



Universidade Federal do Triângulo Mineiro



PPGMQ - MG

Programa Multicêntrico de Pós-Graduação em Química

Dissertação de Mestrado

Síntese e caracterização de nanocristais semicondutores magnéticos diluídos
de Bi_2Te_3 e $\text{Bi}_{2-x}\text{Mn}_x\text{Te}_3$ em matrizes vítreas

Autor: Renato Pavani

Orientador: Prof. Dr. Ricardo Souza da Silva

Uberaba

2016

Renato Pavani

Síntese e caracterização de nanocristais semicondutores magnéticos diluídos
de Bi_2Te_3 e $\text{Bi}_{2-x}\text{Mn}_x\text{Te}_3$ em matrizes vítreas

Dissertação submetida ao Programa de
Programa Multicêntrico de Pós-
Graduação em Química da
Universidade Federal do Triângulo
Mineiro, como requisito para a
obtenção do Título de Mestre em
Química.

Orientador: Prof. Dr. Ricardo Souza da
Silva.

Uberaba-MG

2016

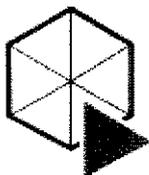
Catálogo na fonte: Biblioteca da Universidade Federal do Triângulo Mineiro

P363s Pavani, Renato
Síntese e caracterização de nanocristais semicondutores magnéticos diluídos de Bi_2Te_3 e $\text{Bi}_{2-x}\text{Mn}_x\text{Te}_3$ em matrizes vítreas / Renato Pavani. -- 2016.
63 f. : il., fig., tab.

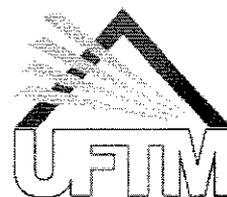
Dissertação (Mestrado em Química) -- Universidade Federal do Triângulo Mineiro, Uberaba, MG, 2016
Orientador: Prof. Dr. Ricardo Souza da Silva

1. Bismuto. 2. Compostos de telúrio. 3. Manganês. 4. Materiais nanoestruturados. I. Silva, Ricardo Souza da. II. Universidade Federal do Triângulo Mineiro. III. Título.

CDU 546.87



PPGMQ - MG



**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO MULTICÊNTRICO EM QUÍMICA DE MINAS GERAIS
UNIVERSIDADE FEDERAL DO TRIÂNGULO MINEIRO**

**Av. Dr. Randolpho Borges Júnior, 1400 – Univerdecidade – CEP: 38 064-200 –
UBERABA – MG - Fone: (34) 33313144**

ATA DE DEFESA DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Aos dez dias do mês de março do ano de dois mil e dezesseis, das quatorze às dezoito horas, na sala B301 da Unidade II - Campus Univerdecidade, da Universidade Federal do Triângulo Mineiro, foi realizado exame de avaliação da dissertação de mestrado do aluno **RENATO PAVANI**, que apresentou o trabalho intitulado: “Síntese e caracterização de nanocristais semicondutores magnéticos diluídos de Bi_2Te_3 e $\text{Bi}_{2-x}\text{Mn}_x\text{Te}_3$ em matrizes vítreas.”.

A banca examinadora, composta pelos Professores Doutores Ricardo Souza da Silva, José Roberto Siqueira Junior e Anielle Christine Almeida Silva, após avaliação e deliberação, considerou o aluno aprovado.

Eu, presidente da banca examinadora e orientador do referente aluno, lavrei a presente ata que segue assinada por mim e demais membros:

Prof. Dr. Ricardo Souza da Silva

Universidade Federal do Triângulo Mineiro

Prof. Dr. José Roberto Siqueira Junior

Universidade Federal do Triângulo Mineiro

Profa. Dra. Anielle Christine Almeida Silva

Universidade Federal de Uberlândia

Dedico este trabalho à Deus, pais, familiares, noiva, professores, amigos, colegas, enfim, para chegar ao Mestrado passei pela escola, graduação, foi uma longa jornada!

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, agradeço a Deus pela oportunidade de conhecer e sentir a cada dia mais sua criação.

Ao Prof. Dr. Ricardo Souza da Silva pela oportunidade a mim oferecida de adquirir novos conhecimentos, pela excelente orientação, dedicação, competência, paciência e amizade durante a realização deste trabalho.

Ao Professor Dr. Nilo Francisco Cano Mamani da Universidade Federal de São Paulo pelas medidas de Ressonância Paramagnética Eletrônica.

Aos Professores Noelio Oliveira Dantas e Anielle Christine Almeida Silva da Universidade Federal de Uberlândia pelas medidas de Difração de Raios-X e Microscopia de Força Magnética.

Ao Prof. Dr. Hanna Degani Mikhail do Departamento de engenharia Mecânica da Universidade Federal do Triângulo Mineiro pela ajuda nas discussões dos resultados.

Aos professores e colegas do Programa da Rede Mineira de Química pelo apoio prestado e aquisição de conhecimentos durante as aulas teóricas e nos experimentos de laboratório.

Aos meus pais, Alcides e Creuza, aos meus irmãos, Rodrigo e Rogério, à Marília Estela e toda minha família pelo carinho, paciência, compreensão, apoio e companheirismo. E aos colegas flamenguistas!

Finalmente, agradeço a todos que, de alguma forma, contribuíram para a realização deste trabalho.

“A existência precede a essência.”

Jean-Paul Sartre

Resumo

Neste trabalho de dissertação, são apresentados resultados da síntese de nanocristais de Bi_2Te_3 e $\text{Bi}_{2-x}\text{Mn}_x\text{Te}_3$ em matrizes vítreas. Para confirmar a formação desses nanocristais, foram realizadas medidas experimentais de Análise Térmica Diferencial, Difração de Raios-X, Microscopia de Força Magnética, Microscopia Eletrônica de Transmissão e Ressonância Paramagnética Eletrônica. Os picos de difração de nanocristais de $\text{Bi}_{2-x}\text{Mn}_x\text{Te}_3$ deslocam-se para maiores ângulos com o aumento da concentração de Mn devido à mudança do parâmetro de rede da estrutura cristalina características do Bi_2Te_3 , dando fortes evidências da incorporação de íons de Mn^{2+} na estrutura cristalina dos nanocristais de Bi_2Te_3 . Espectros de Ressonância Paramagnética Eletrônica, correspondentes à transição eletrônica $+\frac{1}{2} \leftrightarrow -\frac{1}{2}$, mostram as seis linhas hiperfinas dos íons Mn^{2+} quando incorporados em nanocristais de Bi_2Te_3 , apresentando sinais dos tipos S_I e S_{II} , característicos de íons Mn^{2+} incorporados no interior e na superfície de nanocristal, respectivamente. Imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão e Microscopia de Força Magnética, obtidas para a matriz vítrea de composição $45\text{SiO}_2 \cdot 30\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 20\text{B}_2\text{O}_3$ (mol%) + $2 \text{Bi}_2\text{O}_3 + 2\text{Te}$ (%wt) + $x\text{Mn}$ (%wt (Bi)), confirmam o crescimento de nanocristais de $\text{Bi}_{2-x}\text{Mn}_x\text{Te}_3$.

Palavras-chave: Nanocristais. Telureto de Bismuto. Manganês.

Abstract

In this dissertation, we present results of synthesis Bi_2Te_3 and $\text{Bi}_{2-x}\text{Mn}_x\text{Te}_3$ nanocrystals in glass matrix. To confirm the formation of these nanocrystals, experimental measurements were performed of Differential Thermal Analysis, X-ray diffraction, Magnetic Force Microscopy, Transmission Electron Microscopy and Electron Paramagnetic Resonance. The diffraction peaks $\text{Bi}_{2-x}\text{Mn}_x\text{Te}_3$ nanocrystals move to larger angles with the increased Mn concentration due the change of lattice parameter in the crystalline structure characteristics of Bi_2Te_3 , providing strong evidence for incorporation of Mn^{2+} ions in the crystal structure of Bi_2Te_3 nanocrystals. Electron Paramagnetic Resonance spectra corresponding to the electronic transition $+\frac{1}{2} \leftrightarrow -\frac{1}{2}$ show the six hyperfine lines characterized by Mn^{2+} ions when incorporated into Bi_2Te_3 nanocrystals, showing the signal of types S_I and S_{II} , characteristic of Mn^{2+} ions incorporated in the interior and in the nanocrystal surface, respectively. Electron Microscopy Transmission and Magnetic Force Microscopy images, obtained for the glass matrix $45\text{SiO}_2 \cdot 30\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 20\text{B}_2\text{O}_3$ (mol%) + $2\text{Bi}_2\text{O}_3 + 2\text{Te}$ (%wt) + $x\text{Mn}$ (%wt (Bi)) confirmed the growth of $\text{Bi}_{2-x}\text{Mn}_x\text{Te}_3$ nanocrystals.

Keywords: Nanocrystals. Bismuth Telluride. Manganese.

Lista de Figuras

- Figura 1.1 - Região de controle do *gap* de energia de vários semicondutores em função do tamanho do nanocristal. Em ●, tem-se o *gap* do *bulk*, em ▲, o *gap* dos PQs com raio de 10nm e, em ▼, *gap* de pontos quânticos com raio de 3nm. A faixa tracejada corresponde à região de comunicação óptica 15
- Figura 1.2 – Propriedades de *spin*, eletrônicas e ópticas utilizadas ao mesmo tempo resulta na eletrônica de *spin* (Spintrônica). 16
- Figura 1.3 - Definição de temperatura de transição vítrea T_g . (a) Variação do volume específico V com a temperatura (l : líquido; ls : líquido superesfriado; c : cristal; v : vidro). (b) Variação do calor específico ΔC_p 20
- Figura 1.4 – Estrutura eletrônica calculada, utilizando-se o método PAWF (projected atomic Wannier functions), para o composto Bi_2Te_3 . Os pontos Γ , L, F e Z correspondem aos pontos (0, 0, 0), (π , 0, 0), (π , π , 0) e (π , π , π), respectivamente, da primeira Zona de Brillouin 22
- Figura 1.5 – Estrutura hexagonal do Bi_2Te_3 com detalhes para a quintupla camada em destaque e o *gap* de Van der Waals 23
- Figura 1.6 – Representação dos tipos de densidade de estados que portadores podem apresentar, quando o confinamento passa do contínuo (*bulk*), em que os estados de Bloch são quase-livres, até um ponto quântico, em que são completamente localizados, identicamente ao que ocorre com portadores em um átomo. 24
- Figura 1.7 - Representação esquemática da mudança da energia de confinamento quântico em função do tamanho. 26
- Figura 1.8 - Três exemplos de materiais: (a) rede periódica formada por semicondutores magnéticos (ferromagnético), (b) semicondutores magnéticos diluídos (SMD) e (c) semicondutores sem íons magnéticos (diamagnético)..... 28
- Figura 3.1 – Imagens do Microscópio Eletrônico de Transmissão modelo JEM-2100 (JEOL, 200 kV)..... 37
- Figura 3.2 – Níveis de energia de um spin eletrônico $S = \frac{1}{2}$ submetido a um campo magnético \vec{H} , para $g_e \geq 0$ 41
- Figura 4.1 – Termograma de DTA da matriz vítrea SNAB com valor em torno de $T_g = 520^\circ\text{C}$ 43
- Figura 4.2 – Fotografias da matriz vítrea com nanocristais de Bi_2Te_3 (a) sem tratamento térmico e (b) com tratamento a 500°C por 10 horas. 44

