

ANEXO I

Programa de Capacitação Institucional – PCI

PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM LUZ SÍNCROTRON, BIOCIÊNCIAS, NANOTECNOLOGIA E BIOETANOL

CENTRO NACIONAL DE PESQUISA EM ENERGIA E MATERIAIS - CNPEM

Projeto 1: “Desenvolvimento e Implementação de Métodos Avançados para a Caracterização Elétrica de Nanomateriais Emergentes”.

1. Contextualização e Justificativa

O Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano), e em especial sua Divisão de Dispositivos coordenada pelo responsável dessa proposta, possui infraestrutura singular no que tange à fabricação de dispositivos e sua caracterização elétrica. Possuímos *probe stations* criogênicas e com controle de atmosfera, analisadores de parâmetros semicondutores Keihley, sistemas de caracterização por efeito Hall, um PPMS Dynacool, entre outros (**Figura 1**). Entretanto, as técnicas e métodos de caracterização elétrica que permitam interrogar as propriedades dos materiais, em particular de nanomateriais emergentes, são pouco desenvolvidos em relação a todo o potencial oferecido. Uma vez que os laboratórios de caracterização elétrica do LNNano são uma infraestrutura aberta a usuários externos, é fundamental desenvolver essas competências também para promover um melhor atendimento.



Figura 1: Exemplos da instrumentação e capacidades instaladas da Divisão de Dispositivos do LNNano para caracterização elétrica de materiais e dispositivos. a) Estação experimental contendo probe station criogênica (300-77K) e analisador de parâmetros semicondutores Keithley 4200a, probe station com controle de atmosfera, e c) PPMS Dynacool®.

2. Objetivo Geral e Específico

O objetivo geral dessa proposta é ampliar as competências técnicas dos laboratórios abertos multiusuário em caracterização elétrica de materiais e dispositivos do LNNano/CNPEM. Seu objetivo específico é desenvolver um arcabouço de métodos de caracterização elétrica e aplicá-los no estudo de nanomateriais emergentes (ex. materiais 2D processados na fase líquida). As metodologias desenvolvidas serão registradas na forma de memorandos técnicos do CNPEM e eventualmente em artigos didáticos.



CNPEM

Centro Nacional de Pesquisa
em Energia e Materiais

3. Metodologia

A partir de filmes finos de nanomateriais emergentes (materiais 2D exfoliados em fase líquida como semicondutores e dielétricos bidimensionais), estabeleceremos contatos elétricos por técnicas de microfabricação e empregaremos técnicas de caracterização elétricas diversas. Em relação às metodologias a serem desenvolvidas e implementadas no laboratório, algumas dessas incluem: i) medidas de magnetorresistência, ii) corrente estimulada termicamente, iii) espectroscopia de impedância elétrica, iv) curvas de Mott-Schottky, v) efeito Hall, e vi) *deep level transient spectroscopy*, etc.

4. Bibliografia

- [1] Carey, T. et al. Electronic properties and circuit applications of networks of electrochemically exfoliated 2D nanosheets. *Nat Commun* 16, 9038 (2025).
- [2] Gabbett, C. et al. Understanding how junction resistances impact the conduction mechanism in nano-networks. *Nat Commun* 15, 4517 (2024).
- [3] Ippolito, S. et al. Covalently interconnected transition metal dichalcogenide networks via defect engineering for high-performance electronic devices. *Nat Nanotechnol* 16, 592–598 (2021).
- [4] Negishi, R., Akabori, M., Ito, T., Watanabe, Y. & Kobayashi, Y. Band-like transport in highly crystalline graphene films from defective graphene oxides. *Sci Rep* 6, 28936 (2016).

Projeto 2: “Moléculas de F16CoPc sobre Filmes Ultrafinos de Ni em Cu(111) e Cu(110)”.

1. Introdução

Interfaces entre moléculas magnéticas e superfícies metálicas são plataformas ideais para investigar fenômenos de spin em escala nanométrica e para o entendimento fundamental de acoplamentos molécula–metal. Moléculas orgânicas da classe das ftalocianinas são particularmente atrativas por possuírem geometria planar e por acomodares variados centros metálicos magnéticos, cuja ocupação eletrônica e polarização podem ser moduladas pelo substrato suporte.

A molécula hexadecafluoro ftalocianina de cobalto (F16CoPc) combina estabilidade térmica, orbitais bem definidos e momento magnético (Co^{2+} , $S = 1/2$). A interação dessa molécula com superfícies também magnéticas, permite estudar hibridização, transferência de carga e acoplamento magnético. Estudos mostram que F16CoPc pode ter seus níveis eletrônicos e estado de carga controlados por efeitos do substrato e do ambiente local [1, 2].

