

## **Bolsa de Pós-doutorado com Bolsa Fapesp**

**Área de conhecimento:** Física

**Título do projeto:** Propriedades magnéticas em estruturas nanoconfinadas: nanopartículas metálicas e isolantes dopadas com terras-raras produzidas por Laser Ablation e síntese química

**Área de atuação:** Física da Matéria Condensada

**Quantidade de vagas:** 1

**Início:** 01/10/2019

**Pesquisador principal:** Carlos Rettori

**Unidade/Instituição:** IFGW/Unicamp

**Data limite para inscrições:** 25/08/2019

**Publicado em:** 24/07/2019

**Localização:** Rua Sérgio Buarque de Holanda, 777, Campinas

**E-mail para inscrições:** rettori@ifi.unicamp.br

### **Resumo**

Este projeto é conduzido pelo Grupo de Propriedades Ópticas e Magnéticas dos Sólidos (GPOMS) lotado no Instituto de Física Gleb Watahin da Universidade de Campinas (IFGW-Unicamp). Parte do Projeto Temático #2017/10581-1 (pesquisador principal: Pascoal G. Pagliuso), seu objetivo é fabricar nanomaterias e nanoestruturas mediante métodos de sínteses química (do tipo bottom-up e métodos físicos de *Laser Ablation* (top-down). As nanopartículas (NP) e nanoestruturas serão estudadas por meio de técnicas de espectroscopia óptica, de micro-ondas, de rádio frequências e magnetometria, entre outras. O bolsista trabalhará na fabricação e caracterização de NPs de metais nobres e intermetálicos (Au, Ag, Cu, Pt, etc.), e de NPs isolantes do tipo  $\text{NaY}_{1-x}\text{M}_x\text{F}_4$  dopadas com terras-raras  $4f^n$  (M: Gd, Er, Yb, Dy, Eu, etc.).

### **Introdução e Justificativa**

Os efeitos do campo cristalino na estrutura eletrônica das terras-raras confinadas em materiais nanométricos são desconhecidos quase por completo, razão pela qual o estudo e a caracterização magnética das terras-raras diluídas nas nanopartículas, utilizando técnicas como EPR e Susceptibilidade Magnética, é um desafio totalmente inédito, tanto no âmbito nacional como internacional. Para tanto, esta proposta incorpora uma nova linha de pesquisa na fabricação de nanomaterias e nanoestruturas mediante métodos de sínteses

química (do tipo bottom-up)<sup>[1,2]</sup>, assim como métodos físicos de ablação por laser (top-down)<sup>[3]</sup> que serão estudadas por meio de técnicas de espectroscopia óptica, de micro-ondas, de radio frequências e magnetometria, entre outras.

Upconversion (UC) é um dos fenômenos ópticos cujo estudo tem crescido enormemente durante os últimos anos devido às suas potenciais aplicações. Nos materiais que apresentam UC, a absorção sucessiva de dois ou mais fótons de baixa energia da luz incidente estimulam a emissão de fótons de maior energia. Por exemplo, a luz infravermelha pode estimular a emissão da luz dentro do espectro visível. A maior eficiência do fenômeno observada até o momento é obtida em fluoretos  $ABF_4$  (A:  $Na^{+1}$ ,  $Li^{+1}$ ,  $K^{+1}$ , etc., B:  $Y^{+3}$ ,  $Gd^{+3}$ ,  $La^{+3}$ , etc.), na fase hexagonal  $P6m/3$  dopados com terras-raras do tipo  $4f^n$  [4] Esta propriedade UC levada às NPs devidamente preparadas é, na atualidade, estudada com muito interesse devido, entre outras coisas, às suas aplicações no campo de células solares com o fim de aproveitar as componentes infravermelhas do espectro solar que não são absorvidas pelos semicondutores utilizados na fabricação da células fotovoltaicas<sup>[5]</sup>. Tem sido reportado recentemente que a eficiência das células solares poderia ser incrementada de 30% até 44% mediante a incorporação de materiais de UC<sup>[6]</sup>. Procura-se, neste caso, recobrimentos com uma alta eficiência de UC com espectros de absorção e emissão que complementem adequadamente as absorções da células fotovoltaicas tradicionais.

## Objetivos

Um primeiro objetivo é a preparação de NPs isolantes do tipo  $NaY_{1-x}M_xF_4$  dopadas com terras-raras  $4f^n$  (M = Nd, Gd, Dy, Er, Yb, Tm) as quais serão abordadas mediante síntese química por decomposição térmica em presença de modificadores superficiais para o controle do processo do nucleação e crescimento.

Na sequência, o comportamento magnético de terras-raras diluídas em nanomateriais metálicos e intermetálicos será abordado mediante a aquisição de um novo equipamento para a fabricação do nanopartículas. Trata-se da técnica de ablação por laser (*Laser Ablation*, LA). Neste caso, a metodologia a implementar será a preparação de ligas metálicas dopadas na forma de amostras massivas mediante o uso de um Forno de Arco Voltaico a partir dos metais puros na proporção adequada. As amostras assim obtidas serão utilizadas para as medições das propriedades magnéticas dos dopantes em materiais massivos e também servirão como *alvo* para o processo LA. Mediante LA procuraremos obter o mesmo material porém na forma de NPs com tamanhos controlados e, num segundo momento, poder comparar sistematicamente as propriedades magnéticas dos materiais *bulk* e nanoparticulado.