| | |
|--|----|
| Figura 4.3 – Imagens de nanocristais de $\text{Bi}_{2-x}\text{Mn}_x\text{Te}_3$ com: (a) $x = 0,00$ e (b) $x = 0,10$, com tamanhos uniformes de 4 e 5 nm respectivamente. | 45 |
| Figura 4.4 – Imagens de MFM de NCs de $\text{Bi}_{2-x}\text{Mn}_x\text{Te}_3$ crescidos na matriz vítrea SNAB, tratada termicamente a 500°C por 10 h, com concentrações: (a) $x = 0$ no painel e (b) $x = 0,10$ no painel. As imagens correspondem áreas de 400 nm x 400 nm. | 47 |
| Figura 4.5 – (a) Difratogramas de raios-X de nanocristais de $\text{Bi}_{2-x}\text{Mn}_x\text{Te}_3$ crescidos na matriz vítrea SNAB para $x = 0,00, 0,01, 0,05$ e $x = 0,10$. (b) Deslocamento para maiores ângulos do pico de difração (015) de nanocristais de $\text{Bi}_{2-x}\text{Mn}_x\text{Te}_3$ | 48 |
| Figura 4.6 – Difratograma de raios-X da matriz vítrea SNAB. | 49 |
| Figura 4.7 – Estimativa do espaçamento (d) entre os planos cristalinos vizinhos (015) de nanocristais de $\text{Bi}_{2-x}\text{Mn}_x\text{Te}_3$ crescidos na matriz vítrea SNAB. | 50 |
| Figura 4.8 – Desdobramento fino e hiperfino das linhas de absorção ressonante do íon Mn^{2+} , que possui $S = 5/2$ e $L = 5/2$ | 52 |
| Figura 4.9 – (a) Espectros RPE de nanocristais de $\text{Bi}_{2-x}\text{Mn}_x\text{Te}_3$ crescidos em matrizes vítreas para $x = 0,00, 0,01, 0,05$ e $x = 0,10$, correspondendo à transição eletrônica $+\frac{1}{2} \leftrightarrow -\frac{1}{2}$. (b) Variação da intensidade de RPE (h) para diferentes concentrações. | 54 |
| Figura 4.10 – Comparação dos espectros de RPE da matriz vítrea SNAB com e sem presença de nanocristais de Bi_2Te_3 para (a) $x = 0,05$ e (b) $x = 0,10$ | 55 |
| Figura 4.11 – Espectros de RPE de íons Mn^{2+} com as seguintes localizações: (a) interior de dos nanocristais de Bi_2Te_3 , (b) na superfície de nanocristais de Bi_2Te_3 e (c) sinal de background devido à interação dos íons Mn-Mn. | 56 |
| Figura 4.12 – (a) Espectro RPE de nanocristais de $\text{Bi}_{2-x}\text{Mn}_x\text{Te}_3$ crescidos em matrizes vítreas para (i) 0,01, (ii) 0,05 e (iii) 0,10. O sinal de fundo (background) é subtraído evidenciando os sinais RPE dos íons de Mn^{2+} incorporados no interior (sinal S_I) e na superfície (sinal S_{II}). (b) Esquematisação do desdobramento fino e hiperfino. | 57 |

Lista de Tabelas

| | |
|---|----|
| Tabela 3.1 - Composições das amostras vítreas sintetizadas para a formação dos nanocristais de $\text{Bi}_{2-x}\text{Mn}_x\text{Te}_3$ | 36 |
|---|----|

Sumário

| | |
|---|-----------|
| Capítulo 1 | 13 |
| 1 – Revisão da Bibliografia | 13 |
| 1.1 – Introdução | 13 |
| 1.2 – Nanocristais | 14 |
| 1.3 – Nanocristais crescidos em matrizes Vítreas | 17 |
| 1.4 - Fundamentos Teóricos | 18 |
| 1.4.1 - Cinética de formação de nanocristais em sistemas vítreos | 18 |
| 1.4.2 – Estrutura cristalina do Bi_2Te_3 | 21 |
| 1.4.3 - Confinamento Quântico | 24 |
| 1.4.4 – Semicondutores Magnéticos Diluídos (SMD) | 26 |
| 1.4.4.1 – Origem do Magnetismo em Semicondutores Magnéticos Diluídos dopados com Mn | 27 |
| Capítulo 2 | 29 |
| 2 – Justificativas e Objetivos | 29 |
| 2.1 - Materiais Semicondutores de Bi_2Te_3 e $\text{Bi}_{2-x}\text{Mn}_x\text{Te}_3$ | 29 |
| 2.2 - Objetivos Gerais e Específicos | 30 |
| Capítulo 3 | 32 |
| 3 - Materiais e Métodos | 32 |
| 3.1.1. Composição Química da Matriz Vítreas | 32 |
| 3.2 – Metodologia | 33 |
| 3.2.1 - Método de Fusão | 33 |
| 3.2.2 - Preparo das Amostras | 34 |
| 3.2.2.1 - Primeira Etapa: Pesagem e Sintetização da Matriz Vítreas | 34 |
| 3.2.2.2 - Segunda Etapa: Trituração da Matriz Vítreas | 34 |
| 3.2.2.3 - Terceira Etapa: Pesagem e Dopagem | 35 |
| 3.2.2.4 - Quarta Etapa: Fusão da Matriz Vítreas Dopada | 35 |
| 3.2.2.5 - Quinta Etapa: Tratamentos Térmicos | 35 |
| 3.2.3 – Técnicas de Caracterização | 36 |
| 3.2.3.1 – Análise Térmica Diferencial (DTA) | 36 |
| 3.2.3.2 – Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) | 37 |
| 3.2.3.3 – Microscopia de Força Magnética (MFM) | 37 |
| 3.2.3.4 – Difração de Raios-X (DRX) | 38 |
| 3.2.3.5 – Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE) | 39 |
| Capítulo 4 | 42 |
| 4 – Resultados e discussões | 42 |
| 4.1 – Determinação da Temperatura de Transição Vítreas (T_g) | 42 |
| 4.2 - Tratamentos Térmicos para o Desenvolvimento de Nanocristais de Bi_2Te_3 e $\text{Bi}_{2-x}\text{Mn}_x\text{Te}_3$ | 43 |
| 4.3 – Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) | 44 |
| 4.4 – Microscopia de Força Magnética (MFM) | 46 |
| 4.5 – Difração de Raios-X (DRX) | 47 |
| 4.6 – Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE) | 50 |
| 4.6.1 – Ressonância Paramagnética Eletrônica em nanocristais de $\text{Bi}_{2-x}\text{Mn}_x\text{Te}_3$ | 53 |
| Capítulo 5 | 58 |
| 5 – Conclusões | 58 |
| 5.1 – Futuros trabalhos | 58 |
| Referências | 59 |
| Anexo I | |

Capítulo 1

1 – Revisão da Bibliografia

1.1 – Introdução

A Nanociência e a Nanotecnologia dizem respeito a materiais e sistemas cujas estruturas e componentes exibem propriedades e fenômenos físicos, químicos e/ou biológicos novos e modificados, previstos na mecânica quântica, devido à escala nanométrica. O estudo da Nanociência tem atraído o interesse de inúmeros grupos de pesquisas no mundo inteiro devido ao grande potencial em aplicações nos mais variados setores industriais e ao impacto que seus resultados podem dar ao desenvolvimento tecnológico e econômico (THE ROYAL SOCIETY & THE ROYAL ACADEMY OF ENGINEERING, 2004). O desenvolvimento científico nessa área é recente, considerando-se como ponto inicial da Nanotecnologia a palestra proferida por Richard Feynman, em 1959, em que sugeriu que átomos poderiam ser manipulados individualmente (FEYNMAN, 1992). Em 1981, foi criado o microscópio de varredura por tunelamento eletrônico (STM) (BINNING et al., 1982), permitindo obter imagens de átomos em uma superfície. Em 1989, técnicos da IBM demonstraram a possibilidade de mover átomos individualmente. Desde então, o domínio científico e tecnológico da escala nanométrica vem passando por um rápido crescimento, graças a novas ferramentas de pesquisa e ao desenvolvimento de técnicas experimentais e métodos teóricos, resultando em novas classes de dispositivos e sistemas micro e nano fabricados.

A Nanociência e a Nanotecnologia são fortemente interdisciplinares envolvendo grandes áreas da ciência como a Física, Química, Engenharias, Nanobiotecnologias, Ciência dos Materiais, e estando presente em vários setores de serviços como: telecomunicações, automobilísticas, optoeletrônica, engenharia aeroespacial, meio ambiente dentre outras inúmeras inovações tecnológicas. Essa situação indica uma nova revolução tecnológica, por oferecer oportunidades científicas e industriais que não foram desenvolvidas.

A pesquisa com sistemas nanoestruturados, que foi o tema desta dissertação, visou à síntese e caracterização de nanocristais de Telureto de Bismuto (Bi_2Te_3)

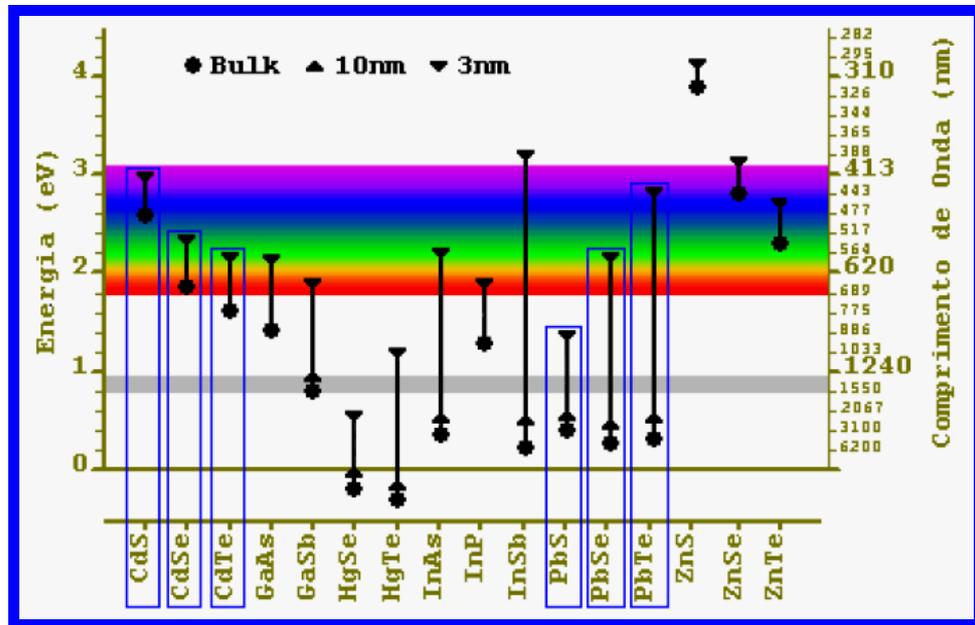
dopados com manganês em matrizes vítreas, buscando o entendimento de algumas propriedades ópticas, elétricas, estruturais e mecânicas desse material nanoestruturado, as quais possibilitam a observação do confinamento quântico tridimensional.

1.2 – Nanocristais

Os nanocristais são cristais em escala nanométrica, o que pode levar ao surgimento de propriedades ópticas, magnéticas e eletrônicas diferentes das observadas para o material *bulk* dependente do tamanho, em decorrência dos portadores de cargas estarem confinados em uma, duas, ou três dimensões. Essas propriedades dependem tanto do tamanho como da forma geométrica dessas nanoestruturas. Em Nanociência vem-se estudando nanocristais semicondutores magnéticos e semicondutores magnéticos diluídos (SMD). O estudo desses sistemas nanoestruturados conduz ao desenvolvimento de materiais com propriedades únicas, a exemplo de *lasers* constituídos por pontos quânticos (KLIMOV, 2003), células solares (NATURE NANOTECHNOLOGY, 2014), materiais biológicos fluorescentes (SILVA, 2014), spintrônica (WOLF et al., 2001).

Um ponto quântico (PQ) é um nanocristal com propriedades de confinamento quântico, o qual pode-se ter a mudança de energia apenas controlando o seu tamanho, o que possibilita a criação de materiais com novas propriedades. Na figura 1.1 é apresentada a variação de energia atribuída a mudança de tamanho de alguns materiais semicondutores.

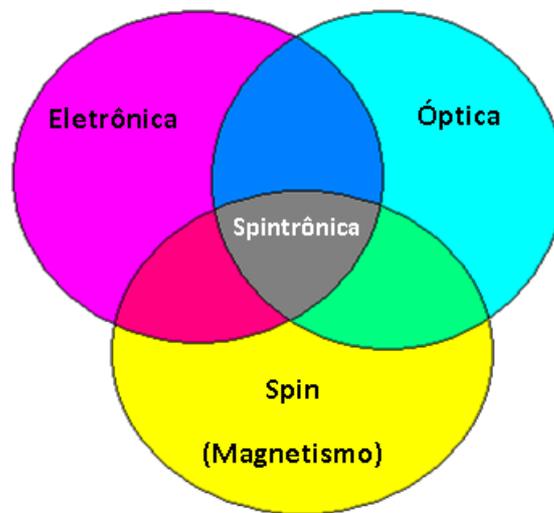
Figura 1.1 - Região de controle do gap de energia de vários semicondutores em função do tamanho do nanocrystal. Em ●, tem-se o gap do bulk, em ▲, o gap dos PQs com raio de 10nm e, em ▼, gap de pontos quânticos com raio de 3nm. A faixa tracejada corresponde à região de comunicação óptica.



Fonte: HARRISON et al., 2000.

A spintrônica é uma tecnologia recente que combina os avanços tecnológicos desenvolvidos a partir de materiais magnéticos e semicondutores, sendo as funções de novos dispositivos baseados no controle do movimento dos elétrons através do campo magnético externo que atua sobre o *spin*, possibilitando a utilização das propriedades de *spin*, eletrônicas e ópticas ao mesmo tempo, como esquematizado na figura 1.2.

