenção de vidros. Na construção de prédios e indústrias, vidros revestidos podem atuar como um filtro para otimizar as interações entre as condições externas (temperatura, iluminação) e condições internas. Vidros que possuam boa transmitância óptica aliada à auto-limpeza são ideais para a cobertura de prédios altos. Vidros anti-reflexivos são ideais para vitrines, museus, caminhos arqueológicos, etc. Um exemplo amplamente conhecido é o vidro Amiran feito pela Schott, que possui uma elevada transmitância de luz na faixa do visível, ilustrado na figura abaixo.



Fig. 11: A esquerda um vidro comum e a direita o vidro Amiran. [49]

### 5.2 Células solares e módulos fotovoltaicos.

As células solares são dispositivos elétricos de estado sólido que convertem a energia da luz do sol diretamente em eletricidade pelo efeito fotovoltaico. O silício cristalino é o material mais tradicional para células solares, porém tanto o silício dopado como o monocristalino possuem altos

índices de refração, de modo que mais de 30% da luz incidente é refletida a partir de sua superfície[50]. A perda por reflexão na superfície afeta negativamente a eficiência de conversão de energia das células solares. Por estas razões foram concebidos vários métodos para reduzir a reflexão da luz sobre a superfície das células solares, tais como adicionando revestimentos com índice de refração intermediário [51], micro-texturização [52] e nanoestruturas de absorção com cristais fotônicos[53]. Vários compostos têm sido utilizados como revestimentos anti-reflexivos no silício de células solares, tais como *ITO, SnO<sub>2</sub>, MgF<sub>2</sub>, ZnS* e *ZnO*[54]. Os revestimentos podem aumentar a eficiência de dispositivos fotovoltaicos à base de silício, reduzindo a energia perdida por reflexão.

O vidro é um dos substratos ópticos mais importantes, embora a perda por reflexo é de aproximadamente 4% a partir de cada interface ar/vidro, o que não é tão ruim quanto a do silício, mas ainda pode diminuir o desempenho de dispositivos ópticos com múltiplos componentes[55]. A utilização de vidro com revestimentos anti-reflexão como cobertura para coletores solares térmicos aumentou a eficiência do sistema. Por exemplo, os cálculos mostram que o ganho de energia anual em uma instalação de aquecimento solar, onde a temperatura do fluido coletor é de 100°C, pode ser aumentada em cerca de 20% com o uso de revestimentos anti-reflexivos[56]. Entretanto, uma desvantagem que limita a utilização desses revestimentos é a constante adesão de camadas de sujeira na superfície do vidro, o que constantemente reduz a transmitância de modo significativo. Estudos demonstraram que módulos foto-voltaicos expostos à poeira e a outros depósitos de sujeiras podem perder entre 32-40% de eficiência nos oito primeiros meses e até 72% em um período de 15 anos[5]. É possível minimizar essas perdas recobrando os painéis solares com filmes super-hidrofóbicos ou super-hidrofílicos de modo a alcançar um efeito auto-limpante.

### 5.3 Telas de dispositivos eletrônicos.

Aparelhos de vídeo convencionais, tais como tubos de raios catódicos (CRT), tela de cristal líquido (LCD) e tela de plasma (PDP) são dispositivos para apresentação de informações de forma visual. Um CRT cria imagens acelerando e desviando um feixe de elétrons para a tela, o LCD usa as propriedades da luz de cristais líquidos e o PDP pequenas células contendo fases ionizadas. Nessas aplicações, perdas por reflexão que afetem a eficiência da energia transmitida devem ser evitadas ao máximo.

A aplicação de revestimentos com propriedade de anti-reflexão é comum nos monitores modernos, pois elimina imagens fantasmas e o brilho causado pela reflexão das superfícies ópticas, aumentando o desempenho do dispositivo. A função de auto-limpeza ainda pode adicionar novos méritos ao aparelho, eliminando a necessidade de limpeza constante.

## 6 Conclusões e perspectivas

Resumidamente, os aspectos teóricos, os recentes desenvolvimentos para fabricação e aplicação de superfícies anti-reflexivas e auto-limpantes foram descritos nesta breve revisão. Estas superfícies têm atraído significativamente a atenção da comunidade científica ao longo da última década por causa das suas propriedades únicas de auto-limpeza e potencial de aplicações práticas que aumentam a transparência.

