

# SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E ESTUDO DE NANOCRISTAIS SEMICONDUTORES DE TELURETO DE BISMUTO ( $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ) DOPADOS COM CROMO.

**Cristiano Maksuel Gomes de Araújo<sup>1</sup>(PG), Ricardo Souza da Silva<sup>2</sup>(PQ), Lara Rossana Rastrello<sup>3</sup>(PG).**

<sup>1,2,3</sup>Universidade Federal do Triângulo Mineiro.

**Ciências Exatas e da Terra.**

## Resumo

*A síntese e caracterização de nanocristais constitui o alicerce para o entendimento e conhecimentos que permitem manipulações dos objetos em escalas atômicas, levando a avanços na área da nanotecnologia para produção de materiais com propriedades únicas. Recentemente foi relatado a supercondutividade superficial no material topológico  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ . Os isolantes topológicos são materiais que apresentam em seu interior um gap proibido de energia, enquanto que suas superfícies são metálicas e, prometem inovações que vão desde redes de transmissão elétrica sem perdas, até computadores que não dissipam calor. Portanto, é relevante estudar materiais que possam revolucionar o campo tecnológico permitindo o desenvolvimento de novos materiais.*

*O  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  é um material semicondutor do grupo V-VI da tabela periódica, de estrutura cristalina romboédrica e apresenta o gap óptico de 0,21 eV. O objetivo geral desse trabalho foi sintetizar e estudar nanocristais semicondutores de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  dopados com íons magnéticos de Cr sintetizados pelo método de fusão em matrizes vítreas. Nanocristais de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  dopados com diferentes concentrações de Cr foram crescidos na matriz SNAB com composição nominal  $40\text{SiO}_2.30\text{Na}_2\text{CO}_3.1\text{Al}_2\text{O}_3.29\text{B}_2\text{O}_3$  mol% pelo método de fusão. A composição química foi fundida em um cadinho de alumina em forno à temperatura de  $1200^\circ\text{C}$  por 30 min. Após a fusão da composição química, o melt resultante foi entornado sobre uma chapa de alumínio à temperatura ambiente, tornando-se um vidro. O tratamento térmico a  $500^\circ\text{C}$  foi efetuado para permitir a difusão dos íons de  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  e  $\text{Te}^{2-}$ , formando os nanocristais de  $\text{Bi}_{2-x}\text{Cr}_x\text{Te}_3$ . Após algumas tentativas obteve-se uma atmosfera suficientemente redutora que favoreceu a disponibilidade dos íons  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  e  $\text{Te}^{2-}$  na matriz vítrea SNAB. Portanto, com o desenvolvimento desta nova atmosfera, foram crescidos nanocristais de  $\text{Bi}_{2-x}\text{Cr}_x\text{Te}_3$  na matriz com a composição química  $40\text{SiO}_2.30\text{Na}_2\text{CO}_3.1\text{Al}_2\text{O}_3.29\text{B}_2\text{O}_3$  mol%, os quais foram caracterizados por MET, DR-X e DTA.*

**Palavras-chave:** nanocristais, telureto de bismuto, isolante topológico.

## Introdução

Geralmente, para uma melhor compreensão dos materiais estudava-se as estruturas grandes e complexas. Com o advento dos microscópios de ponta de prova, que permitem a observação dos átomos e das moléculas individuais, tornou-se possível manipular e mover átomos e moléculas formando novas estruturas. Essa habilidade de manipulação dos átomos e moléculas proporcionou oportunidades para o desenvolvimento de propriedades mecânicas, elétricas, magnéticas e de

outras naturezas constituindo assim o campo da nanotecnologia. O prefixo “nano” indica que as dimensões dessas estruturas são da ordem de  $10^{-9}$ m.

A nanociência e a nanotecnologia tem seu marco de origem em 1959 durante uma palestra com Richard Feynman, no encontro anual da American Physical Society. Esse brilhante físico trouxe uma reflexão futurística sobre materiais super miniaturizados propondo ainda a possibilidade de se manipular átomos e moléculas individualmente.

Com a invenção do microscópio eletrônico de varredura, em 1981, e, a partir dessa centelha de ideias inseridas por Feynman, um novo campo de estudos tem atraído diversos cientistas, principalmente, pelas diferentes propriedades que o material adquire nessa escala e a vasta aplicabilidade de novos materiais que poderão ser desenvolvidos a partir desses conhecimentos.