Figura 1.2 – Propriedades de spin, eletrônicas e ópticas utilizadas ao mesmo tempo resulta na eletrônica de spin (Spintrônica).



Fonte: Silva, 2008.

A depender de sua orientação magnética, devido à sua natureza quântica, o *spin* pode assumir duas orientações possíveis com o *spin up* ou *down*. Nesse sentido, pesquisas estão sendo realizadas com o intuito de introduzir pequenas quantidades de impurezas magnéticas em materiais semicondutores, denominados SMD, tais como $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ (LIU and FURDYNA, 2006), $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ (DANTAS et al., 2015), $\text{Bi}_{2-x}\text{Mn}_x\text{Te}_3$ (SILVA et al., 2015), $\text{Bi}_{2-x}\text{Mn}_x\text{S}_3$ (SILVA et al., 2014), $\text{Pb}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ (SILVA et al., 2013) e $\text{Pb}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ (SILVA et al., 2007). A característica mais relevante desses compostos é a presença de uma interação de troca entre o subsistema eletrônico e os elétrons provenientes das camadas parcialmente preenchidas *d*- ou *f*- dos íons magnéticos que constituem os SMD. Essa interação de troca possibilita o controle das propriedades elétricas e ópticas através de campos magnéticos externos em regimes dificilmente alcançados em outros materiais (ARCHER et al., 2007).

Um dos grandes desafios atualmente é a produção de sistemas nanoestruturados que apresentem propriedades físicas e químicas desejadas para aplicações tecnológicas e que sejam de custos relativamente baixos comparados aos obtidos por técnicas convencionais de crescimento epitaxial (MBE, CBE, MOCVD e VLE). Dentre os materiais que satisfazem essas necessidades estão os vidros dopados com nanocristais, em que sua síntese é de custo relativamente baixo e que podem ser utilizados na fabricação de dispositivos ópticos, células solares

(XIN et al., 2012), LEDs (HANG et al., 2013), *lasers* (DING et al., 2013) entre outras aplicações tecnológicas.

1.3 – Nanocristais Crescidos em Matrizes Vítreas

Nanocristais que utilizam uma matriz vítrea como hospedeira apresentam baixo custo e simplicidade de produção, a qual se inicia com a mistura dos elementos que formarão os nanocristais semicondutores à referida composição química da matriz. A dissolução dos respectivos componentes se dá através de fusão, após a qual se verte o *melt* (líquido constituído dos componentes da matriz vítrea) sobre uma chapa metálica para proporcionar um resfriamento rápido, evitando-se a cristalização da matriz, o crescimento descontrolado dos nanocristais e obtendo-se uma amostra vítrea dopada com íons. O crescimento dos nanocristais ocorre por tratamentos térmicos posteriores, que visam fornecer energia aos íons dos materiais semicondutores, para que se difundam e formem nanocristais. Dois parâmetros são de extrema importância nessa etapa: o tempo e a temperatura de tratamento, pois através deles pode-se ter um controle do tamanho dos nanocristais.

Os vidros dopados com pontos quânticos semicondutores são interessantes no estudo das propriedades físicas de estruturas de baixa dimensionalidade e de suas transições ópticas de elétrons confinados quanticamente (SILVA et al, 2012). Devido a esse controle, o crescimento de nanocristais em vidros surgiu como uma das primeiras técnicas para a obtenção de efeitos de confinamento, muito viável principalmente pelo baixo custo de produção das amostras.

As primeiras evidências da existência de nanocristais em vidros submetidos a tratamento térmico foram dadas por Rocksby por volta de 1930 (WOGGON, 1996). Desde a segunda metade do século XX companhias como a Corning Glass Industries, Schott Optical Glass, Hoya e Toshiba, utilizam vidros dopados com pontos quânticos como filtros ópticos passa-baixo. Em 1982, Efros iniciou um estudo mais profundo das propriedades desses materiais, publicando um artigo no qual o conceito de confinamento quântico e a distinção de mudança de coloração, através da estequiometria para as ligas ternárias ou pelo tamanho do nanocristal para os compostos binários, foi discutida (EFROS and EFROS, 1982). Na ocasião despertou-se uma controvérsia, em torno do deslocamento da banda para o

vermelho, para nanocristais de $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$. Poderiam estar ocorrendo dois fatores: nanocristais estariam crescendo e em consequência o confinamento quântico estaria diminuindo ou a incorporação de Se, na estequiometria da liga ternária $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$, estaria diminuindo o *gap*. Em 1987, Borelli observou, através de difração de raios-X, que a mudança de coloração estava relacionada à variação das dimensões de nanocristais de $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ (BORELLI et al., 1987).

O Laboratório de novos Materiais Isolantes e Semicondutores da Universidade Federal de Uberlândia foi um dos grupos pioneiros no Brasil em estudos de novos materiais nanoestruturados crescidos em matrizes vítreas, com a síntese de nanocristais semicondutores de $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ (MENDES JUNIOR et al.: 2003), PbS (DANTAS et al., 2015), PbSe (SILVA et al., 2006) e ZnTe (DANTAS et al., 2010) e semicondutores magnéticos diluídos de $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ (NETO et al., 2012), $\text{Pb}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ (SILVA et al., 2007) e $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ (SILVA et al., 2015).

Na Universidade Federal do Triângulo Mineiro o estudo de nanocristais em sistemas vítreos se iniciou no ano de 2010, no qual já foram realizadas as sínteses de nanocristais de $\text{Pb}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ (SILVA et al., 2013), $\text{Pb}_{1-x}\text{Co}_x\text{Se}$ (LOURENÇO et al., 2015), Bi_2S_3 e $\text{Bi}_{2-x}\text{Mn}_x\text{S}_3$ (SILVA et al., 2014) e nanocristais de Bi_2Te_3 e $\text{Bi}_{2-x}\text{Mn}_x\text{Te}_3$ (SILVA et al., 2015) que é o tema dessa dissertação.

1.4 - Fundamentos Teóricos

Neste tópico são apresentados os fundamentos teóricos que serviram de base para o entendimento dos processos físicos, presentes na formação e crescimento de nanocristais de Bi_2Te_3 e $\text{Bi}_{2-x}\text{Mn}_x\text{Te}_3$ em vidros. São apresentados, também, fundamentos teóricos a respeito da formação de nanocristais em vidros, estrutura cristalina do Bi_2Te_3 , tipos de confinamento quântico e uma descrição sobre SMD.

1.4.1 - Cinética de formação de nanocristais em sistemas vítreos

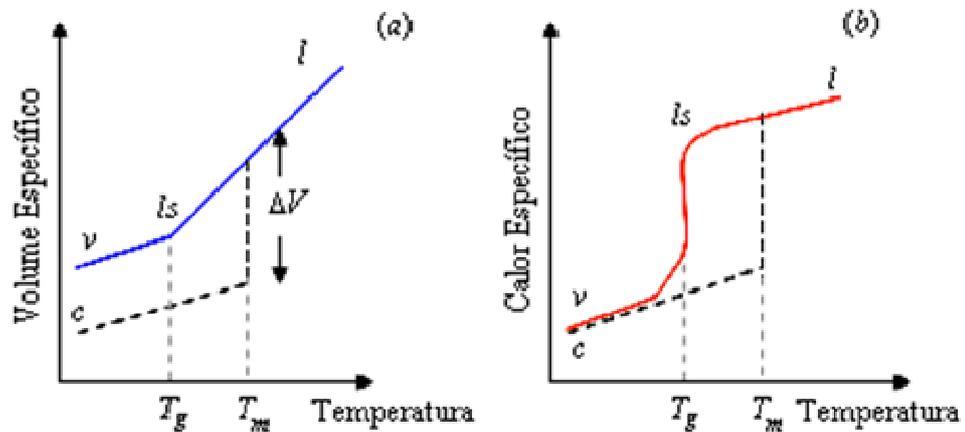
No presente trabalho foram sintetizadas amostras vítreas contendo nanocristais de Bi_2Te_3 não dopado e dopado com íons de Mn^{2+} . Assim, é necessário

apresentar uma breve introdução para compreender a formação e a cinética de crescimento dos sistemas nanoestruturados.

Os vidros tradicionais (a base de óxidos) são caracterizados não só pela ausência de cristalinidade, mas, sobretudo por passarem progressiva e reversivelmente para um estado cada vez mais fluido à medida que a temperatura aumenta. No decorrer deste processo ocorre a modificação de suas propriedades físicas (como calor específico, volume específico, índice de refração, etc.), em uma determinada temperatura que é denominada como temperatura de transição vítrea. Dessa forma o vidro é definido como: “Um vidro é um sólido não cristalino que apresenta o fenômeno de transição vítrea”. O estado físico correspondente é o estado vítreo (ZARZYCKI, 1991).

A temperatura de transição vítrea pode ser melhor compreendida acompanhando a evolução de uma variável termodinâmica, como o volume específico V em função da temperatura T , ilustrado na figura 1.3. Para um líquido a uma temperatura relativamente elevada, a diminuição de sua temperatura provoca em primeiro lugar a contração no seu volume específico. No instante que o ponto de fusão (T_m – *melt temperature*) é atingido podem ocorrer dois fenômenos. No primeiro caso, o líquido cristaliza-se e há uma descontinuidade no volume, e logo após a completa cristalização, o sólido resultante continua a contrair-se com uma inclinação da curva menor que a do estado líquido. No segundo caso, o material ignora a existência do ponto de solidificação e segue a extensão da curva V do líquido, além do ponto T_m , sem descontinuidade. A diminuição da temperatura continua provocando a contração do líquido superesfriado, e a certa temperatura T_g o material solidifica-se rapidamente e o coeficiente angular da curva decresce para se aproximar ou se igualar ao do sólido cristalino. A temperatura que marca a mudança na curva de esfriamento de um líquido superesfriado ao vidro é denominada temperatura de transição vítrea (T_g).

Figura 1.3. Definição de temperatura de transição vítrea T_g . (a) Variação do volume específico V com a temperatura (l : líquido; l_s : líquido superesfriado; c : cristal; v : vidro). (b) Variação do calor específico ΔC_p .



Fonte: ZARZYCKI, 1991.

A formação de um vidro tradicionalmente ocorre através de um resfriamento de um líquido abaixo da temperatura de fusão T_m . No processo de síntese de vidros com sistemas nanoestruturados, a taxa de resfriamento relativamente rápida favorece além da formação do sistema vítreo, certa estabilidade dos precursores responsáveis pela formação e crescimento dos nanocristais. Durante o resfriamento os precursores podem se difundir no vidro em temperaturas acima do T_g , onde certa mobilidade é permitida. A seguir são descritos resumidamente os modelos sobre a formação e crescimento de nanocristais.

Os nanocristais iniciam a sua formação, basicamente, pela nucleação no volume do vidro. A força motriz para a formação de um cristal (c) no interior de um líquido super-resfriado (l_s), de composição idêntica e em condições de pressão e temperatura constantes, é a diferença de energia livre de Gibbs entre as duas fases. Essa diferença é dada por: $\Delta G = G_c - G_{l_s}$. A energia livre varia de acordo com o tamanho do embrião formado e com sua área de interface com a fase da matriz, determinando assim a estabilidade ou não desse embrião no interior da matriz. Os embriões formados com raios menores que o raio crítico não possuem estabilidade sendo redissolvidos, enquanto que os embriões apresentam tamanho maior que o raio crítico possuem estabilidade, formando assim os núcleos, que tendem a crescer

e formar os nanocristais no interior da matriz vítrea (GUTZOW and SCHMELXER, 1994).

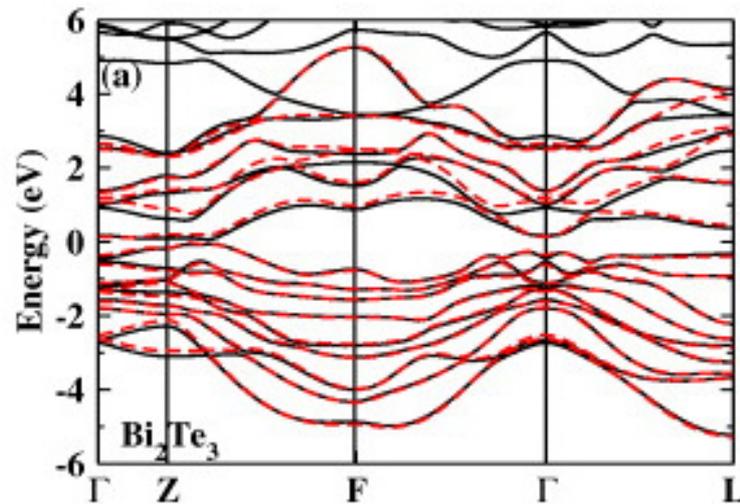
O crescimento dos nanocristais pode ser descrito por modelos gerais baseados no tipo de interface líquido-cristal. Dentre estes modelos podemos citar os estágios de crescimento normal e o crescimento competitivo. No modelo de crescimento normal, os núcleos que atingiram um raio crítico aumentam de tamanho e os núcleos menores que o raio crítico são redissolvidos na matriz. No estágio denominado de crescimento competitivo ou coalescência, ocorre uma competição em que os nanocristais de tamanhos maiores crescem a partir dos menores. Na prática, no processo de crescimento real estes diferentes estágios ocorrem simultaneamente, no entanto, para fins teóricos pode-se analisar cada estágio separadamente (ZARZYCKI, 1991).

