

PRODUÇÃO DE NANOPARTÍCULAS PELO TRATAMENTO TÉRMICO DE FILMES FINOS DE DIFERENTES METAIS

PRODUCTION OF NANOPARTICLES BY THERMAL TREATMENT OF THIN FILMS IN DIFFERENT METALS

Data de entrega dos originais à redação em: 30/09/2015
e recebido para diagramação em: 08/09/2016

Gabrielle Yumi Higashijima ¹ Natália Marcomini Perez ²
Rafael Munhoz ³ Riama Coelho Gouveia ⁴
Adenilson José Chiquito ⁵

Nanopartículas são estruturas fundamentais da nanotecnologia, uma área de conhecimento que tem recebido grande destaque na pesquisa científica atual. As nanopartículas podem ser aplicadas com diferentes finalidades, incluindo a arte, a medicina e a eletrônica. Por características físicas e químicas que surgem nas dimensões nanométricas, nanopartículas metálicas podem ser utilizadas como catalisadores na síntese de nanofios. Desta forma, este trabalho tem como objetivo investigar a produção de nanopartículas através do tratamento térmico de filmes finos de prata, cobre, níquel e índio, caracterizando suas dimensões e a distribuição nos substratos de crescimento. Os dados experimentais mostram que o tratamento térmico em pressão reduzida é um método eficaz para a geração de nanopartículas de prata, cobre e níquel, em dimensões que vão de 10nm a 150nm, com alta densidade e uniformemente distribuídas no substrato. Portanto, os resultados indicam que a prata, o cobre e o níquel, mais especificamente suas nanopartículas, são boas opções para o processo de síntese de nanoestruturas semicondutoras.

Palavras-chave: Nanotecnologia. Nanopartículas Metálicas. Tratamento Térmico.

Nanoparticles are fundamental structures of nanotechnology, a knowledge area that has currently received great attention of scientific research. The nanoparticles could be applied with several purposes, including art, medicine and electronics. For physical and chemical characteristics that arise in nanometric dimensions, metallic nanoparticles could be used as catalysts in the synthesis of nanowires. Thus, this paper aims to investigate the production of nanoparticles by thermal treatment of thin films of silver, copper, nickel and indium, characterizing their dimensions and distribution in the growth substrates. The experimental data show that the thermal treatment at low pressure is efficient for the production of silver, copper and nickel nanoparticles, in dimensions that range from 10nm to 150nm, with high density and even distribution in the substrate. Therefore, the results indicate that silver, copper and nickel, more specifically their nanoparticles, are good options for semiconductor nanostructure synthesis.

Keywords: Nanotechnology. Metallic Nanoparticles. Thermal Treatment.

1 INTRODUÇÃO

A nanociência e a nanotecnologia, que recebem grande destaque nas pesquisas científicas atuais (LAMBERTI, 2008), são áreas do conhecimento que trabalham com materiais e sistemas cujas estruturas e componentes apresentam novas propriedades físicas, químicas e biológicas devido ao seu reduzido tamanho (LAMBERTI, 2008; CAO, 2004). Os componentes básicos da nanociência e da nanotecnologia, chamados estruturas de baixa dimensionalidade, são nanofilmes (2D), nanofios (1D) e nanopartículas (0D), caracterizados por possuírem uma, duas ou três dimensões de ordem nanométrica, respectivamente (LAMBERTI, 2008).

Desde muito tempo nanopartículas são utilizadas em aplicações tecnológicas. Por exemplo, nanopartículas de ouro foram utilizadas pelos Chineses há mais de mil anos na fabricação de porcelanas e possuem aplicações médicas de longa data no tratamento de artrite e diagnóstico de doenças (CAO, 2004). As pesquisas atuais buscam ampliar a capacidade de produzir e manipular

estas nanoestruturas, permitindo melhores e mais variadas aplicações.

Uma recente descoberta sobre as propriedades das nanopartículas está relacionada à sua capacidade de servir como catalisador em processos químicos e físicos (LAMBERTI, 2008). Nanopartículas de diversos metais estão sendo usadas, por exemplo, para a síntese de nanofios semicondutores (KANG et al., 2008; YU et al., 2006; THOMBARE et al., 2013; BISWAS et al., 2012).

