SÍNTESE E TRATAMENTO TÉRMICO *IN-SITU* DE NANOPARTÍCULAS: OS DEFEITOS E PROPRIEDADES EM NANOESCALA

Dr. João Batista Souza Junior

- Pesquisador Responsável -

LABORATÓRIO NACIONAL DE NANOTECNOLOGIA (LNNano)
CENTRO NACIONAL DE PESQUISA EM ENERGIA E MATERIAIS (CNPEM)

1 INTRODUÇÃO

Sólidos que presentam ao menos uma de suas dimensões na escala nanométrica (~1 nm – 100 nm),[1] possuem propriedades ópticas, elétricas e magnéticas diferenciadas dos materiais macroscópicos (*bulk*). Em especial, nanomateriais semicondutores possuem um elevado interesse tecnológico e acadêmico devido a suas propriedades ajustadas, ou controladas, pelas suas dimensões, distribuição de tamanho, forma, composição, características de superfície, entre outros fatores estruturais. Como exemplo, o confinamento dos portadores de carga, elétrons e buracos, em semicondutores com dimensões inferiores ao raio de Bohr (a_0), levam a propriedades óticas e eletrônicas com potenciais aplicações tecnológicas. Neste contexto, nanomateriais semicondutores esféricos ($diâmetro < a_0$) são denominados pontos quânticos (*quantum dots*, QD), nanofios ($largura < a_0$) de fios quânticos (quantum wires) e nanoplacas ($altura < a_0$) de paredes quânticas (quantum wells). Atualmente, nanomateriais semicondutores podem ser encontrados em diversos dispositivos essenciais para a manutenção do modo de vida atual como sistemas de geração de energia, sensores, displays de LED (*light-emitting diode*) e LCD (*liquid-crystal display*) e componentes eletrônicos como transistores. Deste modo, a síntese de nanomateriais semicondutores com elevado controle de forma, tamanho e composição química levam a sistemas com elevada pureza de emissão de fluorescência (pureza de cor) e propriedades controladas. Entretanto, fatores estruturais tanto do interior (estrutura cristalina, cristalinidade, concentração de defeitos etc.) quanto de superfície (deformação de rede, cristalinidade, tipos de ligantes de superfície e impurezas) dos nanomateriais afetam estas propriedades e, consequentemente, as eficiências dos dispositivos fabricados com nanomateriais.

A obtenção de nanomateriais com um extremo controle das suas características estruturais pode levar a um minucioso controle de suas propriedades e, consequentemente, a aplicações tecnológicas sem precedentes. Nanomateriais possuem efeitos de tamanho (estruturais e fenomenológicos) decorrentes de suas dimensões nanométricas e elevada relação superfície por

volume. Diferentemente de sólidos estendidos (*bulk materials*) que possuem dimensões macroscópicas e suas propriedades são controladas pela sua microestrutura (estrutura cristalina, forma e arranjo topológico de fases e defeitos, defeitos pontuais, deslocamentos, falhas de empilhamento e contornos de grão), nanomateriais possuem pronunciados efeitos de tamanho onde podemos definir este conjunto de propriedades estruturais como "nanoestrutura" (microestrutura em materiais nanométricos). Assim, nanomateriais podem apresentar diferentes fontes de defeitos estruturais como relaxamento de superfície devido ao tamanho (gradiente de deformação compressiva), deformação anisotrópica devido à forma, deformação nos limites de grão devido à geminação e volume não preenchido, deformação de epitaxia em estruturas core/shell, e deformação devido à formação de ligas. O estudo destas propriedades estruturais é, atualmente, de elevada relevância científica e tecnológica uma vez que as propriedades únicas provenientes dos nanomateriais e suas performances são afetadas pela sua nanoestrutura.