Apesar de terem sido desenvolvidos diversos métodos de fabricação, a maioria destes estão limitados à pesquisa de laboratório e não são adequados para a produção em escala industrial. Vários desafios ainda permanecem para que sejam possíveis aplicações práticas. Em primeiro lugar, geralmente os revestimentos são suscetíveis ao contato mecânico durante o uso normal, tal como o contato do dedo, desgaste abrasivo, ciclos de lavagem e o impacto de areia[57]. O desgaste mecânico nas superfícies pode destruir a rugosidade microscópica ou até mesmo remover os revestimentos dos substratos, causando uma queda ou a perda completa de suas propriedades ópticas e de molhabilidade. Além disso, a maior parte das técnicas de preparação envolvem passos múltiplos, condições adversas ou reagentes e equipamentos especiais. Muitos desses métodos são caros e só se aplicam a pequenas superfícies planas ou a substratos de materiais específicos[58]. A durabilidade limitada e os altos custos de superfícies revestidas são as duas principais barreiras para as aplicações reais de superfícies com propriedades anti-reflexivas e auto-limpantes.

A maioria dos trabalhos atuais ainda está focada em aumentar a transmissão de luz e a molhabilidade, porém, em um futuro próximo, as seguintes direções de pesquisa podem ser seguidas: (I) Fabricação de recobrimento de superfícies com alta resistência à abrasão e ao desgaste mecânico, combinada a técnicas de baixo custo, se possível com capacidade de auto-regeneração para o uso diário; (II) As questões do ambiente também devem ser levadas em conta, pois além de poeira ou lama, óleo pode cair na superfície e torna-se uma espécie de contaminação. Os contaminantes orgânicos também podem acabar sendo adsorvidos pela superfície e acabar alterando as propriedades ópticas ou de molhabilidade; (III) Novos materiais e técnicas de revestimento, o que iria expandir a gama de aplicações.

Por fim, novas pesquisas e desenvolvimentos ainda são necessários para alcançar um método simples e com um bom custo-benefício para que superfícies anti-reflexivas duráveis, possuindo auto-limpeza o suficiente e estabilidade mecânica, sejam produzidas em larga escala para fazer parte cotidiano das pessoas, com aplicações práticas em várias áreas.

## Referências

- [1] X. Liu, et al., Super-hydrophobic property of nano-sized cupric oxide films. *Surf.Coat. Technol*, 2010.
- [2] A. F. Michels, D.E. Weibel, F. Horowitz, with P.L.G. Jardim. Filmes Superhidrofóbicos. Cap.5 in: *Tópicos em Nanociência e Nanotecnologia* (ISBN 978-85-7025-477-1). vol. 1 POA: Ed. UFRGS 2008 pp. 67-78; 113.
- [3] H. A. Macleod. *Thin-Film Optical Filters*. Macmillan Publishing Company. New York: 1986.
- [4] Nakajima A, Fujishima A, Hashimoto K, Watanabe T. Preparation of transparent superhydrophobic boehmite and silica films by sublimation of aluminum acetylacetonate. *Adv Mater* 1999;11:1365–8.
- [5] L. Yao , J. He. Recent progress in antireflection and self-cleaning technology: From surface engineering to functional surfaces. *Progress in Materials Science* 61 (2014) 94–143L.
- [6] Wenzel RN. Resistance of solid surfaces to wetting by water. *Ind Eng Chem* 1936;28:988–94.
- [7] A. B. D. Cassie, Contact Angles, *Discuss. Faraday Soc.* 3, 11, 1948.
- [8] Johnston E, Bullock S, Uilk J, Gatenholm P, Wynne KJ. Networks from alpha, omega-dihydroxypoly(dimethylsiloxane) and (tridecafluoro-1,1,2,2-tetrahydrooctyl)triethoxysilane: surface microstructures and surface characterization. *Macromolecules* 1999;32:8173–82
- [9] A.F. Michels, D.E. Weibel, P.L.G. Jardim, F. Horowitz. Filmes Superhidrofóbicos
- [10] Liu X, He J. Progress in antifogging technology-from surface engineering to functional surfaces. *Prog Chem* 2010;22:270–6.
- [11] Howarter JA, Youngblood JP. Self-cleaning and next generation anti-fog surfaces and coatings.

Macromol Rapid Commun 2008;29:455–66.