Atualmente, com o desenvolvimento da pesquisa sobre nanomateriais, a produção de nanopartículas é realizada através de diferentes processos (CAO, 2004). Um método bastante simples e eficiente para a geração de nanopartículas metálicas é o tratamento térmico de filmes finos do metal desejado. O tratamento térmico consiste em aquecer e resfriar o metal de forma controlada, com atmosfera também controlada. Durante o processo a microestrutura do material é alterada (CAHN; HAASEN, 1996), com conseqüente alteração de características químicas e físicas, como a reorganização

1 - Licenciatura em Química - Instituto Federal de Educação Ciência e Tecnologia de São Paulo, Câmpus Sertãozinho.

2 - Licenciatura em Química - Instituto Federal de Educação Ciência e Tecnologia de São Paulo, Câmpus Sertãozinho.

3 - Bacharelado em Física - Universidade Federal de São Carlos.

4 - Instituto Federal de Educação Ciência e Tecnologia de São Paulo, Câmpus Sertãozinho.

5 - Universidade Federal de São Carlos.

dos átomos da estrutura cristalina e alteração na forma e dimensões.

Este artigo tem como objetivo analisar a produção de nanopartículas de quatro diferentes materiais – prata, cobre, níquel e índio – pelo processo de tratamento térmico de filmes finos dos respectivos metais. Além da discussão sobre o processo de síntese o artigo apresenta um estudo sobre as dimensões das nanopartículas geradas, bem como sua distribuição sobre os substratos.

2 MÉTODOS EXPERIMENTAIS

Como uma primeira etapa para a geração das nanopartículas foi realizada a evaporação de um filme fino (espessura de 2 nm) do metal em teste sobre substratos de silício (Silicon Sense, tipo n) ou Si/SiO₂ (camada de óxido de silício de 500nm de espessura) previamente limpos (solução de HF em água, 1:20, 3min). Estes substratos foram escolhidos tendo em vista a possibilidade de utilização das nanopartículas produzidas como catalisadores em futura síntese de nanofios semicondutores.

Para a formação dos filmes finos de prata, cobre e índio foi utilizado o mecanismo de evaporação térmica resistiva (evaporadora Edwards Brasil), no qual cadinhos de tungstênio com uma pequena quantidade de metal no estado sólido, em ambiente de alto vácuo (<10⁻⁵ mbar), foram percorridos por corrente elétrica e aqueceram por efeito joule, fazendo evaporar o metal (OHRING, 1991). Já para o filme fino de níquel foi utilizada a evaporação por feixe de elétrons (evaporadora Edwards FL 400 AUTO 306). Neste processo elétrons são emitidos a partir de filamentos aquecidos e formam um feixe; o feixe é acelerado por um potencial de 4 a 20kV; a direção do feixe é controlada por campos magnéticos aplicados; ao atingir o metal no estado sólido, que se encontra em um cadinho de molibdênio, o feixe de elétrons transfere energia ao metal, que evapora (OHRING, 1991), como ilustrado na Figura 1.

Passando ao tratamento térmico dos substratos com os filmes finos metálicos para a geração das nanopartículas, todos os testes foram realizados em um forno mufla (Magnu's até 1200°C adaptado para forno tubular). O tratamento térmico em atmosfera ambiente consistiu na inserção dos substratos contendo o metal dentro de um cadinho de alumina, posicionando-o no centro do forno. Após o forno ter atingido a temperatura desejada o processo de tratamento ocorreu por trinta minutos; logo

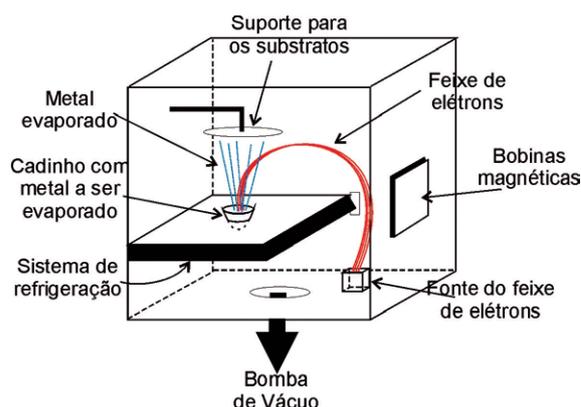


Figura 1 – Diagrama esquemático do sistema de evaporação por feixe de elétrons

depois o forno foi desligado e resfriado lentamente até a temperatura ambiente, quando as amostras puderam ser retiradas. Para o tratamento térmico em pressão reduzida (<10⁻² torr), os substratos também foram posicionados no centro do forno em cadinho de alumina e passaram por duas etapas preparatórias: primeiramente ligou-se a bomba de vácuo (Continental, B-72 de vácuo final 5 Pa) por trinta minutos com o objetivo de retirar possíveis impurezas, gotículas de água e oxigênio; em seguida, ligou-se o forno e elevou-se a temperatura à 120°C por trinta minutos, ainda com a bomba ligada, para remover impurezas restantes. O próximo passo foi elevar o forno à temperatura desejada, mantendo a bomba de vácuo ligada, manter na temperatura de tratamento por 30min e em seguida desligar o forno e resfriar lentamente até a temperatura ambiente.