Nas últimas décadas, houve um notório avanço nas pesquisas dos nanoestruturados onde diversas publicações comprovam que as propriedades ópticas, eletrônicas e magnéticas dos materiais em escala nanométrica são diferentes das observadas no material bulk, em razão do aumento da área superficial em relação ao volume.

A síntese e caracterização de nanocristais constitui o alicerce para o entendimento e conhecimentos que permitem manipulações dos objetos em escalas atômicas, levando a avanços na área da nanotecnologia para produção de materiais com propriedades únicas.

Recentemente foi relatado a supercondutividade superficial no material topológico  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ . Os isolantes topológicos são materiais que apresentam em seu interior um gap proibido de energia, enquanto que suas superfícies são metálicas e, prometem inovações que vão desde redes de transmissão elétrica sem perdas, até computadores que não dissipam calor.

Portanto, é relevante que estudar materiais que possam revolucionar o campo tecnológico permitindo o desenvolvimento de novos materiais, pode trazer inovações que possibilite uma melhor qualidade de vida para as pessoas gerando um baixo impacto ambiental e ainda, atender as expectativas da sociedade que a cada dia se encanta e apoia os estudos, descobertas e aplicações no campo da ciência e tecnologia.

O  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  é um material semiconductor do grupo V-VI da tabela periódica, de estrutura cristalina romboédrica e apresenta o gap óptico de 0,21 eV. Esses materiais apresentam possíveis aplicações tecnológicas na termelétrica nanoestruturada, isoladores topológicos, laser, spintrônica, etc. O objetivo geral desse trabalho foi sintetizar e estudar nanocristais semicondutores de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  dopados com íons magnéticos de Cr sintetizados pelo método de fusão em matrizes vítreas. Dentre os objetivos específicos estão as técnicas analíticas utilizadas na caracterização e estudo desse isolante topológico bem como verificar os efeitos provocados na dopagem com íons cromo. Para o estudo do nanocristal foram utilizadas as técnicas de Difração de Raios-x, Microscopia Eletrônica de Transmissão e DTA.

## Material e Métodos

Para formarmos os nanocristais, inicialmente sintetizamos a matriz vítrea SNAB ( $40\text{SiO}_2.30\text{Na}_2\text{CO}_3.1\text{Al}_2\text{O}_3.29\text{B}_2\text{O}_3$  mol%). Os compostos na forma de pó foram adequadamente pesados seguindo uma rigorosa estequiometria, sendo misturados e homogeneizados. Em seguida, foi realizada a fusão em cadinhos de alumina a  $1200^\circ\text{C}$  por 30 minutos em forno de alta temperatura. Após a fusão da matriz, o melt foi despejado sobre uma chapa metálica de alumínio à temperatura ambiente, onde obteve-se placas de vidro com espessura em torno de 2mm. Na produção da matriz vítrea SNAB a massa de cada composto foi obtido por cálculos estequiométricos e pesados em

balança analítica com 3 casas decimais para garantir uma melhor precisão nas medidas. Os reagentes apresentam elevado grau de pureza (acima de 99%) e são da marca sigma-aldrich.

| SNAB: 40SiO <sub>2</sub> .30Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> .1Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .29B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (mol%) |      |                     |                  |       |                                     |
|--|------|---------------------|------------------|-------|-------------------------------------|
| Fórmula Química  | Mol% | Massa molar (g/mol) | Massa parcial(g) | Fator | FatorxMassa parcial=massa total (g) |
| SiO <sub>2</sub>   | 40   | 60,08               | 24,032           | 5     | 120,160                             |
| Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>  | 30   | 105,99              | 31,797           | 5     | 158,985                             |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>   | 1    | 101,96              | 1,019            | 5     | 5,095                               |
| B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | 29   | 69,62               | 20,189           | 5     | 100,945                             |
| TOTAL  |      |                     | 77,037           | 5     | 385,185                             |