Mediante as declarações acima citadas, o problema a ser abordado neste projeto será a obtenção de nanopartículas com elevado controle de morfológico e baixa densidade de defeitos cristalinos (nanocristais) via processos de tratamento térmicos (*thermal annealing*) *in-situ*. Enquanto o estado da arte da síntese de nanomateriais foi no passado a obtenção de nanomateriais com elevado controle de forma e tamanho, atualmente, busca-se a obtenção de nanomateriais com propriedades estruturais avançadas e propriedades óticas e eletrônicas superiores (elevado rendimento quântico de fluorescência para nanomateriais para dispositivos óticos e portabilidade de carga para dispositivos tipo transistores e células solares). Portanto, neste projeto serão pretende-se estudar métodos de síntese que produzem nanomateriais com propriedades óticas e eletrônicas superiores.

2 OBJETIVOS

Estudar novos métodos de tratamento térmico para controle estrutural de nanopartículas semicondutoras via processos *in-situ*.

2.1.1 Metas

a) Sintetizar nanopartículas semicondutoras (QDs) II-VII e III-V e óxidos metálicos de diferentes composições químicas com elevado controle de forma, tamanho e distribuição de tamanhos pelo método de decomposição térmica, injeção a quente dos precursores metálicos ou síntese hidrotérmica.

b) Utilizar diferentes temperaturas de síntese e relações precursor metálico/surfactante para controlar processos de tratamento térmico dos nanomateriais visando obtenção de nanopartículas com baixa densidade de defeitos;
c) Avaliar as propriedades estruturais dos QD por imagens de HRTEM utilizando novos métodos de tratamento de imagens e correlacionar com os dados de refinamento estrutural no espaço real G(r) de resultados de Função de Distribuição de Pares (PDF);

3 METODOLOGIA

A síntese dos nanomateriais será realizada em sistemas fechados em balões de três bocas acoplados em uma linha de Schlenk (gás/vácuo) e a um controlador de temperatura. Diferentes precursores metálicos tipo acetato, actetilacetonato e oleato metálicos (Cd, Zn e Fe) serão utilizados em conjunto com precursores de calcogênios (O, S, Se e Te) para produção dos materiais via decomposição térmica dos precursores metálicos (síntese em elevadas temperaturas) ou via injeção a quente dos precursores metálicos (injeção a quente de ao menos um precursor no meio reacional). Diferentes classes de surfactantes serão exploradas como ácidos carboxílicos, álcoois, ácidos fosfônicos e fosfinas para controle das propriedades de superfície. Utilizando diferentes patamares de nucleações (170 ºC – 300 ºC) e crescimento (200 ºC – 400 ºC) pretende-se otimizar procedimentos de síntese para obtenção de nanomateriais com baixa concentração de defeitos. Estes procedimentos serão aperfeiçoados em temperaturas acima de 300 ºC por tempos de reação entre 1h-24h, porém evitando procedimentos de crescimento de Ostwald que podem levar a perda do controle morfológico (tamanho e distribuição de tamanhos). Diferentes surfactantes modificados como oleatos de sódio, lítio e potássio ou surfatantes inorgânicos também serão explorados para otimizar a química de superfície e a melhoria estrutural da superfície dos nanomateriais. Ao elevar a temperatura de crescimento e/ou *annealing* das nanopartículas pretende-se fornecer energia ao sistema para diminuir a quantidade de defeitos cristalinos nos materiais. A comparação entre métodos de tratamento térmicos *in-situ* e *ex-situ* também serão realizadas buscando primeiramente a manutenção das características morfológicas (tamanho, forma e distribuição de tamanhos) e a diminuição dos defeitos estruturais, ou seja, a obtenção de nanocristais (nanopartículas sem defeitos cristalinos). As diferentes amostras obtidas pelos processos de síntese serão estudadas por técnicas avanças em microscopia eletrônica de transmissão incluindo novos métodos de tratamento de dados de HRTEM (imagens de alta resolução) e Função de Distribuição de Pares por Difração de Elétrons (ePDF) visando a caracterização estrutural precisa dos nanomateriais e sua correlação com as propriedades óticas e eletrônicas.