Filmes magnéticos ultrafinos de Ni epitaxialmente crescidos sobre substratos metálicos aparecem como uma estratégia para manipular propriedades de acoplamento desses sistemas. O uso de substratos monocristalinos de Cu com simetrias superficiais distintas – rede hexagonal compacta para face (111) versus rede retangular para (110) – permite comparar como as orientações influenciam sítios de adsorção, presença de defeitos na rede e conformação molecular, auto-organização e, por consequência, hibridização e transferência de carga na interface [3, 4].

Técnicas como microscopia de varredura por tunelamento (STM) e espectroscopia (STS) permitem acessar densidade local de estados (LDOS) e são amplamente utilizadas em estudos de interações molécula-substrato. Quando as moléculas são adsorvidas sobre filmes ultrafinos de Ni crescidos em Cu(111)/Cu(110), a estrutura local e a espessura do filme metálico influenciam também a polarização magnética, o que pode ser investigado por dicroísmo magnético circular de raios X (XMCD). Com a correlação entre XMCD, que fornece uma sonda elemento-específica de magnetismo, incluindo quantificação de momentos orbital e de spin, e o arranjo revelado por STM, é possível relacionar anisotropia estrutural e resposta magnética [5,6].

2. Objetivo Geral

Neste projeto, propõe-se investigar a adsorção de F16CoPc sobre filmes ultrafinos de Ni crescidos epitaxialmente por Molecular Beam Epitaxy (MBE) em Cu(111) e Cu(100).

A estratégia experimental central é utilizar medidas de STM para observar monocamadas auto-organizadas, conformação e orientação das moléculas, defeitos na rede e assinaturas eletrônicas locais dependentes do substrato Ni/Cu(111) ou Ni/Cu(110), explorando dependências com a espessura do filme de Ni.

3. Objetivos Específicos

- Crescer filmes ultrafinos de Ni (1–10 ML) via MBE sobre Cu(111) e Cu(110);
- Depositar F16CoPc por evaporação em Ni/Cu(111) e Ni/Cu(110);
- Caracterizar submonocamadas de moléculas via STM/STS;
- Medir XMCD nas bordas L do Co molecular e do Ni do substrato metálico – condicionada à aprovação de projeto para linha de luz (Sabiá – LNLS).

4. Metodologia

As amostras serão preparadas em câmaras de UHV. Ciclos de sputtering e annealing serão realizados nos substratos de Cu(111) e Cu(110) anteriormente à deposição de Ni.

Crescimento de Filmes Ultrafinos de Ni. Camadas de Ni (1–10 ML) serão crescidas em Cu(111) e Cu(110), resultando em filmes epitaxiais e homogêneos. Superfícies isotrópicas – Ni/Cu(111) – e anisotrópicas – Ni/Cu(110) – permitirão estudar direção preferencial de adsorção e correlações com XMCD.

Deposição de F16CoPc sobre Ni/Cu(111) e Ni/Cu(110). Evaporação das moléculas utilizando célula de Knudsen. O controle a nível de submonocamada será realizado com o auxílio de Microbalança de Crystal de Quartz (QCM).

Medidas de STM. Imagens de STM (RT-STM Specs Aarhus) permitirão analisar orientação, periodicidade e sítios de adsorção. Com STS será possível mapear orbitais moleculares (LUMO/HOMO).

Medidas de XMCD. Análises elemento-específica através de medidas das bordas L do Co (~780–800 eV) e do Ni (~852–870 eV) permitirão extrair momentos orbital e de spin.

5. Referências

- [1] Adv. Mater. Interfaces 2020, 7, 2000080
- [2] J. Phys. Chem. C 2021, 125, 8803–8814
- [3] J. Phys. Chem. C 2007, 111, 2675–2678
- [4] J. Chem. Phys. 138, 081101 (2013)
- [5] ACS Appl. Nano Mater. 2020, 3, 1516–1525
- [6] Journal of Magnetism and Magnetic Materials 584 (2023) 171050

Projeto 3: “Produção de filtros UV flexíveis biodegradáveis baseados em filmes multicamadas de PLA/Lignina para aplicação em sistemas foto-eletroquímicos”.