**Tabela 1-** Massas calculadas e utilizadas na composição da matriz vítrea SNAB.

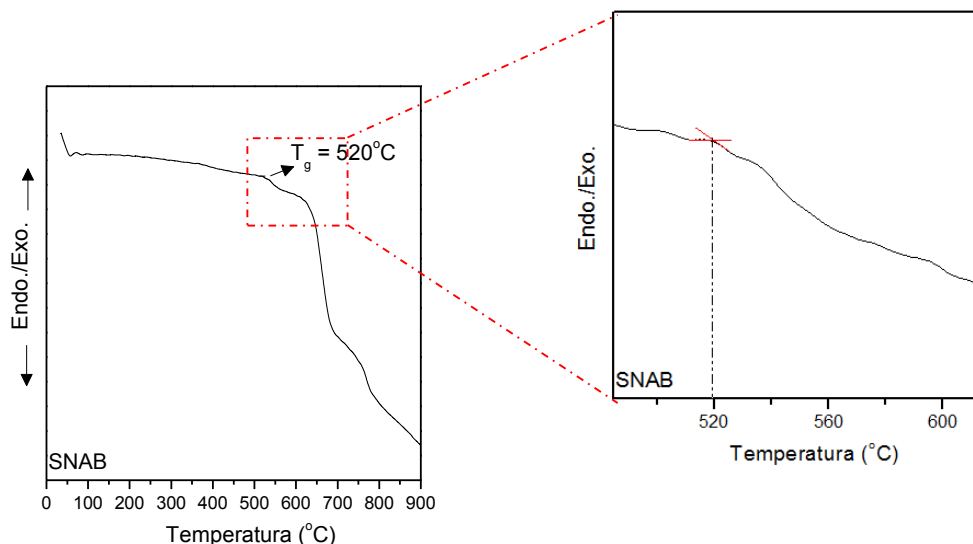
Fonte: Do autor, 2017.

A dopagem da matriz vítrea sintetizada, por fusão, foi realizada refundindo-a, já triturada em um almofariz e pistilo de porcelana, com adição do dopante em percentual em massa relativa à matriz vítrea. Os dopantes utilizados foram Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Te e Cr. A concentração de Cr foi determinada em relação ao percentual em massa relativa do Bi presente no composto Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> variando de 0 a 10%, uma vez que na formação de NCs de Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> e Bi<sub>2-x</sub>Cr<sub>x</sub>Te<sub>3</sub>, os íons Cr<sup>3+</sup> substituem os íons Bi<sup>3+</sup> na estrutura cristalina do Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>. Foi utilizado 10g da matriz vítrea para cada quantidade de dopante onde o material foi fundido por 30 minutos à temperatura de 1200°C. O melt foi entornado em uma chapa de alumínio à 15°C e prensada com outra semelhante e à mesma temperatura. O resfriamento rápido (quenching) foi feito para evitar a precipitação de íons Bi<sup>3+</sup>, Te<sup>2-</sup>, Cr<sup>3+</sup> e o crescimento descontrolado das nanoestruturas. Os vidros dopados foram submetidos a tratamentos térmicos por um período 0 a 24h e, para a obtenção dos termogramas de DTA foi utilizado um analisador Shimadzu DTA-50 e, as medidas foram realizadas no Instituto de Física da Universidade Federal de Uberlândia.