1.4.2 – Estrutura cristalina do Bi_2Te_3

A estrutura de bandas eletrônica de um semiconductor contém informações importantes sobre uma série de parâmetros essenciais para a caracterização do material, fabricação e aplicação em dispositivos feitos a partir deste. O conhecimento dos extremos de energia da banda de condução e da banda de valência, assim como os valores das massas efetivas de elétrons e dos buracos, são grandezas fundamentais para a investigação das propriedades físicas. O conhecimento da estrutura de bandas e, principalmente, da banda proibida, *gap*, de cada material, é indispensável.

Na Figura 1.4 representada a estrutura de bandas do Bi_2Te_3 em fase hexagonal. Verifica-se que o *gap* de energia ocorre no centro da zona de Brillhouim, ou seja, no ponto Γ e o seu valor, a temperatura ambiente, é $E_g = 0,14$ eV (ZHANG et al., 2010 e PANMAND et al., 2012).

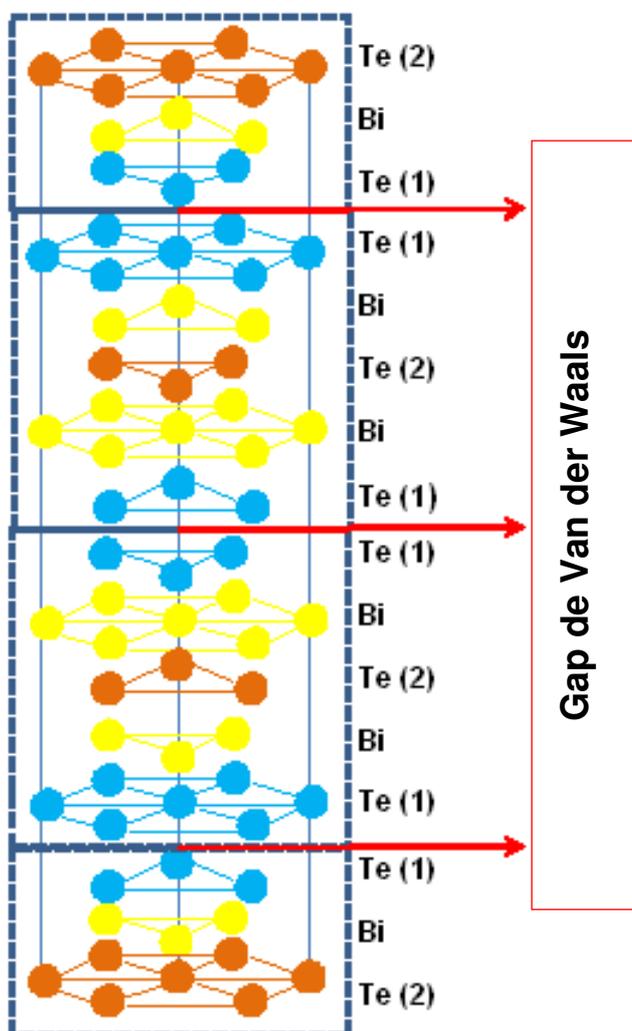
Figura 1.4 – Estrutura eletrônica calculada, utilizando-se o método PAWF (projected atomic Wannier functions), para o composto Bi_2Te_3 . Os pontos Γ , L, F e Z correspondem aos pontos $(0, 0, 0)$, $(\pi, 0, 0)$, $(\pi, \pi, 0)$ e (π, π, π) , respectivamente, da primeira Zona de Brillouin.



Fonte: ZHANG et al., 2010.

O Bi_2Te_3 apresenta uma estrutura cristalina hexagonal composta de três conjuntos da seguinte sequência: Te(1)-Bi-Te(2)-Bi-Te(1) em que os índices servem para diferenciar os dois tipos de sítio de Te. A estrutura hexagonal é apresentada na figura 1.5.

Figura 1.5 – Estruturas hexagonal do Bi_2Te_3 com detalhes para a quintupla camada em destaque e o *gap* de Van der Waals.



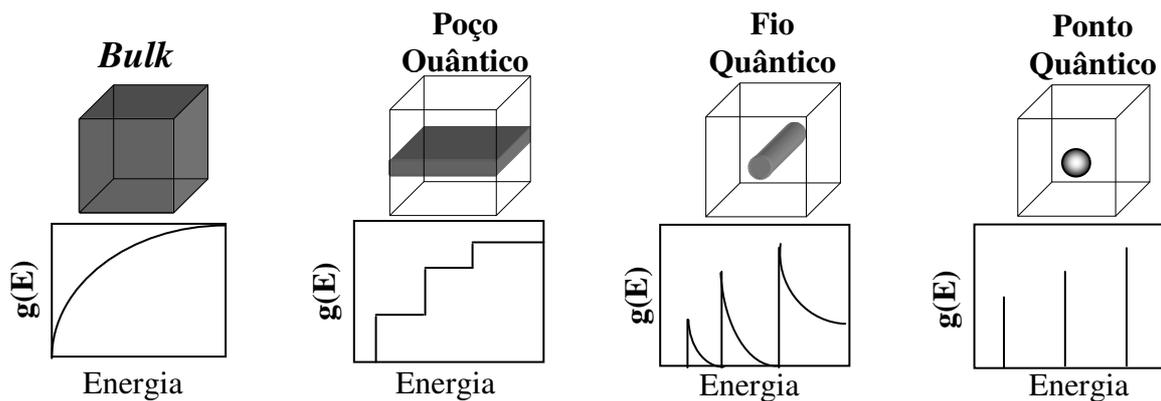
Fonte: NON et al., 2008; TEWELDEBRHAN et al., 2010.

Os átomos de Te(2) são posicionados entre duas camadas de átomos de Bi, enquanto que os átomos de Te(1) têm uma camada de Bi de um lado e de Te(1) do outro. O espaçamento da rede entre camadas consecutivas de Te(1) (3,57 Å) é maior do que o espaçamento entre Te(1) – Bi (3,12 Å) ou que o espaçamento entre Te(2) – Bi (3,22 Å). Cada átomo de Te(1) tem 4 elétrons ligantes, cada átomo de Te(2) tem 6, e cada átomo de Bi tem 5. Portanto, numa célula unitária com 2 átomos de Bi, 2 átomos de Te(1) e um átomo de Te(2), há 24 elétrons no total (NON et al., 2008). As ligações entre telúrio e bismuto são covalentes e, entre camadas de Te(1) adjacentes, tem-se a menor energia de ligação denominada de ligações de Van der Waals.

1.4.3 - Confinamento Quântico

Quando as dimensões de um sistema são comparáveis ao comprimento de onda de de Broglie λ_B , o movimento de portadores torna-se quantizado, implicando em mudanças no espectro energético e nas propriedades dinâmicas de elétrons e buracos no sistema. Se somente uma das direções é comparável a λ_B , o sistema comporta-se dinamicamente como um sistema bidimensional (poços quânticos). No semiconductor *bulk*, a densidade de estados de portadores varia de um modo contínuo. Ao colocar-se barreiras de potenciais, limitando ou quantizando os movimentos de portadores, ocorrerá uma discretização na densidade de estados que definem as energias permitidas. Quando a limitação de movimento de portadores ocorre em duas ou em três dimensões, serão obtidos sistemas unidimensionais (fios quânticos) e zero-dimensionais (pontos quânticos) (CHIQUITO, 2001), respectivamente. As diferentes possibilidades de discretização, de acordo com os vários tipos de confinamentos são mostradas qualitativamente na figura 1.6.

Figura 1.6 – Representação dos tipos de densidade de estados que portadores podem apresentar, quando o confinamento passa do contínuo (*bulk*), em que os estados de Bloch são quase-livres, até um ponto quântico, em que são completamente localizados, identicamente ao que ocorre com portadores em um átomo.



Fonte: CHIQUITO, 2001.

Efros e Efros (1982) apresentaram o primeiro modelo de confinamento quântico tridimensional, assumindo um modelo de bandas parabólicas com massas efetivas m_i ($i = e, b$, respectivamente, para elétrons e buracos) e uma simetria esférica, para um ponto quântico de raio R , utilizando a aproximação de função

envelope. Esse modelo apresenta três casos de confinamento quântico, comparando-se o raio de Bohr (a_B) do material semiconductor *bulk* com o raio do ponto quântico (BÁNYAI e KOCH, 1993), sendo:

- a) Confinamento fraco: quando o raio R do ponto quântico é maior que o raio de Bohr do elétron a_{Be} e do buraco a_{Bb} ($R \gg a_{Be}$, $R \gg a_{Bb}$);
- b) Confinamento médio: quando o raio R do ponto quântico é maior que o raio de Bohr do elétron a_{Be} e menor que do buraco a_{Bb} ($a_{Be} \ll R \ll a_{Bb}$);
- c) Confinamento forte: quando o raio R do ponto quântico é menor que o raio de Bohr do elétron a_{Be} e do buraco a_{Bb} ($R \ll a_{Be}$, $R \ll a_{Bb}$).

O raio de Bohr do éxciton a_B , para um material semiconductor, é calculado supondo-se uma estrutura do tipo átomo de hidrogênio formado pelo par elétron-buraco, embebido em um meio com constante dielétrica ϵ , que blinda a interação

coulombiana entre o par, na forma que $e_{blind}^2 \rightarrow \frac{e^2}{\epsilon_{sem}}$. Considerando a massa efetiva reduzida do par elétron-buraco como $\mu_{eb} = \frac{m_e m_b}{m_e + m_b}$, define-se o raio de Bohr do

éxciton pela equação 1.1:

$$a_B = \frac{\epsilon \hbar^2}{\mu_{eb} e^2} \quad (1.1)$$

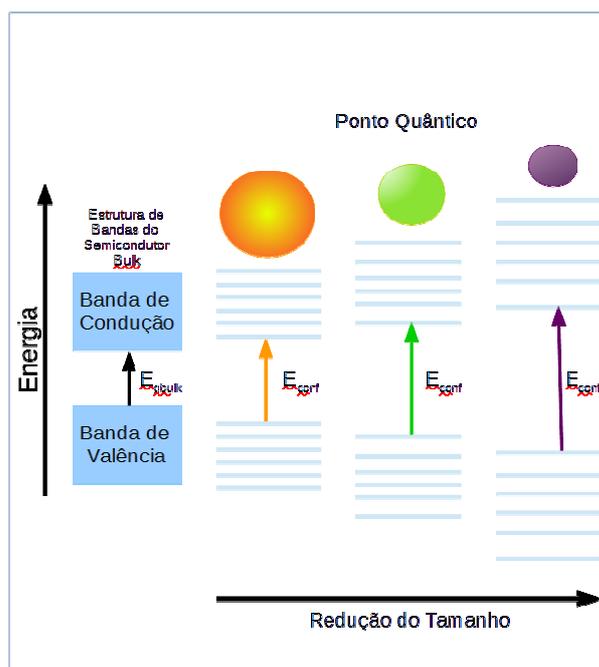
Os semicondutores Bi_2Te_3 possuem raio de Bohr do elétron e do buraco com os valores de $a_{Be} = 57$ nm e $a_{Bb} = 45$ nm, respectivamente, e massa efetiva do elétron de $m_e = 0,0821 m_o$ e $m_b = 0,105 m_o$, onde m_o é a massa do elétron. Os regimes de confinamento quântico são dependentes do tamanho do nanocristal.

A energia de confinamento quântico para os portadores de carga (elétron, buraco ou éxcitons) pode ser descrita pela equação 1.2:

$$E_{conf} = E_{gbulk} + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2\mu_{eb} R^2} \quad (1.2)$$

Observa-se, na Figura 1.7, que o efeito do confinamento quântico de elétrons e buracos faz com que a energia da transição entre os seus estados confinados seja maior do que a energia do *gap* do semiconductor com propriedades de *bulk*, modificando completamente as suas propriedades físicas.