1. Introdução

Polímeros termoplásticos biodegradáveis, como o poliácido lático (PLA), destaca-se pela sua biodegradabilidade, flexibilidade e processabilidade comparáveis à polímeros convencionais como polipropileno (PP) e poliestireno (PS), o que o torna um excelente candidato para aplicações em impressão 3D e produção de filmes multicamadas. Contudo sua vasta aplicação ainda é limitada, uma vez que por ser um poliéster, pode sofrer degradação pela incidência de radiação ultravioleta (UV), limitando assim sua aplicação em sistemas que demandem incidência constante de luz visível e UV. Todavia a adição de agentes de provenientes da biomassa como lignina^[1,2] têm se mostrado estratégias eficientes no controle da fotodegradação, e que podem ainda incorporar propriedades ativas como barreira UV,^[2-4] a incorporação de altos teores de lignina pode alterar consideravelmente a transparência desses filmes, o que limita sua aplicação em sistemas de reações foto-eletroquímicas. Uma das alternativas para isso está na construção de sistemas multicamadas ainda pouco investigadas, especialmente com relação ao processo de produção por termoprensagem.

2. Objetivos

Objetiva-se aqui a avaliação das propriedades de barreira UV de filmes compósitos de PLA incorporados com lignina previamente produzidos para aplicação como substratos flexíveis para sistemas foto-eletroquímicos.

3. Objetivos Específicos

- 1) Produzir, por termoprensagem, substratos flexíveis a partir de filmes de PLA e lignina/PLA e correlacionar as propriedades mecânicas e térmicas aos diferentes teores de lignina (0,5-30 % m/m) e números de camadas (Figura 1);
- 2) Construir dispositivos eletroquímicos e correlacionar as propriedades de barreira a UV a diferentes teores de lignina com medidas eletroquímicas utilizando fibras ultralargas pirolisadas.



CNPEM

Centro Nacional de Pesquisa
em Energia e Materiais

4. Experimental

Os filmes multicamadas de Lignina/PLA previamente serão obtidos por prensagem a quente (180°C por 5min) de acordo com o método adaptado de Francisco *et al.*^[5] Os filmes de Lig/PLA já foram previamente produzidos por extrusão^[4,6] em uma mini-extrusora dupla-rosca co-rotante interpenetrante (modelo DR.16:40.AX, AX Plásticos, Brasil). A morfologia dos filmes de Lignina/PLA, bem como dos dispositivos produzidos serão avaliadas por microscopias eletrônica de varredura (MEV) de modo a se explorar a compatibilidade entre camadas. Propriedades óticas (transparência e UV-shielding) serão investigadas por espectroscopia UV-vis (200-700nm).^[7] Tais caracterizações serão correlacionadas aos parâmetros experimentais do sistema como teor de lignina e número de camadas na matriz polimérica. Fibras ultralongas previamente pirolisadas à $1000\ ^{\circ}\text{C}$ serão transferidas para o substrato eaderidas via tratamento térmico. Medidas eletroquímicas usando ferrocianeto de potássio serão conduzidas em célula eletroquímica com capacidade para três eletrodos.^[8]



Figura 1: resumo esquemático da produção dos compósitos Lignina/PLA

5. Referências

- [1] W. Li, J. Huang, W. Liu, X. Qiu, H. Lou, L. Zheng, *J. Appl. Polym. Sci.* **2022**, DOI 10.1002/app.52476.
- [2] L. Botta, V. Titone, R. Teresi, M. C. Scarlata, G. Lo Re, F. P. La Mantia, F. Lopresti, *Int. J. Biol. Macromol.* **2022**, 217, 161.
- [3] W. Li, J. Huang, W. Liu, X. Qiu, H. Lou, L. Zheng, *J. Appl. Polym. Sci.* **2022**, 139, DOI 10.1002/app.52476.
- [4] Q. Xing, D. Ruch, P. Dubois, L. Wu, W.-J. Wang, *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2017**, 5, 10342.
- [5] A. B. F. D. P. Francisco, M. V. Lorevice, P. I. C. Claro, R. F. Gouveia, *Ind. Crops Prod.* **2022**, 177, 114459.
- [6] W. Li, J. Huang, W. Liu, X. Qiu, H. Lou, L. Zheng, *J. Appl. Polym. Sci.* **2022**, 139, DOI 10.1002/app.52476.
- [7] M. V. Lorevice, C. G. Otoni, M. R. de Moura, L. H. C. Mattoso, *Food Hydrocoll.* **2016**, 52, 732.
- [8] L. Y. Shiroma, M. Santhiago, A. L. Gobbi, L. T. Kubota, *Anal. Chim. Acta* **2012**, 725, 44.