Síntese de novos materiais à base de Carbono com célula de diamante e *laser heating* para aplicação em células solares

Orientador: Dr. Ulisses Ferreira Kaneko
Centro de Pesquisa em Energia e Materiais (CNPEM)
Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS)

Abril 2021

1 Introdução e Estado da Arte

O Carbono é um elemento que tem a capacidade de formar materiais tão distintos quanto o grafite e o diamante. Enquanto o primeiro é um semicondutor opaco e macio, o segundo é um isolante transparente sendo o material mais resistente da natureza. Além das diferenças físicas macroscópicas, que são bem evidentes, no nível atômico existe uma diferença importante, que é o tipo de ligação química que um átomo de carbono faz com outro átomo de carbono. No grafite observa-se ligações σ e π devido a hibridização sp^2 pura que confere ao grafite uma estrutura ligações química planar. Já no diamante, são observadas apenas ligações σ provenientes de uma hibridização sp^3 pura que se desenvolve em uma estrutura tetraédrica cristalina. Se somarmos a essas duas hibridizações o orbital híbrido sp e possíveis arranjos geométricos, podemos encontrar uma grande quantidade de compostos alotrópicos de Carbono como o carbino, grafeno, nanotubos de carbono, fulerenos, carbono vítreo, carbono preto, e assim por diante. Finalmente, se adicionarmos a essa receita, a pressão e a temperatura, a lista de materiais possíveis torna-se infinita. Por exemplo, sabemos que submetendo o grafite à pressão de 150.000 atm (15 GPa) e à temperatura de 1500 °C ($\sim$ 1773 K) temos a formação do diamante, como mostra a Fig. 1.

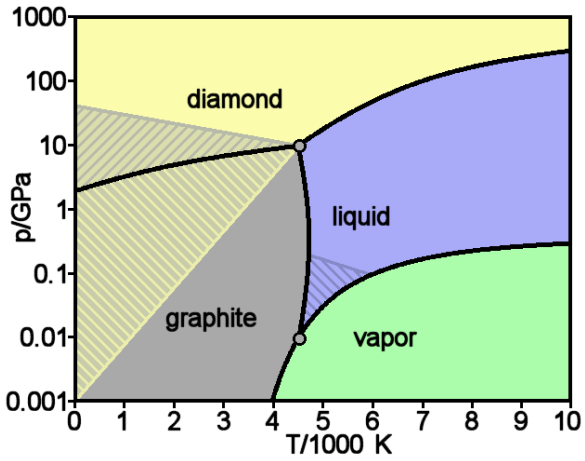

Figura 1: PT phase diagram of Carbon. Adapted from [1].

Apesar de amplamente explorado, o diagrama PT do Carbono é um tanto quanto mais complexo. Partindo de um outro precursor puramente sp^2, como o carbono-vítreo, e aplicando condições termodinâmicas similares, obtém-se um material amorfo puramente sp^3 [6]. Nesse contexto, existe uma janela de possibilidade de investigação de novos materiais de carbono que podem ser sintetizados em altas pressões e temperaturas partindo de um precursor diferente. Uma ideia básica seria poder controlar a quantidade de ligações

com hibridização sp^2 e sp^3 no processo de síntese de modo a se obter um material com propriedades intermediárias entre o grafite e o diamante, ou seja, um bom semicondutor com alta rigidez e gap sintonizável de maneira ótima para a absorção de luz solar. Nota-se que para esse fim seria ideal sintetizar um material com espessura de dimensões entre 1 e 1000 μm que é onde se encontra a faixa das dimensões da penetração solar em dispositivos de células-solares [2]. Nesse caso, é importante que haja uma certa homogeneidade das microestruturas ao longo de todo o material e uma ferramenta capaz de fornecer essa informação.