Figura 1.7 - Representação esquemática da mudança da energia de confinamento quântico em função do tamanho.



Fonte: Do autor, 2016.

1.4.4 – Semicondutores Magnéticos Diluídos (SMD)

Os SMD fazem parte de uma classe de material em que uma pequena fração de seus cátions é substituída por íons de metais de transição. Alguns exemplos de SMD são $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ (LIU and FURDYNA, 2006), $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ (DANTAS et al., 2015), $\text{Bi}_{2-x}\text{Mn}_x\text{Te}_3$ (SILVA et al., 2015), $\text{Bi}_{2-x}\text{Mn}_x\text{S}_3$ (SILVA et al., 2014), $\text{Pb}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ (SILVA et al., 2013), $\text{Pb}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ (SILVA et al., 2007), dentre outros, em que x representa a fração de cátions magnéticos. A principal característica desta nova classe de compostos é a possibilidade de uma interação de troca entre o subsistema eletrônico hospedeiro e os elétrons dos níveis d ou f , parcialmente preenchidos, provenientes do átomo magnético, introduzidos intencionalmente. Essa interação de troca permite o controle das propriedades ópticas, magnéticas e estruturais do SMD

formado. Neste contexto, uma grande variedade de dispositivos pode ser produzida a partir desses materiais SMD, explorando essas propriedades. Por exemplo, a energia do *gap*, parâmetros de rede, massa efetiva, etc. podem variar de forma controlada, em função da composição x (JAIN, 1990).

1.4.4.1 – Origem do Magnetismo em Semicondutores Magnéticos Diluídos dopados com Mn

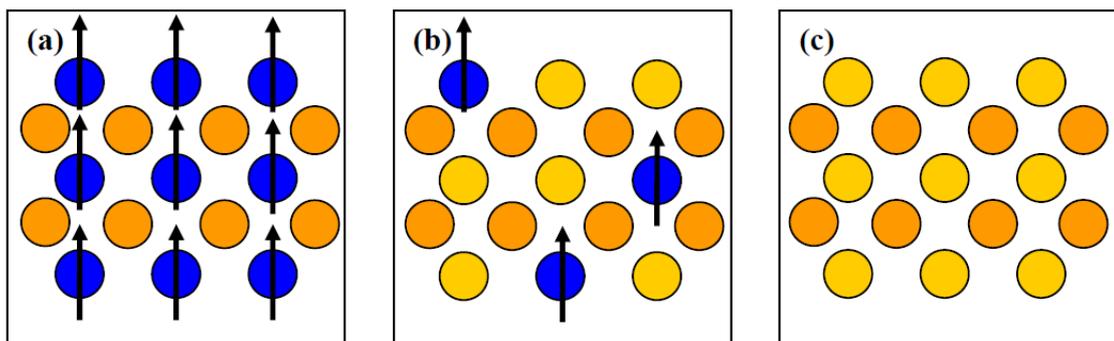
As propriedades magnéticas dos SMD são determinadas por quatro contribuições importantes:

- a) a interação de troca $sp-d$ que envolve os íons d de Mn e o elétrons sp da banda de condução ou buracos sp da banda de valência.
- b) a interação de troca Mn-Mn (ou $d-d$) que ocorre entre os íons vizinhos mais próximos de Mn.
- c) o tipo de configuração do íon Mn introduzido nos SMD. Por exemplo, a configuração eletrônica local do íon Mn para SMD é $3d^5 4s^2$, ou seja, o íon é bivalente (Mn^{2+}).
- d) as concentrações dos íons magnéticos, que influencia diretamente as Temperaturas de Curie e parâmetros de rede cristalina dos SMD, o que afeta diretamente seu comportamento magnético.

A interação e a competição entre essas contribuições dão origem aos vários tipos de comportamento magnético, tais como: ferromagnetismo, antiferromagnetismo; paramagnetismo e vidro de *spin* (FURDYNA, 1988 e OHNO, 1998). A configuração eletrônica de íons Mn, introduzidos em semicondutores magnéticos diluídos, é $A-(3d^5)$ ou $A_0-(3d^5+h)$ (A^- é a carga negativa e A_0 representa a carga neutra central). Estudos mostram que existem três tipos de centros de Mn, quando este está incorporado em materiais semicondutores. O primeiro é formado pelo manganês no estado Mn^{3+} , que é encontrado na configuração eletrônica $3d^4$ com o *spin* no estado fundamental $S = 2$, considerado como um centro aceitador neutro A_0 ($3d^4$). O segundo tipo de centro ocorre quando o manganês, nos estado Mn^{2+} , aprisiona um elétron e liga fortemente à camada d , onde começa a mostrar uma configuração eletrônica $3d^5$ com $S = 5/2$, denotada por

$A^- (3d^5)$. Estes íons de Mn^{2+} contribuem para os estados localizados d de *spin*, que ocasionam a hibridização entre o ânion p e os estados d dos mesmos, dando origem à chamada interação de supertroca. Este segundo tipo de centro Mn torna-se negativamente carregado, sendo capaz de atrair e ligar fracamente um buraco, formando um terceiro centro, denotado por $A_o^-(3d^5+h)$ (SAPEGA et al., 2002). A figura 1.8 apresenta três exemplos de materiais formados por uma rede periódica com semicondutores magnéticos (ferromagnético); semicondutores magnéticos diluídos (SMD) e semicondutores não-magnéticos (diamagnético).

Figura 1.8 – Três exemplos de materiais: (a) rede periódica formada por semicondutores magnéticos (ferromagnético), (b) semicondutores magnéticos diluídos (SMD) e (c) semicondutores sem íons magnéticos (diamagnético).



Fonte: OHNO, 1998.

Capítulo 2

2 – Justificativas e Objetivos

Neste capítulo são apresentadas as justificativas e os objetivos gerais e específicos para a investigação dos nanocristais de telureto de bismuto (Bi_2Te_3) e sua dopagem com os íons magnéticos de Mn^{2+} .

2.1 - Materiais Semicondutores de Bi_2Te_3 e $\text{Bi}_{2-x}\text{Mn}_x\text{Te}_3$

Nos últimos anos, a fabricação de semicondutores de Bi_2Te_3 tem despertado grande interesse na comunidade científica, principalmente devido às suas interessantes propriedades elétricas, térmicas e ópticas, tornando-o um material em potencial para possíveis aplicações em spintrônica (SEIXAS et al., 2013), refrigeradores termoelétricos (FAN et al., 2007), conversor de energia solar em termoelétrica (XIA et al., 2014), dispositivos magneto-ópticos (PANMAND et al., 2012) entre outras. Estes materiais fazem parte de uma classe de semicondutores V-VI, com uma estrutura hexagonal com raio de Bohr de 57 e 45 nm para elétrons e buracos (BEJENARI et al., 2010), respectivamente, e energia do *gap* (E_{gbulk}) em torno de 0,14 eV, à temperatura ambiente (PANMAND et al., 2012). O principal interesse na investigação de materiais nanoestruturados semicondutores é devido ao seu efeito de confinamento quântico, fortemente dependente do tamanho do raio. Como consequência da redução da dimensionalidade, a energia de confinamento aumenta com o decréscimo do tamanho da nanoestrutura, modificando as suas propriedades físicas e químicas em função do tamanho do raio.

Nanocristais de Bi_2Te_3 têm sido sintetizados por vários métodos, tais como: coloidal (WANG et al., 2010); hidrotermal (HE et al., 2014) e filmes nanoestruturados crescidos a partir da técnica de Crescimento Epitaxial Molecular (MBE) usando aplicação como dispositivos termoelétricos.

Outra forma de produzir nanocristais de Bi_2Te_3 com um custo relativamente baixo, comparado com outras técnicas, é crescê-los em um sistema vítreo hospedeiro, o qual é sintetizado utilizando o Método de Fusão. Assim, a partir de tratamentos térmicos pós-fusão, os íons precursores se difundem e formam

nanocristais. Dois parâmetros são fundamentais nessa etapa: o tempo e a temperatura de tratamento térmico, que permitem o controle do tamanho dos nanocristais.

Nanocristais semicondutores magnéticos diluídos de Bi_2Te_3 dopados com íons Mn^{2+} têm sido estudados devido às suas significantes propriedades magneto-ópticas, que podem ser exploradas para a fabricação de materiais com potenciais aplicações tecnológicas, como por exemplo, em dispositivos spintrônicos (CHEN et al., 2012 e SILVA et al., 2015). O íon Mn^{2+} atua como centro paramagnético ($S=5/2$), em que seus elétrons do subnível d realizam interações de troca com os elétrons dos subníveis sp do semicondutor hospedeiro (FURDINA, 1988). Esta interação de troca $sp-d$ que ocorrem em SMD V-VI, como, por exemplo, em $\text{Bi}_{2-x}\text{Mn}_x\text{Te}_3$ é fortemente dependente da concentração x de Mn, possibilitando o controle das propriedades optoeletrônicas, magnéticas e estruturais a partir de campos magnéticos (SILVA et al., 2015). Neste contexto, é de fundamental importância científica o desenvolvimento de novas metodologias de sínteses desses novos materiais, uma vez que suas propriedades podem ser controladas em função da concentração de Mn. Diante de tantas possibilidades de aplicações em dispositivos diretamente relacionados à Nanociência e a Nanotecnologia, fica evidenciada a importância dos nanocristais de Bi_2Te_3 e $\text{Bi}_{2-x}\text{Mn}_x\text{Te}_3$, que foi o que motivou o desenvolvimento desta pesquisa.

Neste trabalho, nanocristais de $\text{Bi}_{2-x}\text{Mn}_x\text{Te}_3$ foram crescidos pela primeira vez no sistema vítreo SNAB ($\text{SiO}_2 - \text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3$) pelo Método de Fusão, quando submetido a tratamentos térmicos apropriados. O processo de síntese do sistema vítreo, contendo nanocristais de Bi_2Te_3 e $\text{Bi}_{2-x}\text{Mn}_x\text{Te}_3$, será descrito detalhadamente no Capítulo 3.

2.2 - Objetivos Gerais e Específicos

Os objetivos gerais da pesquisa foram formar e crescer nanocristais de $\text{Bi}_{2-x}\text{Mn}_x\text{Te}_3$ de alta qualidade em um sistema vítreo sintetizado pelo Método de Fusão, seguido por tratamentos térmicos e estudar as propriedades físicas (morfológicas, estruturais e magnéticas) destes nanocristais visando aperfeiçoar os procedimentos de síntese por diferentes metodologias.

Os objetivos específicos da pesquisa são:

- a) Sintetizar nanocristais de $\text{Bi}_{2-x}\text{Mn}_x\text{Te}_3$, adotando a nova matriz vítrea SNAB ($45\text{SiO}_2 - 30\text{Na}_2\text{CO}_3 - 5\text{Al}_2\text{O}_3 - 20\text{B}_2\text{O}_3$) (mol %) + 2,0 Bi_2O_3 (% wt) + 1,0 Te (% wt) + $x\text{Mn}$ (% wt Bi), com $x = 0,0; 0,01; 0,05$ e $0,10$.
- b) Realizar medidas de Análise Térmica Diferencial para determinação da temperatura de transição vítrea (T_g) da matriz vítrea SNAB.
- c) Submeter a matriz vítrea, previamente dopada, a tratamentos térmicos apropriados e em torno de sua T_g para favorecer a difusão controlada de íons Bi^{3+} , Te^{2-} e Mn^{2+} e, conseqüentemente, formar nanocristais de $\text{Bi}_{2-x}\text{Mn}_x\text{Te}_3$.
- d) Realizar caracterizações morfológicas dos nanocristais de $\text{Bi}_{2-x}\text{Mn}_x\text{Te}_3$ por Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET); e Microscopia de Força Magnética (MFM).
- e) Verificar a formação e estimar o tamanho dos nanocristais de Bi_2Te_3 e $\text{Bi}_{2-x}\text{Mn}_x\text{Te}_3$ com base nas imagens de MET.
- f) Verificar a formação da fase magnética em nanocristais de $\text{Bi}_{2-x}\text{Mn}_x\text{Te}_3$ pelas imagens de MFM, para evidenciar a incorporação de íons de Mn^{2+} em nanocristais de Bi_2Te_3 .
- g) Realizar caracterizações estruturais por Difração de Raios-X dos nanocristais de Bi_2Te_3 e $\text{Bi}_{2-x}\text{Mn}_x\text{Te}_3$.
- h) Confirmar, a partir de difratogramas de raios-X, a estrutura cristalina dos nanocristais de Bi_2Te_3 e $\text{Bi}_{2-x}\text{Mn}_x\text{Te}_3$ e verificar se a mesma é modificada com a incorporação dos íons Mn^{2+} nesses nanocristais.
- i) Realizar caracterizações magnéticas dos nanocristais de $\text{Bi}_{2-x}\text{Mn}_x\text{Te}_3$ por Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE).
- j) Comprovar a incorporação dos íons de Mn^{2+} em nanocristais de Bi_2Te_3 , a partir de espectros de RPE.