Tendo em vista o ponto de fusão dos metais selecionados para a pesquisa, Ag (~961°C), Cu (~1085°C), Ni (~1445°C) e In (~150°C), e levando em consideração a grande relação superfície/volume nas nanoestruturas, que afeta o processo de fusão, foram escolhidas como temperaturas de teste 500°C, 600°C, 700°C e 800°C para os metais prata, cobre e níquel e as temperaturas de 70°C, 100°C, 200°C e 300°C para o índio.

As análises qualitativas e quantitativas das nanopartículas foram realizadas a partir de imagens obtidas em diferentes microscópios. Uma análise preliminar, qualitativa, foi efetuada em dois diferentes microscópios ópticos (Quimis, Q708-4K e Zeiss, Axio Imager Z2). A ampliação máxima desses instrumentos

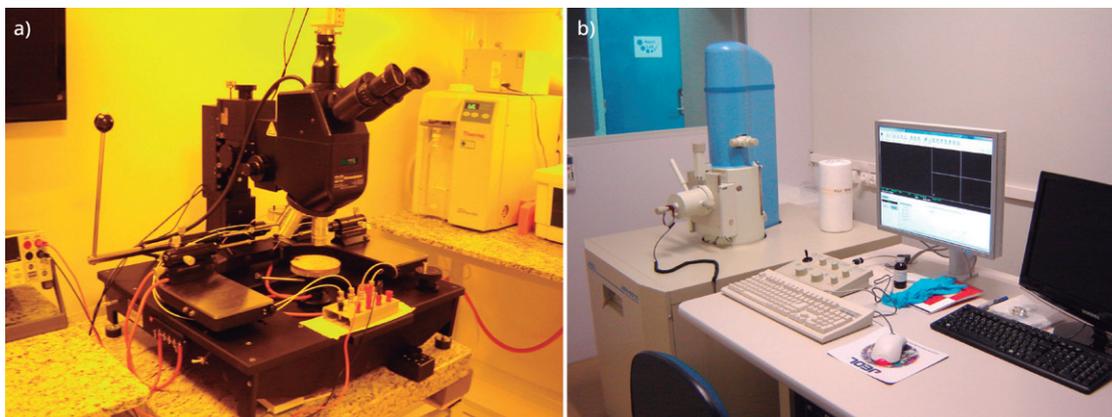


Figura 2 – Fotos dos microscópios utilizados para análise das nanopartículas: a) microscópio óptico; b) microscópio eletrônico de varredura
Fonte: < <http://www.nanolab.ufscar.br/infra.htm> >.

(aproximadamente 2.000x) permite observar se existem ou não nanopartículas e sua distribuição no substrato, mas não possibilita um estudo quantitativo das mesmas. Assim, os substratos onde foram observadas nanopartículas com dimensões e quantidade satisfatórias foram então analisados em microscópios eletrônicos de varredura (SEM, JEOLJSM 6510 e FEG-SEM, Zeiss Supra 35). As medidas dos raios para estudo estatístico das dimensões foi realizada em pelo menos 50 nanopartículas de cada amostra, a partir das imagens obtidas nos microscópios eletrônicos com ampliações de 25.000x a 50.000x.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

O tratamento térmico dos filmes finos produziu nanopartículas para três dos metais em teste –prata, cobre e níquel – de forma que apenas o metal índio não apresentou os resultados esperados. Para facilitar a compreensão dos dados obtidos para cada metal, as discussões serão realizadas em itens independentes.