## **Plano de Trabalho/Cronograma**

1º semestre: Iniciação do bolsista na literatura relevante na pesquisa. Preparação de NPs metálicas não-dopadas por LA e caracterização da morfologia resultante. Análises da influência dos parâmetros do processo LA nas características das NPs. Otimização do processo de LA.

2º semestre: Formação de ligas metálicas de Au dopadas com Er<sup>3+</sup> pelo método de Forno de Arco Voltaico. Utilização das ligas preparadas para a formação de NPs pelo processo LA. Caracterização da composição, tamanhos, estrutura e morfologia das NPs.

3º semestre: Caracterização magnética das NPs dopadas com Er<sup>3+</sup> e dos materiais massivos pelas técnicas de magnetometria SQUID e ressonância de spin eletrônico (ESR). Apresentação dos principais resultados obtidos em conferência internacional e publicação dos mesmos em revistas internacionais com revisão de pares.

4º semestre: Análises dos resultados obtidos e discussão dos mecanismos físicos que podem ter lugar nos sistemas nanoconfinados. Publicação de resultados. Redação do relatório científico das atividades realizadas.

## **Materiais e Métodos**

As NPs serão obtidas a partir de ligas metálicas produzidas por Forno de Arco Voltaico e por LA. A caracterização dos tamanhos, morfologia e composição será dada por Dynamic Light Scattering (DLS), microscopia eletrônica de transmissão (TEM) e de varredura (SEM) no LNNano-CNPEM, e microscopia de força atômica (AFM). A composição das amostras será estudada por Fluorescência de Raios-X por Reflexão Total (TXRF). Os subprodutos das sínteses químicas de NPs e a funcionalização serão estudados por espectroscopia infravermelha (FTIR). A estrutura cristalina será feita por difração de Raios-X (DRX). As propriedades magnéticas de NPs serão analisadas por técnicas de magnetometria SQUID e ressonância de spin eletrônico (ESR).

## **Análise dos resultados**

A principal metodologia para a análise dos resultados será a comparação das propriedades magnéticas das ligas na forma massiva e na forma de NPs. As características estruturais serão analisadas por DRX e sometidas a refinamentos do tipo Rietveld para a determinação dos parâmetros de rede. A polidispersão de tamanhos de NPs será tida em conta assim como a composição efetiva das mesmas.

## **Sobre a bolsa**

A vaga está aberta a brasileiros e estrangeiros. O selecionado receberá Bolsa de Pós-Doutorado da FAPESP no valor de R\$ 7.373,10 mensais e Reserva Técnica equivalente a 15% do valor anual da bolsa para atender a despesas imprevistas e diretamente relacionadas à atividade de pesquisa.

## Referências

- [<sup>1</sup>] J.M. Vargas, W. Iwamoto, L.M. Holanda Jr, S.B. Oseroff, P.G. Pagliuso, and C. Rettori. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* 11, 2126-2131 (2011).  
G. G. Lesseux, W. Iwamoto, A. F. García-Flores, R. R. Urbano, and C. Rettori. *Journal of Applied Physics*, 115, 17E128 (2014). <http://dx.doi.org/10.1063/1.4867126>.
- [<sup>2</sup>] A. F. García-Flores, J. S. Matias, D. J. Garcia, E. D. Martínez, P. S. Cornaglia, G. G. Lesseux, R. A. Ribeiro, R. R. Urbano, and C. Rettori. *Physical Review B*, 96, 165430 (2017) <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.96.165430>.
- [<sup>3</sup>] Vincenzo Amendola and Moreno Meneghetti. *Physical Chemistry Chemical Physics*, (2013) 15, 3027. <http://dx.doi.org/10.1039/c2cp42895d>.
- [<sup>4</sup>] J. F. Suyver, J. Grimm, M. K. van Veen, D. Biner, K.W. Krämer, and H. U. Güdel, *J. Lumin.* 117, 1 (2006).; X. Ye, J. E. Collins, Y. Kang, J. Chen, D. T. N. Chen, A. G. Yodh, and C. B. Murray, *Proceedings of the National Academy of Sciences*, USA 107, 22430 (2010).
- [<sup>5</sup>] Y. Shang, S. Hao, C. Yang and G. Chen, *Nanomaterials*, 2015, 5, 1782–1809; X. Huang, S. Han, W. Huang and X. Liu, *Chemical Society Reviews*, 2013, 42, 173–201; A. C. Atre and J. A. Dionne, *Journal of Applied Physics*, 2011, 110, 034505.
- [<sup>6</sup>] B. Zhou, B. Shi, D. Jin and X. Liu, *Nature Nanotechnology*, 2015, 10, 924–936.

Link no site Fapesp: <http://fapesp.br/oportunidades/3037/>