## Resultados e Discussão

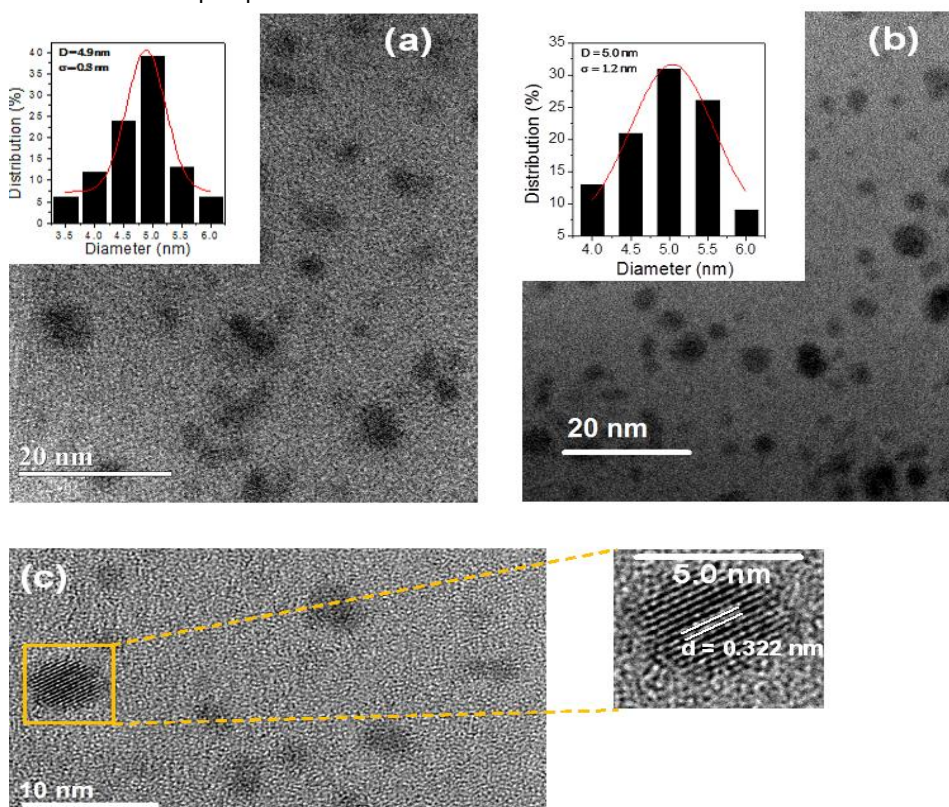
Nos termogramas de DTA da matriz vítrea SNAB apresentados na Figura 1, observa-se que não há nenhum pico de cristalização, daí podemos inferir que essa matriz é termicamente estável à temperatura ambiente. Além disso, diante da temperatura de transição vítrea encontrada para as amostras, em torno de 520 °C, foi possível confirmar que a temperatura de 500 °C é suficientemente adequada para o tratamento térmico das amostras vítreas. Assim, essas temperaturas, em torno de 520 °C são capazes de promover a difusão dos íons precursores Bi<sup>3+</sup>, Te<sup>2-</sup> e Cr<sup>3+</sup>, que estão inseridos na matriz vítrea, favorecendo a formação e o crescimento dos nanocristais de Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> e Bi<sub>2-x</sub>Cr<sub>x</sub>Te<sub>3</sub>, sem que ocorra a cristalização da matriz vítrea SNAB.

Foram obtidas imagens de TEM e HRTEM nas diferentes amostras para o estudo da formação, morfologia, homogeneidade, distribuição de tamanhos dos nanocristais e identificação. Na figura 2, estão apresentados imagens de TEM com tamanho médio em torno de X, Y, Z para as concentrações de (a) x = 0,00 (b) x = 0,05 c) x = 0,10 respectivamente. Na figura 2C a imagem de HRTEM foi utilizada para o cálculo da distância interplanar. A distância entre os planos cristalográficos 0,322 nm foi compatível ao plano [015] do Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>.



**Figura 1** – Termograma de DTA da matriz vítrea SNAB com valor em torno de  $T_g = 520$  °C.

Fonte: Dados da pesquisa.