3.1 Prata

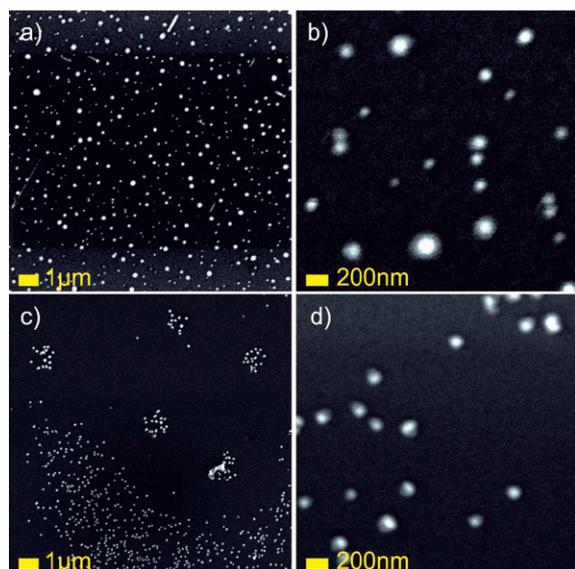


Figura 3 – Imagens por microscopia eletrônica de varredura das nanopartículas de prata produzidas por tratamento térmico a 800°C: a e b) em atmosfera de baixa pressão ($<10^{-2}$ torr); c e d) em atmosfera ambiente

A prata foi o primeiro metal testado, com a realização de tratamentos térmicos em baixa pressão nas diferentes temperaturas. Apenas na temperatura de 800°C foram encontradas nanopartículas em dimensões e distribuição adequadas, conforme apresentado nas Figuras 1a e 1b. Pela imagem percebe-se uma distribuição uniforme, com alta densidade de nanopartículas, o que se repete em todo o substrato. Os diâmetros das nanopartículas variaram de 40nm a 150nm.

Para este metal também foi realizado tratamento térmico em atmosfera ambiente e as nanopartículas encontradas são mostradas nas figuras 1c e 1d. Verifica-se que, apesar das dimensões das nanopartículas formadas possuírem a mesma ordem de grandeza e até maior uniformidade de diâmetros, a distribuição sobre o substrato não é mais uniforme. Devido à baixa quantidade de material sobre o substrato não foi possível estudar a composição das nanopartículas geradas nos dois casos, mas é esperado que em atmosfera ambiente o óxido de prata se apresente em maior quantidade.

3.2 Cobre

Contrapondo o resultado obtido com a prata, os tratamentos térmicos dos filmes finos de cobre produziram nanopartículas em todas as temperaturas de teste, de 500°C a 800°C, como pode ser observado nas imagens da Figura 2. Nota-se por estas imagens que as nanopartículas estão uniformemente distribuídas no substrato e que, em todos os casos, apresentam-se em grande quantidade.

As imagens por microscopia eletrônica de varredura também permitem perceber uma pequena redução da densidade de nanopartículas à temperatura de 800°C, que pode ser provocada pela evaporação de uma parcela do metal. Outro fato relevante é a coalescência de nanopartículas, que começa a ocorrer de forma significativa à 700°C e se intensifica à 800°C, como se observa na imagem inserida junto às nanopartículas geradas à 800°C na Figura 2. Este fato pode ser explicado pela maior mobilidade dos átomos de cobre com o aumento da temperatura.