Capítulo 3

3 - Materiais e Métodos

Neste capítulo, são descritos os detalhes experimentais quanto à fabricação e as técnicas de caracterização utilizadas para a investigação do sistema vítreo SNAB: $45\text{SiO}_2 \cdot 30\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 20\text{B}_2\text{O}_3$ (mol%) dopado com os correspondentes precursores para a formação dos nanocristais de Bi_2Te_3 e $\text{Bi}_{2-x}\text{Mn}_x\text{Te}_3$.

3.1 - Composição Química da Matriz Vítreas

Para escolha da composição química da matriz vítreas SNAB, foi necessário um estudo a respeito das características e funções de cada composto. Selecionados os compostos de interesse e suas respectivas quantidades, as matrizes vítreas foram então sintetizadas. Em seguida, observou-se a qualidade das mesmas, em que se apresentaram livres de higroscopicidade, totalmente transparentes e sem a presença de bolhas. Estas propriedades das matrizes vítreas são indispensáveis para o crescimento de nanocristais. A seguir é apresentado o papel que cada óxido exerce sobre as propriedades da matriz vítreas.

O SiO_2 é formador de vidro, reduzindo o coeficiente de expansão e aumentando a temperatura de trabalho de vidros óxidos.

O Na_2CO_3 é um modificador de rede e é utilizado em matrizes vítreas à base de óxidos para reduzir o ponto de fusão.

O Al_2O_3 atua como formador ou modificador de vidro, sendo, também, utilizado para reduzir a higroscopicidade (absorção de água).

O B_2O_3 é, também, formador de rede e costuma ser adicionado a matrizes vítreas contendo SiO_2 , para abaixar sua temperatura de fusão.

Os reagentes químicos utilizado para a síntese das amostras vítreas dopadas com nanocristais de Bi_2Te_3 e $\text{Bi}_{2-x}\text{Mn}_x\text{Te}_3$ são da marca Sigma-Aldrich, todos com grau de pureza igual ou superior a 98%.

3.2 – Metodologia

Neste tópico são apresentadas o modo de preparo para a síntese pelo Método de Fusão e as técnicas de caracterizações utilizadas para a investigação das propriedades físicas das amostras vítreas dopadas com nanocristais de Bi_2Te_3 e $\text{Bi}_{2-x}\text{Mn}_x\text{Te}_3$. As amostras foram caracterizadas pelas técnicas de Análise Térmica Diferencial (DTA), Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET), Microscopia de Força magnética (MFM), Difração de Raios-X (DRX) e Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE).

3.2.1 - Método de Fusão

Os compostos na forma de pó são adequadamente pesados misturados e homogeneizados. Em seguida, são fundidos em fornos de alta temperatura, utilizando cadinhos de alumina. Essa fusão pode ser efetuada em diferentes condições atmosféricas apropriadas aos objetivos da pesquisa. Logo após a fusão da composição química, o *melt* resultante é entornado sobre uma chapa metálica à temperatura ambiente ou previamente aquecida ou resfriada a temperaturas pré-determinadas, para atingir taxas de resfriamentos apropriados. O esfriamento rápido, *quenching*, é feito para se evitar a precipitação dos íons Bi^{3+} , Te^{2-} e Mn^{2+} e também o crescimento descontrolado das nanoestruturas. O esfriamento lento favorece a rápida nucleação dos cristais e torna impossível o controle do crescimento dos nanocristais.

Esse *melt* solidifica-se, tornando um vidro (sólido não cristalino que apresenta a propriedade de transição vítrea). A dopagem da matriz vítrea sintetizada, pelo método de fusão, é efetuada refundindo-a, já triturada, com a adição do dopante. Adotando-se o mesmo procedimento de resfriamento, o *melt* da matriz vítrea dopada é entornado sobre uma chapa metálica a uma temperatura apropriada aos objetivos da pesquisa. Obtendo-se, desta forma, um vidro dopado com compostos químicos pré-determinados. A seguir será explicado de forma detalhada o método de preparação das amostras estudadas neste trabalho.

3.2.2 - Preparo das Amostras

Na metodologia utilizada para a síntese de nanocristais de Bi_2Te_3 e $\text{Bi}_{2-x}\text{Mn}_x\text{Te}_3$ na matriz vítrea hospedeira SNAB, os dopantes foram acrescentados com percentual em peso relativo à matriz vítrea, de forma que utilizou-se os dopantes Bi_2O_3 , Te e Mn. A concentração de Mn foi calculada de acordo com percentual em peso relativo do Bi presente em Bi_2O_3 , já que para a formação dos nanocristais de Bi_2Te_3 e $\text{Bi}_{2-x}\text{Mn}_x\text{Te}_3$, os íons de Mn^{2+} substituem os íons de Bi^{3+} na estrutura cristalina do Bi_2Te_3 . Esta metodologia tem o objetivo de formar nanocristais de $\text{Bi}_{2-x}\text{Mn}_x\text{Te}_3$ e estudar a influência do Mn na matriz SNAB.

As etapas adotadas durante o processo de síntese das amostras estão descritas nas seções 3.2.2.1 a 3.2.2.5. Na seção 3.2.2.5 são apresentados os tipos de dopantes utilizados, a concentração dos mesmos em cada amostra vítrea e o respectivo tratamento térmico ao quais as amostras foram submetidas.

3.2.2.1 - Primeira Etapa: Pesagem e Sintetização da Matriz Vítrea

Pesou-se a composição da matriz vítrea. Misturou-se bem todos os compostos desta matriz em um recipiente limpo e seco. Fundiu-se o material previamente homogeneizado a 1200°C por 30 min em um forno de alta temperatura, utilizando um cadinho de alumina. Entornou-se o *melt* sobre uma placa de aço inox à temperatura ambiente, obtendo desta forma, placas de vidro com espessura em torno de 2 mm.

3.2.2.2 - Segunda Etapa: Trituração da Matriz Vítrea

Triturou-se a matriz vítrea sintetizada, utilizando um almofariz e um pistilo de porcelana.

3.2.2.3 - Terceira Etapa: Pesagem e Dopagem

Pesaram-se diferentes concentrações de dopantes e os colocaram separadamente em cadinhos de porcelana. Adicionou-se 10g de matriz vítrea a cada concentração de dopante.

3.2.2.4 - Quarta Etapa: Fusão da Matriz Vítrea Dopada

Fundiu-se o vidro triturado e dopado a 1200°C por 30 min, entornou-se o *melt* da matriz vítrea em uma chapa de aço inox a 15°C e o prensou com outra placa semelhante à mesma temperatura.

3.2.2.5 - Quinta Etapa: Tratamentos Térmicos

Submeteram-se os vidros dopados a tratamentos térmicos apropriados para o crescimento de nanocristais provenientes das diferentes dopagens. Esses tratamentos térmicos ocorreram a uma temperatura constante de 500°C, a qual se encontra dentro da faixa de temperatura de transição vítrea (T_g) e de fusão (T_f). Realizou-se o tratamento térmico para o tempo de 10h. A temperatura e o tempo de tratamento térmico influenciam o tamanho e a dispersão dos nanocristais na matriz vítrea. Procurou-se produzir estruturas nanocristalinas com menores tamanhos e dispersão possíveis, utilizando os parâmetros do raio de Bohr devido ao efeito de confinamento quântico.

A Tabela 3.1 apresenta as composições químicas das amostras sintetizadas com o objetivo de formar nanocristais de Bi_2Te_3 e $\text{Bi}_{2-x}\text{Mn}_x\text{Te}_3$.

Tabela 3.1 - Composições das amostras vítreas sintetizadas para a formação dos nanocristais de $\text{Bi}_{2-x}\text{Mn}_x\text{Te}_3$.

| Composição Química | Material |
|---|---|
| $45\text{SiO}_2.30\text{Na}_2\text{CO}_3.5\text{Al}_2\text{O}_3.20\text{B}_2\text{O}_3$ (mol%) | SNAB |
| $45\text{SiO}_2.30\text{Na}_2\text{CO}_3.5\text{Al}_2\text{O}_3.20\text{B}_2\text{O}_3$ (mol%) + $2\text{Bi}_2\text{O}_3$ (% massa da matriz SNAB)+ 1Te ((% massa da matriz SNAB) | Bi_2Te_3 (NCs) |
| $45\text{SiO}_2.30\text{Na}_2\text{CO}_3.5\text{Al}_2\text{O}_3.20\text{B}_2\text{O}_3$ (mol%) + $2\text{Bi}_2\text{O}_3$ (% massa da matriz SNAB)+ 1Te (% massa da matriz SNAB) + 5%Mn (em função da concentração de Bi) | $\text{Bi}_{1,95}\text{Mn}_{0,05}\text{Te}_3$ (NCs) |
| $45\text{SiO}_2.30\text{Na}_2\text{CO}_3.5\text{Al}_2\text{O}_3.20\text{B}_2\text{O}_3$ (mol%) + $2\text{Bi}_2\text{O}_3$ (% massa da matriz SNAB)+ 1Te (% massa da matriz SNAB) + 10%Mn (em função da concentração de Bi) | $\text{Bi}_{1,90}\text{Mn}_{0,10}\text{Te}_3$ (NCs) |
| $45\text{SiO}_2.30\text{Na}_2\text{CO}_3.5\text{Al}_2\text{O}_3.20\text{B}_2\text{O}_3$ (mol%) + 5%Mn (em função da concentração de Bi) | SNAB:0,05Mn |
| $45\text{SiO}_2.30\text{Na}_2\text{CO}_3.5\text{Al}_2\text{O}_3.20\text{B}_2\text{O}_3$ (mol%) + 10%Mn (em função da concentração de Bi) | SNAB:0,10Mn |

Fonte: Do autor, 2016.

3.2.3 – Técnicas de Caracterização

A seguir são apresentadas as técnicas de caracterização utilizadas para a investigação das propriedades físicas dos nanocristais de Bi_2Te_3 e $\text{Bi}_{2-x}\text{Mn}_x\text{Te}_3$.

3.2.3.1 – Análise Térmica Diferencial (DTA)

A determinação da temperatura de transição vítrea (T_g) da matriz vítrea SNAB foi obtida pela técnica de Análise Térmica Diferencial (DTA). A amostra vítrea de composição $45\text{SiO}_2.30\text{Na}_2\text{CO}_3.5\text{Al}_2\text{O}_3.20\text{B}_2\text{O}_3$ (mol%) foi triturada para formar um pó bem fino com granulometria de $54\mu\text{m}$ e com massa de 10 gramas para a análise.

Para a obtenção dos termogramas de DTA foi utilizado um analisador Shimadzu DTA-50, com uma taxa de aquecimento de $20^\circ\text{C}/\text{min}$. As medidas foram realizadas no Instituto de Física da Universidade Federal de Uberlândia.

3.2.3.2 – Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

Para a obtenção das imagens dos nanocristais crescidos na matriz vítrea foi utilizado um Microscópio Eletrônico de Transmissão em colaboração com o Laboratório Multiusuário de Microscopia de Alta Resolução, do Instituto de Física da Universidade Federal de Goiás, modelo JEM-2100 (JEOL, 200 kV), representada na figura 3.1.

Figura 3.1 – Imagens do Microscópio Eletrônico de Transmissão modelo JEM-2100 (JEOL, 200 kV). (Laboratório Multiusuário de Microscopia de Alta Resolução – UFG).



Fonte: Do autor, 2016.

Para a realização das medidas de MET as amostras vítreas de composição $45\text{SiO}_2 \cdot 30\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 20\text{B}_2\text{O}_3$ (mol%) + $2\text{Bi}_2\text{O}_3$ (% massa da matriz SNAB) + 1Te (% massa da matriz SNAB) + $x\text{Mn}$ (em função da concentração de Bi), para $x = 0$ e 10% foram trituradas para formar um pó com granulometria de $54\mu\text{m}$ e em seguida foram dispersas em água ultrapura e sonificadas por 10 minutos em banho ultrasom. Após decantação por 10 minutos as partículas sobrenadantes são depositadas em uma tela de cobre revestida com carbono.