[12] <http://rsif.royalsocietypublishing.org/content/8/59/761>

[13] Bhushan B, Jung YC, Niemietz A, Koch K. Lotus-like biomimetic hierarchical structures developed by the self-assembly of tubular plant waxes. *Langmuir*. 2009 Feb 3;25(3):1659-66. doi: 10.1021/la802491k.

[14] Camargo, Kelly Cristine. Filmes Superhidrofóbicos e Antirrefletores em Largo Espectro. 2012. Tese (Doutorado em física) – Departamento de Física, Universidade Federal do Rio Grande do Sul

[15] P. Baumeister and G. Pincus, Optical Interference Coating, *Scientific American*, 223, 59, December (1970).

[16] P. W. Baumeister, Optical coating technology, SPIE-The International Society for Optical Engineering, Washington, 1<sup>o</sup> Ed., (2004).

[17] W. H. Southwell, Gradient-index antireflection coatings, *Optical Society of America ,Optics Letters*, vol. 8, N<sup>o</sup> 11, November (1983).

[18] <http://www.amolf.nl/nanophotovoltaics>, setembro de 2010.

[19] S.F. Manaco, Homogeneous-Inhomogeneous Thin-Film Combinations, *JOSA*, Vol. 51, Issue 8, pp. 855-858 (1961).

[20] <http://www.whyyouhearwhatyouhear.com/subpages/chapter2.html>

[21] <http://www.lsi.usp.br/~dmi/manuais/Elipsometria.pdf>

[22] <https://en.wikipedia.org/wiki/Ellipsometry>

[23] Sharma P, Hanumantha Rao K. Adhesion of *Paenibacillus polymyxa* on chalcopyrite and pyrite: surface thermodynamics and extended DLVO theory. *Colloids Surf B: Biointerf* 2003;29:21–38.

- [24] Wu Z, Lee D, Rubner MF, Cohen RE. Structural color in porous, superhydrophilic, and self-cleaning SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> Bragg stacks. *Small*. 2007;3:1445–51.
- [25] Lai Y, Tang Y, Gong J, Gong D, Chi L, Lin C, et al. Transparent superhydrophobic/superhydrophilic TiO<sub>2</sub>-based coatings for self-cleaning and anti-fogging. *J Mater Chem* 2012;22:7420–6.
- [26] Ganesh VA, Nair AS, Raut HK, Walsh TM, Ramakrishna S. Photocatalytic superhydrophilic TiO<sub>2</sub> coating on glass by electrospinning. *RSC Adv* 2012;2:2067–72.
- [27] Lai Y, Lin Z, Huang J, Sun L, Chen Z, Lin C. Controllable construction of ZnO/TiO<sub>2</sub> patterning nanostructures by superhydrophilic/superhydrophobic templates. *New J Chem* 2010;34:44–51.
- [28] Lim HS, Kwak D, Lee DY, Lee SG, Cho K. UV-driven reversible switching of a rose-like vanadium oxide film between superhydrophobicity and superhydrophilicity. *J Am Chem Soc* 2007;129:4128–9.
- [29] Miyauchi M, Shibuya M, Zhao ZG, Liu Z. Surface wetting behavior of a WO<sub>3</sub> electrode under light-irradiated or potential-controlled conditions. *J Phys Chem C* 2009;113:10642–6.
- [30] Gao Y, Masuda Y, Koumoto K. Light-excited superhydrophilicity of amorphous TiO<sub>2</sub> thin films deposited in an aqueous peroxotitanate solution. *Langmuir* 2004;20:3188–94.
- [31] Pizem H, Sukenik CN, Sampathkumaran U, McIlwain AK, De Guire MR. Effects of substrate surface functionality on solution-deposited titania films. *Chem Mater* 2002;14:2476–85.
- [32] Rico V, Romero P, Hueso J, Espinós J, González-Elipe A. Wetting angles and photocatalytic activities of illuminated TiO<sub>2</sub> thin films. *Catal Today* 2009;143:347–54.
- [33] Ma M, Hill RM, Lowery JL, Fridrikh SV, Rutledge GC. Electrospun poly (styrene-block-dimethylsiloxane) block copolymer fibers exhibiting superhydrophobicity. *Langmuir* 2005;21:5549–54.