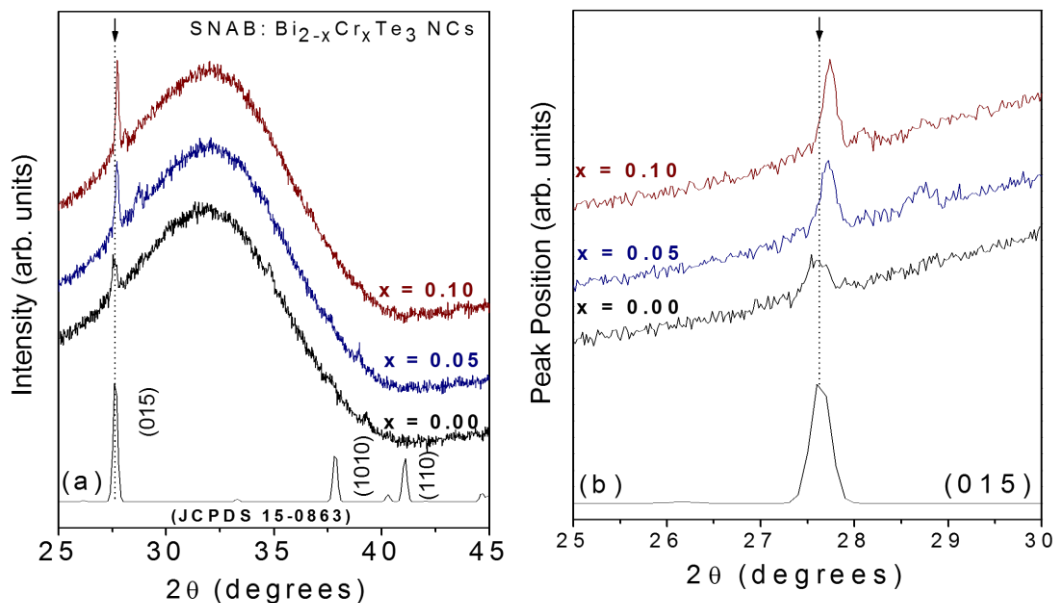


**Figura 2** – Imagens de TEM com tamanho médio em torno de 5,0 nm para as concentrações de (a)  $x = 0,00$  (b)  $x = 0,05$  (c)  $x = 0,10$ . Na ampliação da imagem (c) estima-se a distância interplanar de 0,322 nm característicos do plano cristalino (015) do semiconductor  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ .

Fonte: Dados da pesquisa.

A figura 03(a) apresenta o difratograma de raios-X para nanocristais de  $\text{Bi}_{2-x}\text{Cr}_x\text{Te}_3$  crescidas na matriz SNAB para as concentrações de  $x = 0, 0,05$  e  $0,10$ . O pico de difratograma (015) apresenta um deslocamento para maiores ângulos com o aumento da concentração, como mostrado na figura 3(b) dando indícios da dopagem de nanocristais de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  com íons magnéticos de Cr, devido à substituição dos íons de  $\text{Bi}^{3+}$  (Raio iônico = 103 pm) por  $\text{Cr}^{3+}$  (Raio iônico = 63 pm). Essa substituição

provoca alterações no espaçamento entre os planos cristalinos provocando um deslocamento nos picos de difração.



**Figura 3** - - Difratograma de raios-x de nanocristais de  $\text{Bi}_{2-x}\text{Cr}_x\text{Te}_3$  crescidos na matriz SNAB. (b) deslocamento do pico (015) para diferentes concentrações de Cr.

Fonte: Dados da pesquisa.

## Conclusões

A síntese e estudo dos NCs de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  e  $\text{Bi}_{2-x}\text{Cr}_x\text{Te}_3$  que foram descritos nesse trabalho e os resultados obtidos pelas técnicas de análise térmica, microscopia eletrônica de transmissão e difração de raios-X, nos permite concluir que foi possível comprovar que, pela primeira vez esses NCs puderam ser crescidos, com sucesso, em um sistema vítreo pelo método de fusão, quando submetidos a tratamentos térmicos adequados.

## Agradecimentos

À UFTM por permitir o acesso à pesquisa e desenvolvimento desse trabalho, à UFU e à UFG por disponibilizar alguns dos equipamentos utilizados para realizar as análises, ao professor Dr. Ricardo Souza da Silva pela paciência, orientação e ajuda oportunizando a realização desse estudo e, ao IFG-Campus Itumbiara por oportunizar a socialização dessa pesquisa no evento Secitec-2018.

## Referências Bibliográficas

- CALLISTER, Jr., W.D. **Fundamentos da Ciência e Engenharia de Materiais: uma abordagem integrada**. 2ª Edição, Rio de Janeiro, LTC, 2011.
- KITTEL, C. **Introdução à Física do Estado Sólido** - 5ª Edição. Rio de Janeiro. Guanabara Dois S.A. 1978. C 1,2
- OLIVEIRA, Ivan S.; JESUS, Vitor L. B.; **Introdução à Física do Estado Sólido** - 1ª Edição, Editora Livraria da Física. 2005.
- SILVA, R. S., 2008, **Síntese e Estudo das Propriedades Ópticas e Magnéticas de Pontos Quânticos de  $\text{Pb}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$  Crescidos em Matrizes Vítreas**, Tese de Doutorado, Universidade de Brasília, Brasília-DF, Brasil.
- SILVA R. S. et al. **Synthesis of diluted magnetic semiconductor  $\text{Bi}_{2-x}\text{Mn}_x\text{Te}_3$  nanocrystals in a host glass matrix**. Journal of Alloys and Compounds, 2015, v. 648, p. 778-782.)