Existe um conjunto de técnicas capazes de fornecer por exemplo a razão sp^2/sp^3, como a espectroscopia por fotoemissão (XPS), a espectroscopia por perda de energia de elétrons (EELS), a espectroscopia por absorção de raois-x (XAS) e até mesmo a espectroscopia Raman óptica. No entanto, tais técnicas ficam restritas ao poder de penetração da radiação ou feixe de elétrons utilizado que situa-se entre 10 - 100 nm. Supondo que a espessura do material a ser sintetizado seja da ordem de 15 μm tais medidas nos forneceriam informação de menos de 1 % da espessura total, de modo que a microestrutura do *bulk* pode ou não ser igual a medida da superfície, e diferenças entre ambas as zonas podem ocorrer como reportado para compostos de carbono sintetizados por pirólise [4]. Para tentar remover essa ambiguidade pode-se utilizar a espectroscopia Raman de raios-x (XRS), que é uma técnica de espalhamento inelástico de raios-x que utiliza raios-x duros ($\sim$ 10 keV) para sondar as bordas de até 1000 eV, que compreende a borda K do C ($\sim$ 285 eV). Em termos práticos, a seção de choque de XRS é proporcional a seção de choque de EELS e XAS, e o poder de penetração em XRS faz com que o material seja sondado no *bulk* em ambientes de criostatos, fornos, DACs os quais são de difícil implementação nas outras técnicas. Nesse caso, obtém-se uma média das ligações com as hibridizações sp^2 e sp^3 ao longo do material e é essa média que poderia ser controlada no processo de síntese. Contudo, XRS é uma técnica com alta demanda por fótons, de modo que uma síntese assistida por XRS só pode ser realizada em um síncrotron de alto fluxo com feixe de até dezenas de micrometros com um espectrômetro XRS com grande ângulo sólido. Poucas estações experimentais de síncrotrons ao redor do mundo possuem tais configurações sendo uma delas a linha de condições extremas *Extreme condition x-ray Methods of Analysis* (EMA) no Sirius, que será a base para o desenvolvimento desse projeto de iniciação científica (IC). Em linhas gerais, a EMA é uma estação experimental de raio-x que oferecerá aos usuários uma ampla gama de experimentos com raios-x (XRD, XAS, XMCD e XRS) além de espectroscopia Raman no visível associados a condições extremas de pressão, temperatura e campo magnético.

2 Objetivos e Métodos

Esse projeto de IC tem por objetivo a síntese de um novo material volumétrico à base de Carbono em altas pressões e temperatura com controle/caracterização das distâncias inter- e intra-planares, do tamanho de grão, razão entre as ligações sp^2 e sp^3 e tamanho do gap semicondutor com possível aplicação como dispositivos de células-solares.

Partindo de um precursor conhecido como o carbono-vítreo, será utilizada uma célula de bigorna de diamante (*diamond anvil cell*, DAC) para atingir pressões da ordem de 50 GPa. Um conjunto de dois laseres de infravermelho será utilizado para atingir temperaturas da ordem de 2000 K. Uma importante etapa nesse processo é decidir qual será a rota no diagrama-PT a ser seguida para sintonizar as propriedades microestruturais e eletrônicas almejadas.

A caracterização inicial será realizada por difração de raios-x síncrotron (XRD) e espectroscopia Raman visível e a partir da análise dos resultados dessa sondagem, serão obtidas as distâncias inter e intra planares dos átomos de carbono, além do tamanho de grão, bem como uma estimativa da razão sp^2/sp^3 em torno da superfície do material [5, 3]. Finalmente, o material precursor bem como o sintetizado serão analisados através do espectrômetro XRS com sete cristais analisadores e um detector de área [veja, Fig. 2], que é capaz de fornecer diretamente dois importantes parâmetros: a razão média sp^2/sp^3 e o tamanho médio do gap semicondutor, ambos em volume (*bulk*), que deverão ser correlacionados com os parâmetros obtidos por XRD e Raman visível bem como os parâmetros termodinâmicos afim de reajustar a rota de síntese caso necessário.