[34] <http://ppl.ippt.gov.pl/18-few-words-about/17-electrospinning>

[35] <http://www.solgel.com/articles/Nov00/mennig.htm>

[36] Scriven, LE (1988). "Physics and applications of dip coating and spin coating". MRS proceedings. 121

[37] Zhou G, He J. Antireflective coatings on fresnel lenses by spin-coating of solid silica nanoparticles. *J Nanosci Nanotechnol* 2013;13:5534–41

[38] Puurunen, Riikka. Surface chemistry of atomic layer deposition: A case study for the trimethylaluminum/water process, *Journal of Applied Physics* 97 , 121301 (2005)

[39] [https://en.wikipedia.org/wiki/Atomic\\_layer\\_deposition](https://en.wikipedia.org/wiki/Atomic_layer_deposition)

[40] Hegedus S. Handbook of photovoltaic science and engineering EAL. Chichester: John Wiley & Sons; 2003.

[41] Du X, He J. Facile fabrication of hollow mesoporous silica nanospheres for superhydrophilic and visible/near-IR antireflection coatings. *Chem—Eur J* 2011;17:8165–74.

[42] Du X, Li X, He J. Facile fabrication of hierarchically structured silica coatings from hierarchically mesoporous silica nanoparticles and their excellent superhydrophilicity and superhydrophobicity. *ACS Appl Mater Int* 2010;2:2365–72.

[43] Nakata KNK, Sakai M, Ochiai T, Murakami T, Takagi K, Fujishima A. Antireflection and self-cleaning properties of a motheye-Like surface coated with TiO<sub>2</sub> Particles. *Langmuir* 2011;27:3275–8.

[44] Zhang XT, Sato O, Taguchi M, Einaga Y, Murakami T, Fujishima A. Self-cleaning particle coating with antireflection properties. *Chem Mater* 2005;17:696–700.

[45] Camargo KC, Michels AF, Rodembusch FS, Horowitz F. Multi-scale structured,

superhydrophobic and wide-angle antireflective coating in the near-infrared region. *Chem Commun* 2012;48:4992–4.

[46] Verho T, Bower C, Andrew P, Franssila S, Ikkala O, Ras RHA. Mechanically durable superhydrophobic surfaces. *Adv Mater* 2011;23:673–8.

[47] Neinhuis C, Koch K, Barthlott W. Movement and regeneration of epicuticular waxes through plant cuticles. *Planta* 2001;213:427–34

[48] Sun JG, Li Y, Li L. Bioinspired self-healing superhydrophobic coatings. *Angew Chem Int Ed* 2010;49:6129–33.

[49] <http://selector.com/au/products/amiran-optical-interference-anti-reflective-glass#img1>

[50] Sun CH, Jiang P, Jiang B. Broadband moth-eye antireflection coatings on silicon. *Appl Phys Lett* 2008;92:061112.

[51] Doshi P, Jellison GE, Rohatgi A. Characterization and optimization of absorbing plasma-enhanced chemical vapor deposited antireflection coatings for silicon photovoltaics. *Appl Opt* 1997;36:7826–37.

[52] Müller J, Rech B, Springer J, Vanecek M. TCO and light trapping in silicon thin film solar cells. *Sol Energy* 2004;77:917–30.

[53] El Daif O, Drouard E, Gomard G, Kaminski A, Fave A, Lemiti M, et al. Absorbing one-dimensional planar photonic crystal for amorphous silicon solar cell. *Opt Exp* 2010;18:A293–9.

[54] Oliveira Jr M, Silva D, Côrtes A, Namani M, Marques F. Diamond like carbon used as antireflective coating on crystalline silicon solar cells. *Diam Relat Mater* 2009;18:1028–30.

[55] Min WL, Jiang B, Jiang P. Bioinspired self-cleaning antireflection coatings. *Adv Mater* 2008;20:3914–8.

[56] Levkin PA, Svec F, Fréchet JMJ. Porous polymer coatings: a versatile approach to



superhydrophobic surfaces. *Adv Funct Mater* 2009;19:1993–8.

[57] Zhu X, Zhang Z, Men X, Yang J, Wang K, Xu X, et al. Robust superhydrophobic surfaces with mechanical durability and easy repairability. *J Mater Chem* 2011;21:15793–7.

[58] Levkin PA, Svec F, Fréchet JMJ. Porous polymer coatings: a versatile approach to superhydrophobic surfaces. *Adv Funct Mater* 2009;19:1993–8.