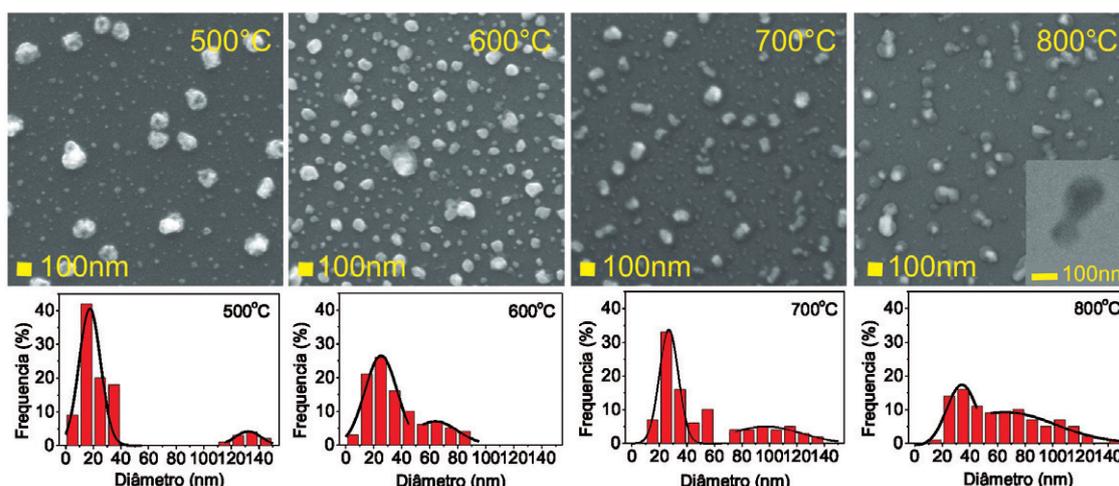


Figura 4 – Imagens por microscopia eletrônica de varredura das nanopartículas de cobre produzidas por tratamento térmico nas temperaturas de 500°C, 600°C, 700°C e 800°C em atmosfera de baixa pressão ($<10^{-2}$ torr) e gráficos das distribuições de diâmetro das nanopartículas nas diferentes temperaturas; a imagem inserida junto com as nanopartículas produzidas a 800°C destaca a coalescência de duas nanoestruturas

Uma vez que todas as temperaturas de teste produziram nanopartículas, passou-se a uma análise estatística dos diâmetros. Os gráficos gerados por estas análises encontram-se na parte inferior da Figura 2. À temperatura de 500°C percebem-se dois grupos bem distintos de nanopartículas: a grande maioria com diâmetros em torno de 20nm e uma pequena quantidade distribuída entre 110nm e 150nm. Com o aumento da temperatura percebe-se uma tendência de uniformização da distribuição, de forma que à 800°C os valores de diâmetros medidos (entre 20nm e 120nm) possuem aproximadamente o mesmo número de nanopartículas.

3.3 Níquel

Ainda que os tratamentos térmicos à pressão reduzida nos substratos de silício contendo 20 Å de Níquel tenham sido realizados à 500, 600, 700 e 800 °C, apenas à 800 °C as nanopartículas apresentaram-se em uma dimensão de possível visualização. O que pode ter influenciado este resultado é o fato do ponto de fusão do níquel ser de aproximadamente 1455°C, dificultando a formação de partículas que apresentem tamanhos significativos em temperaturas menores. As imagens obtidas a essa temperatura podem ser vistas na Figura 3.

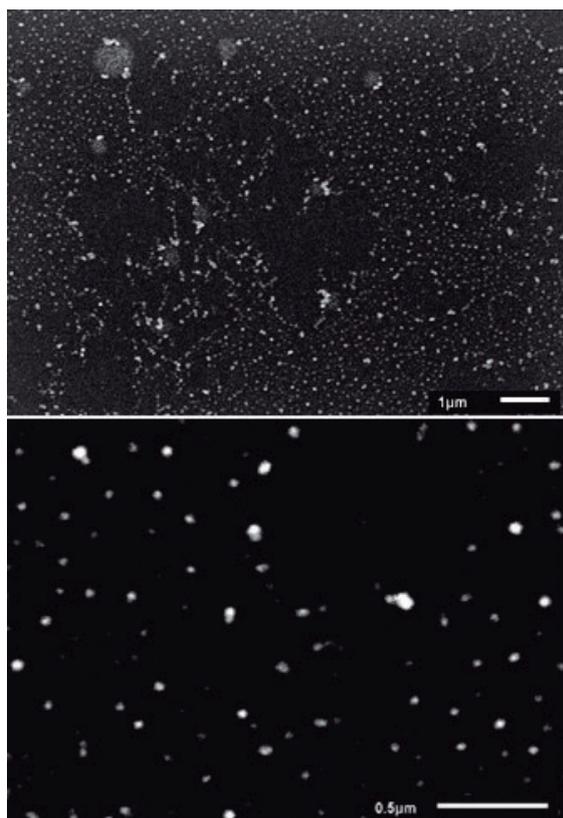


Figura 5 - Imagem por Microscopia Eletrônica de Varredura das nanopartículas de níquel produzidas por tratamento térmico à 800°C em atmosfera de baixa pressão ($<10^{-2}$ torr)

Embora a distribuição apresente algumas falhas, pode ser considerada razoavelmente uniforme e com alta densidade em todo o substrato. Os diâmetros das nanopartículas variaram em torno de 40 nm, sendo significativamente menores do que os encontrados para os outros metais.

3.3 Índio

A próxima etapa do trabalho foi a realização de tratamentos térmicos à pressão reduzida de substratos de silício contendo 20 Å de índio à 70°C, 100°C, 200°C e 300°C. Imagens da superfície dos substratos feitas por microscopia óptica podem ser vistas na Figura 4.