Além dos resultados esperados, a conclusão desse projeto de iniciação científica tem como possíveis legados: (i) o aprendizado e o desenvolvimento de um método de síntese em altas pressões e temperaturas que pode ser estendido para materiais com outras composições além do Carbono, (ii) a popularização da técnica de XRS como sonda em *bulk* das estruturas química local e eletrônicas de materiais compostos de

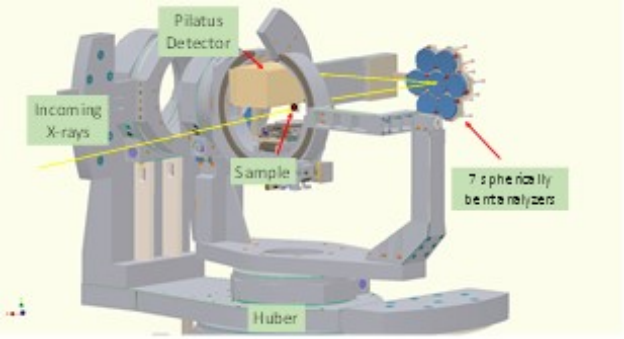

Figura 2: Esquema 3D do espectrômetro XRS com sete cristais analisadores montados no difratômetro de 6 círculos e um detector bidimensional de raios-x.

elementos leves, (iii) a utilização do material sintetizado como protótipo em dispositivos de células-solares.

3 Cronograma

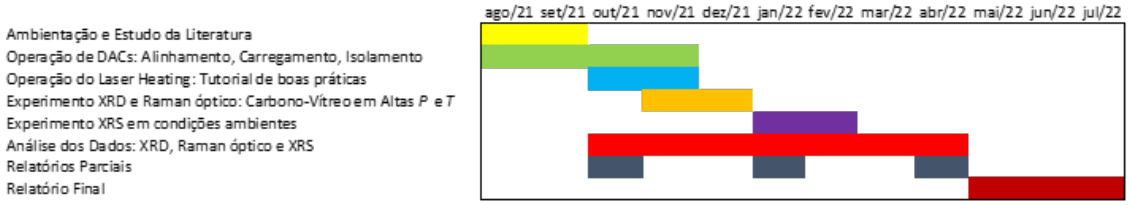

Figura 3: Cronograma tentativo do projeto de iniciação científica.

Referências

[1] FP Bundy, WA Bassett, MS Weathers, RJ Hemley, HU Mao, and AF Goncharov. The pressure-temperature phase and transformation diagram for carbon; updated through 1994. *Carbon*, 34(2):141–153, 1996.

[2] André Luiz Costa de Carvalho. Metodologia para análise, caracterização e simulação de células fotovoltaicas. 2014.

[3] Andrea Carlo Ferrari and John Robertson. Raman spectroscopy of amorphous, nanostructured, diamond–like carbon, and nanodiamond. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 362(1824):2477–2512, 2004.

[4] Luke JR Higgins, Christoph J Sahle, Mahalingam Balasubramanian, and Bhoopesh Mishra. X-ray raman scattering for bulk chemical and structural insight into green carbon. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 22(33):18435–18446, 2020.

[5] Humayun Kabir, Haoyu Zhu, Jeremy May, Kailash Hamal, Yuwei Kan, Thomas Williams, Elena Echeverria, David N McIlroy, David Estrada, Paul H Davis, et al. The sp2-sp3 carbon hybridization content of nanocrystalline graphite from pyrolyzed vegetable oil, comparison of electrochemistry and physical properties with other carbon forms and allotropes. 144:831–840.

[6] Zhidan Zeng, Liuxiang Yang, Qiaoshi Zeng, Hongbo Lou, Hongwei Sheng, Jianguo Wen, Dean J Miller, Yue Meng, Wenge Yang, Wendy L Mao, et al. Synthesis of quenchable amorphous diamond. *Nature communications*, 8(1):1–7, 2017.