3.2.3.3 – Microscopia de Força Magnética (MFM)

Para o estudo da presença de momentos magnéticos em nanocristais semicondutores magnéticos diluídos foi utilizada a técnica de detecção de

Microscopia de Força Magnética (MFM), que se refere a um dos modos de operação do Microscópio de Força Atômica (MFA), investigando a topografia de amostras magnetizadas, em que é possível obter uma imagem topográfica e, simultaneamente, a sua distribuição de magnetização na superfície. Nesta técnica, utiliza-se uma ponta magnetizada, em que o cantilever oscila, geralmente, no modo dinâmico sobre a superfície da amostra, obtendo, dessa forma, uma imagem topográfica. Em seguida, o cantilever é levantado a uma altura dz da superfície da amostra, seguindo exatamente o mesmo contorno topográfico, permitindo a formação de imagens com base na informação magnética obtida para a superfície da amostra.

Neste trabalho, as análises de Microscopia de Força Magnética (MFM) das amostras vítreas, contendo nanocristais de Bi_2Te_3 e $\text{Bi}_{2-x}\text{Mn}_x\text{Te}_3$, foram realizadas, utilizando um Scanning Probe Microscope (SPM-9600) Shimadzu no modo dinâmico para obter a topografia da superfície da amostra e, no *lift mode*, para obter a fase magnética. No modo dinâmico levantado (*lift mode*), a distância entre ponta-amostra variou em torno de dezenas a centenas de nanômetros. Para a realização das medidas de MFM as amostras vítreas de composição $45\text{SiO}_2.30\text{Na}_2\text{CO}_3.5\text{Al}_2\text{O}_3.20\text{B}_2\text{O}_3$ (mol%) + $2\text{Bi}_2\text{O}_3$ (% massa da matriz SNAB) + 1Te (% massa da matriz SNAB) + $x\text{Mn}$ (em função da concentração de Bi), para $x = 0$ e 10% foram polidas com a lixa d' água com granulometria de 600, 1500 e 2000, respectivamente. Estas imagens foram registradas a fim de confirmar a formação de nanocristais com fase magnética na matriz vítrea SNAB. Estas medidas de MFM foram realizadas no Instituto de Física da Universidade Federal de Uberlândia.

3.2.3.4 – Difração de Raios-X (DRX)

A técnica de Difração de Raios-X é a mais indicada na determinação das fases cristalinas presentes em materiais vítreos. Isto é possível porque na maior parte dos sólidos (cristais), os átomos se ordenam em planos cristalinos separados entre si por distâncias da mesma ordem de grandeza dos comprimentos de onda dos Raios-X. Ao incidir um feixe de Raios-X em um cristal, o mesmo interage com os átomos presentes, originando o fenômeno de difração. As vantagens da técnica de DRX para a caracterização de fases são: a simplicidade e a confiabilidade dos

resultados obtidos, a possibilidade de análise de materiais compostos por uma mistura de fases e uma análise quantitativa destas fases.

Neste trabalho, as medidas de DRX foram realizadas em um difratômetro XRD-6000 Shimadzu, utilizando a radiação monocromática Cu-K α_1 ($\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$), com passo angular de 0.02° na faixa de 20° a 50° . A identificação das fases cristalinas presente nos difratogramas foi realizada com ajuda das tabelas JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards). Para a realização das medidas de DRX as amostras vítreas de composição $45\text{SiO}_2.30\text{Na}_2\text{CO}_3.5\text{Al}_2\text{O}_3.20\text{B}_2\text{O}_3$ (mol%) + $2\text{Bi}_2\text{O}_3$ (% massa da matriz SNAB) + 1Te (% massa da matriz SNAB) + $x\text{Mn}$ (em função da concentração de Bi), para $x = 0, 1, 5$ e 10% foram trituradas para formar um pó bem fino com granulometria de $54\mu\text{m}$. Estas medidas de DRX foram realizadas no Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia.

3.2.3.5 – Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE)

A Ressonância Paramagnética Eletrônica é uma técnica utilizada para a investigação de materiais com propriedades paramagnéticas. Os estudos por essa técnica, para os resultados obtidos, confirmam que o estado de oxidação do Mn é $2+$, sendo os íons Mn^{2+} , incorporados em dois diferentes sítios da estrutura cristalina dos nanocristais de Bi_2Te_3 presentes na matriz hospedeira SNAB.

Os princípios fundamentais da RPE podem ser descritos classicamente da seguinte forma: qualquer carga girando comporta-se como um ímã, com seus polos na direção do eixo de rotação. Um elétron possui um momento magnético angular intrínseco rotacional \vec{S} , chamado spin e conseqüentemente um momento magnético $\vec{\mu}_e$ que é proporcional e colinear com \vec{S} . A relação entre estas grandezas é chamada razão giromagnética ($\gamma = \frac{\mu_e}{S}$). Quanto à quantização, o vetor spin \vec{S} ($1/2$) pode assumir os valores $\pm \frac{1}{2}$ em unidades múltiplas de \hbar . Se um sistema que contém elétrons desemparelhados, ou seja, com $\text{spin} \neq 0$, é colocado em um campo magnético externo \vec{H} , a energia do sistema será dada por:

$$S = \frac{1}{2}, E = -\vec{\mu}_e \cdot \vec{H} = -g_e \beta \vec{S} \cdot \vec{H} = \pm \frac{1}{2} g_e \beta H, \quad (3.1)$$

onde g_e é a constante chamada fator-g e β é o magnéton de Bohr para o elétron.

Todo spin eletrônico ($S = 1/2$) é então orientado na mesma direção (paralela) ou direção oposta (antiparalela) em relação à \vec{H} . Na ausência de um campo magnético, os elétrons ficam orientados aleatoriamente. Sob a ação um campo magnético aplicado, \vec{H} existem duas populações de spins e uma diferença de energia, ΔE igual a:

$$\Delta E = g_e \beta H . \quad (3.2)$$

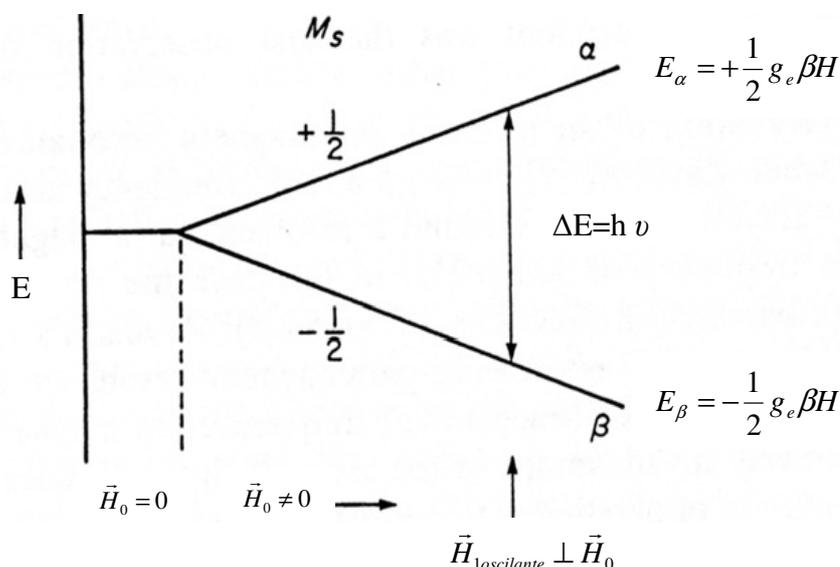
No equilíbrio a razão entre as populações de dois estados é dada pela lei de Maxwell-Boltzmann:

$$\frac{n^+}{n^-} = \exp\left(-\frac{\Delta E}{K_B T}\right) \cong 1 - \frac{\Delta E}{K_B T} . \quad (3.3)$$

Onde K_B é constante de Boltzmann e n^+ e n^- são populações de elétrons com $+\frac{1}{2}$ e $-\frac{1}{2}$, respectivamente.

Ao se submeter um sistema de spins eletrônicos a um campo magnético \vec{H} e a uma luz incidente de frequência ν , perpendicular ao campo magnético, o spin do elétron muda de direção antiparalela para a direção paralela. Isso ocorre quando o fator de energia $h\nu$ é tal que a condição $\Delta E = g_e \beta H = h\nu$ é atingida. Essa é a condição de ressonância que implica em absorção de energia (Figura 3.2).

Figura 3.2 - Níveis de energia de um spin eletrônico $S = \frac{1}{2}$ submetido a um campo magnético \vec{H} , para $g_e \geq 0$.



Fonte: Silva, 2008.

O retorno do elétron ao estado de spin inicial está associado ao equilíbrio de Boltzmann. Esse libera sua energia $h\nu$ que é dissipada através da estrutura. Isso é denominado relaxação spin-rede e caracterizada pelo tempo T_1 . O retorno ao estado inicial também ocorre por troca de energia entre os spins, sem perda de energia para a rede e, é chamado de relaxação spin-spin, caracterizada pela constante de tempo T_2 (ALTSCHULER and KOZIREV, 1964).

As medidas de RPE foram realizadas nas amostras vítreas de composição $45\text{SiO}_2 \cdot 30\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 20\text{B}_2\text{O}_3$ (mol%) + $2\text{Bi}_2\text{O}_3$ (% massa da matriz SNAB) + 1Te (% massa da matriz SNAB) + $x\text{Mn}$ (em função da concentração de Bi), para $x = 0, 1, 5$ e 10% (SNAB: $\text{Bi}_{2-x}\text{Mn}_x\text{Te}_3$ NCs) e para $45\text{SiO}_2 \cdot 30\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 20\text{B}_2\text{O}_3$ (mol%) + $x\text{Mn}$ (em função da concentração de Bi), para $x = 5$ e 10% (SNAB: $x\text{Mn}$). As amostras foram trituradas para formar um pó bem fino com granulometria de $54\mu\text{m}$ e com massa de 30 gramas para a análise. As medidas de ressonância paramagnética eletrônica foram realizadas na banda X com frequência aproximada de 9,75 GHz, usando um espectrômetro Bruker ST ER4102. Estas medidas de RPE foram realizadas no Instituto de Física da USP de São Paulo.

Capítulo 4

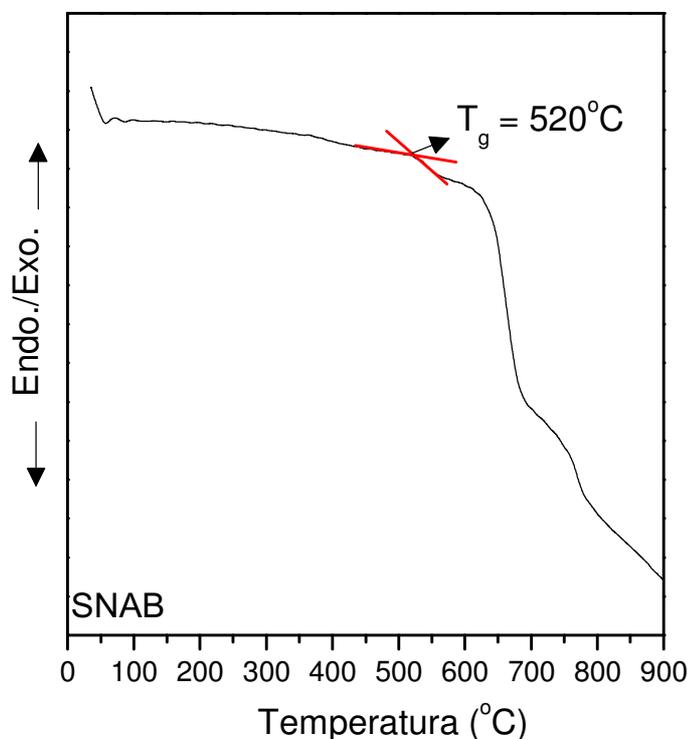
4 – Resultados e Discussões

Neste tópico, estão apresentados os resultados e as discussões a partir das técnicas de caracterizações utilizadas. Essas consistem em análise térmica por Análise Térmica Diferencial (DTA), estrutural por Difração de Raios-X (DRX); morfológicas por Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) e Microscopia de Força Magnética (MFM); e magnética por Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE) de nanocristais de Bi_2Te_3 e $\text{Bi}_{2-x}\text{Mn}_x\text{Te}_3$ crescidos em matrizes vítreas.