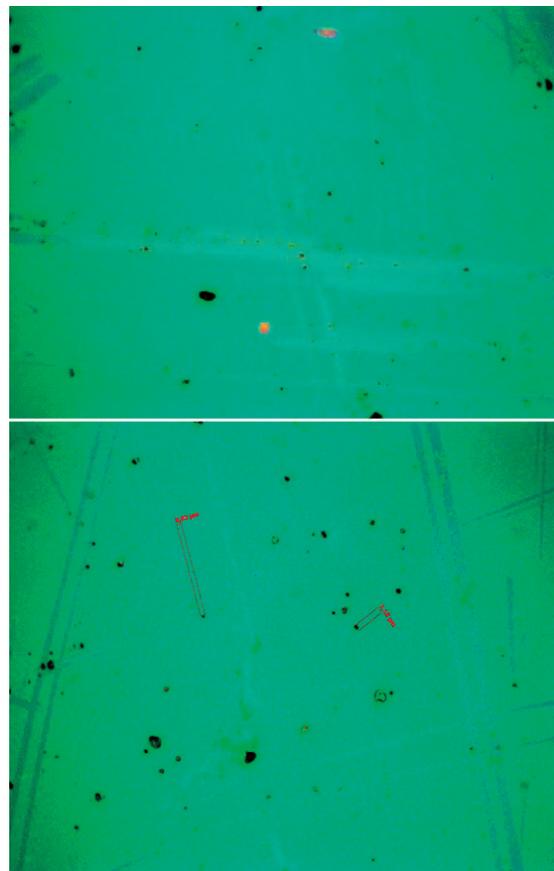


Figura 6 - Imagens por microscopia óptica das superfícies de substratos de silício com 20 Å de índio após tratamento térmico à 100°C em pressão reduzida ($<10^{-2}$ torr)

Apesar do surgimento de algumas micropartículas, com diâmetros da ordem de 1µm, notou-se que não houve a formação de um conjunto de nanoestruturas catalisadoras homogêneas em nenhuma das temperaturas estudadas. O que pode ter influenciado este resultado é o fato do ponto de fusão do índio ser de aproximadamente 150°C, muito menor se comparado com o dos outros metais de teste.

4 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Este artigo investigou a produção de nanopartículas metálicas através do tratamento térmico de filmes finos de prata, cobre, níquel e índio em substratos de silício e silício recoberto com óxido de silício. Os resultados obtidos, em termos das dimensões e distribuições das nanopartículas foram satisfatórios para os metais prata, cobre e níquel; apenas para o metal índio, provavelmente por seu reduzido ponto de fusão, o processo de tratamento térmico não foi adequado para geração de nanopartículas. As nanopartículas de prata, cobre e níquel que foram produzidas podem ser futuramente utilizadas como catalisadores na síntese de nanofios

semicondutores, ou em outras aplicações. No caso do metal índio, é possível investigar o tratamento térmico de filmes finos de ligas de índio com outros metais, verificando se produzem as nanopartículas desejadas, ou estudar a aplicação de outras técnicas de geração de nanoestruturas.

REFERÊNCIAS

BISWAS, Subhajit et al. Inherent Control of Growth, Morphology, and Defect Formation in Germanium Nanowires. **Nano Letters**, v. 12, p. 5654, 2012.

CAHN, Robert W.; HAASEN, Peter. **Physical Metallurgy**: volume 2. 4. ed. Oxford: Elsevier, 1996.

CAO, Guozhong. **Nanostructures and Nanomaterials**: synthesis, properties and applications. London: Imperial College Press, 2004.

KANG, K. et al. Low-Temperature Deterministic Growth of Ge Nanowires Using Cu Solid Catalysts. **Advanced Materials**, v. 20, p. 4684, 2008.

LAMBERTI, Carlo. **Characterization of Semiconductor Heterostructures and Nanostructures**. Oxford: Elsevier, 2008.

OHRING, M. **The Materials Science of Thin Films**. San Diego: Academic Press, 1991.

THOMBARE, Shruti V.; MARSHALL, Ann F.; MCINTYRE, Paul C. Kinetics of germanium nanowire growth by the vapor-solid-solid mechanism with a Ni-based Catalyst. **APL Materials**, v.1, 061101, 2013.

YU, B. et al. One-dimensional Germanium Nanowires for Future Electronics. **Journal of Cluster Science**, v. 17, n. 4, p. 579, 2006.