4.1 – Determinação da Temperatura de Transição Vítreas (T_g)

A Figura 4.1 mostra os termogramas de DTA da matriz vítrea SNAB no qual se obteve o valor da temperatura de transição vítrea em torno de $T_g = 520^\circ\text{C}$. Nos termogramas de Análise Térmica Diferencial (DTA) da matriz vítrea SNAB observa-se que não há nenhum pico de cristalização. Diante deste resultado, pode-se concluir que essa matriz é termicamente estável à temperatura ambiente. Isto é um forte indício de que esta nova matriz vítrea poderá apresentar uma alta resistência mecânica, podendo ser aplicada como meio ativo para *laser*. Além disso, diante da temperatura de transição vítrea encontrada para as amostras, em torno de 520°C , foi possível confirmar que as temperaturas de 500°C são completamente adequadas para o tratamento térmico das amostras vítreas. Assim, essas temperaturas são capazes de promover a difusão dos íons precursores Bi^{3+} , Te^{2-} e Mn^{2+} , que estão inseridos na matriz vítrea, favorecendo a formação e o crescimento dos nanocristais de Bi_2Te_3 e $\text{Bi}_{2-x}\text{Mn}_x\text{Te}_3$, sem que ocorra a cristalização da matriz vítrea SNAB.

Figura 4.1 – Termograma de DTA da matriz vítrea SNAB com valor em torno de $T_g = 520^\circ\text{C}$.



Fonte: Do autor, 2016.

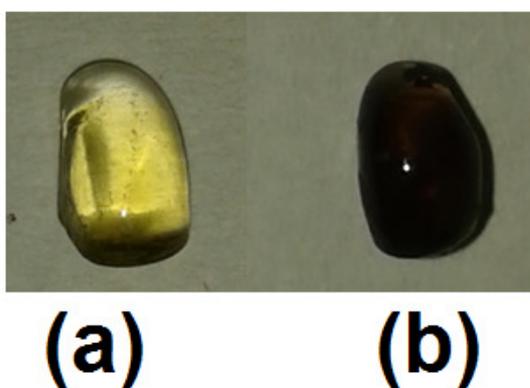
4.2 - Tratamentos Térmicos para o Desenvolvimento de Nanocristais de Bi_2Te_3 e $\text{Bi}_{2-x}\text{Mn}_x\text{Te}_3$

Os processos cinéticos envolvidos no desenvolvimento de nanocristais semicondutores (pontos quânticos) em uma matriz vítrea são de grande importância. A obtenção de um sistema com características típicas de confinamento quântico é possível só através do controle das dimensões dessas nanoestruturas, que têm uma ligação direta com o tratamento térmico ao qual esses materiais dopados são submetidos. O processo é controlado pela difusão dos íons de Bi^{3+} , Mn^{2+} e Te^{2-} na matriz vítrea quando submetida a determinados tratamentos térmicos, em torno da temperatura de transição vítrea (T_g). Portanto, conhecendo-se os valores de T_g , obtidas por calorimetria diferencial de varredura, das matrizes vítreas, adotou-se a temperatura de 500°C , à qual foram submetidas, por intervalos de tempos

crecentes, para favorecer o crescimento de pontos quânticos de Bi_2Te_3 e $\text{Bi}_{2-x}\text{Mn}_x\text{Te}_3$.

Observou-se que as matizes vítreas dopadas com nanocristais de Bi_2Te_3 e $\text{Bi}_{2-x}\text{Mn}_x\text{Te}_3$ ao serem submetidas aos referidos tratamentos térmicos tiveram as suas colorações modificadas de amarela para preta, como mostrado na Figura 4.2, dando indícios da formação de nanocristais.

Figura 4.2 – Fotografias da matriz vítrea com nanocristais de Bi_2Te_3 (a) sem tratamento térmico e (b) com tratamento a 500°C por 10 horas.

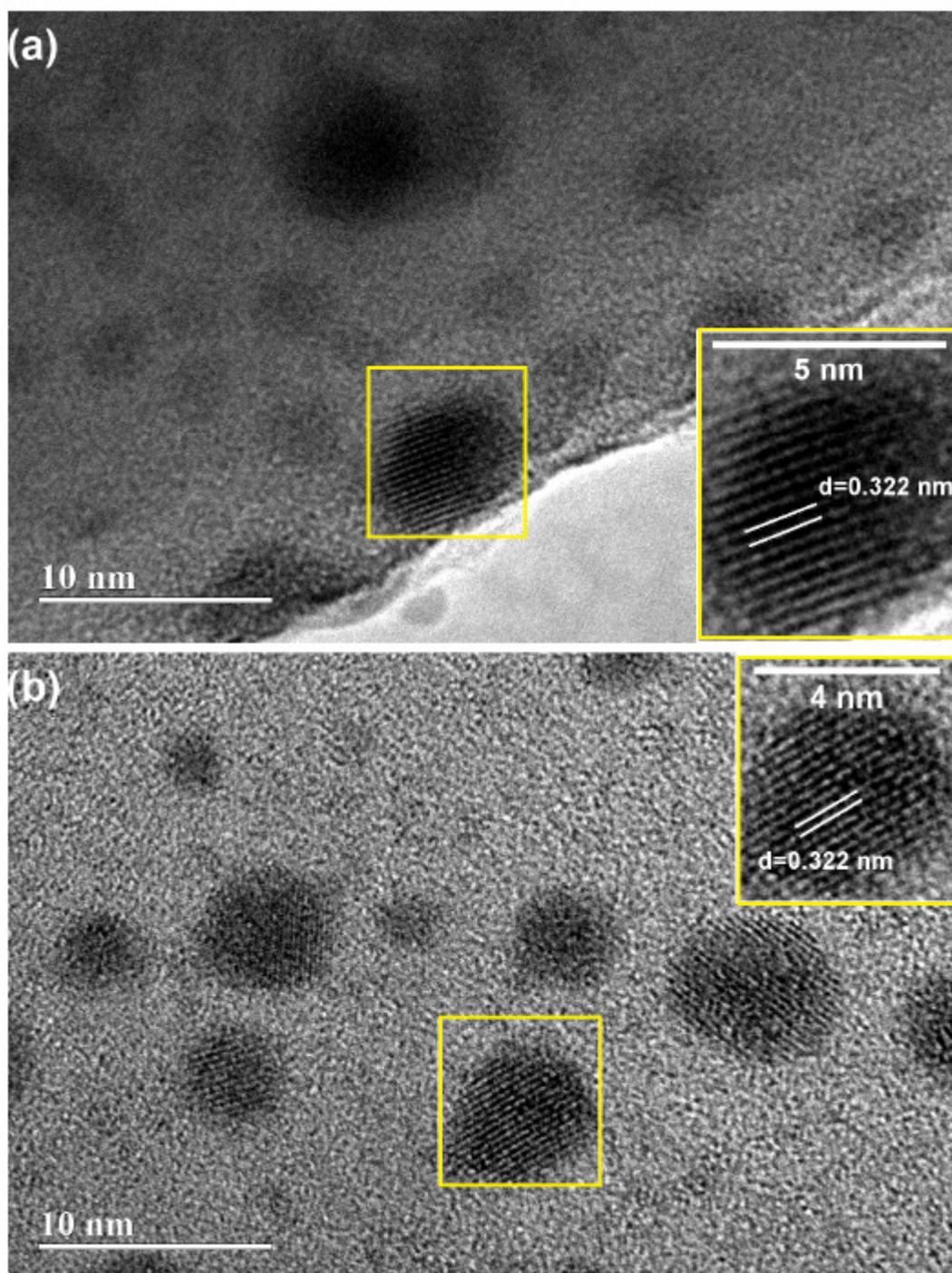


Fonte: Do autor, 2016.

4.3 – Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

Para confirmar a formação de nanocristais de $\text{Bi}_{2-x}\text{Mn}_x\text{Te}_3$ na matriz vítrea SNAB, foram realizadas medidas de Microscopia Eletrônica de Transmissão que são apresentadas na Figura 4.3 para as concentrações de (a) $x = 0,00$ e (b) $x = 0,10$, com tamanhos uniformes de 4 e 5 nm, respectivamente. O espaçamento (d) estimado entre os planos de cristalografia dos nanocristais de $\text{Bi}_{2-x}\text{Mn}_x\text{Te}_3$ é de aproximadamente 0,322 nm. O espaçamento d_{015} é atribuído ao plano cristalino (015), o qual corresponde ao pico de difração observada nas medidas de DRX. A análise das imagens e a estimativa do espaçamento (d) entre os planos cristalinos foram feitas utilizando o programa ImageJ.

Figura 4.3 – Imagens de MET dos nanocristais de $\text{Bi}_{2-x}\text{Mn}_x\text{Te}_3$ com: (a) $x = 0,00$ e (b) $x = 0,10$, com tamanhos uniformes de 4 e 5 nm respectivamente.

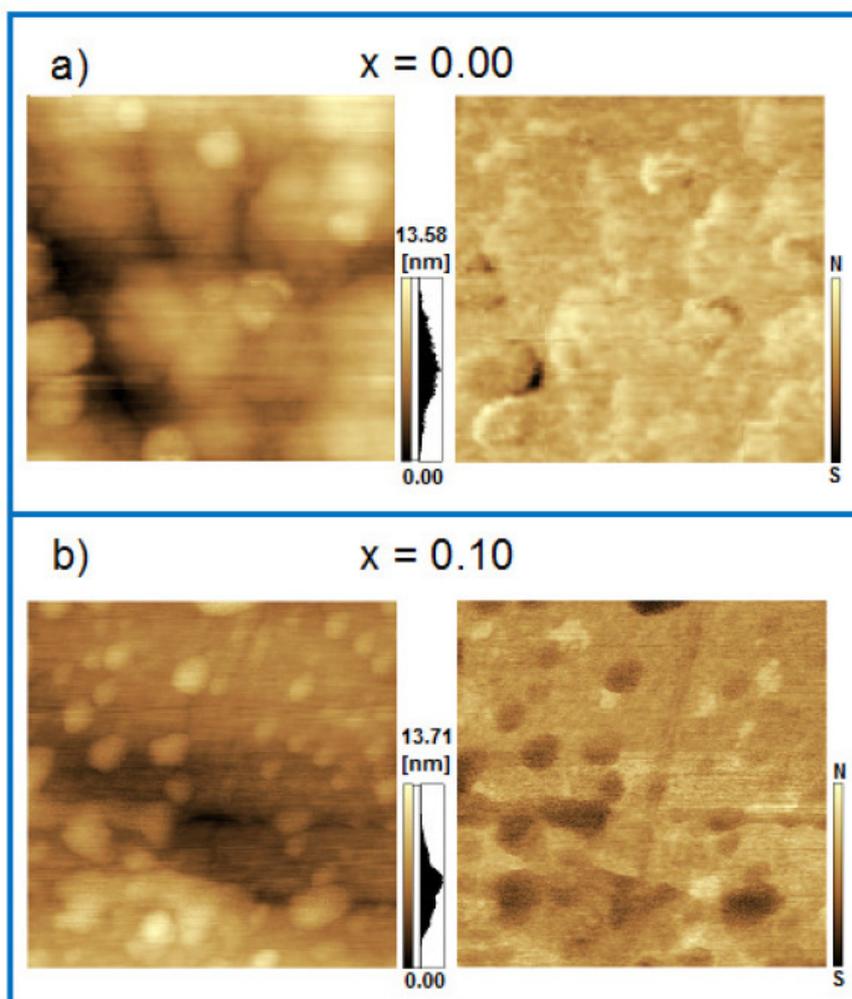


Fonte: SILVA et al., 2015.

4.4 – Microscopia de Força Magnética (MFM)

A técnica experimental de MFM possibilita averiguar a formação de fases magnéticas em sistemas nanoestruturados crescidos em matrizes vítreas. Imagens MFM (400x400 nm) são mostradas na Figura 4.4 e foram utilizadas para as investigações magnéticas de nanocristais de $\text{Bi}_{2-x}\text{Mn}_x\text{Te}_3$ na matriz vítrea hospedeira SNAB com as concentrações de (a) $x = 0,00$, (b) $x = 0,10$. Imagens topográficas são mostradas nos painéis da esquerda, e imagens de fase magnética correspondente são mostradas nos painéis direitos. O contraste brilhante/escuro nas imagens da fase magnética MFM é atribuído à resposta magnética de nanocristais de $\text{Bi}_{2-x}\text{Mn}_x\text{Te}_3$ quando induzido por uma ponta magnetizada. O contraste brilhante/escuro é devido à repulsão/atração da ponta magnetizada para os nanocristais, representada na barra vertical, como ao norte (N) (sul (S)) polos. O contraste de fase magnética não aparece para a amostra contendo nanocristais de Bi_2Te_3 não dopados.

Figura 4.4 – Imagens de MFM de NCs de $\text{Bi}_{2-x}\text{Mn}_x\text{Te}_3$ crescidos na matriz vítrea SNAB, tratada termicamente a 500°C por 10 h, com concentrações: (a) $x = 0$ no painel e (b) $x = 0,10$ no painel. As imagens correspondem áreas de $400\text{ nm} \times 400\text{ nm}$.



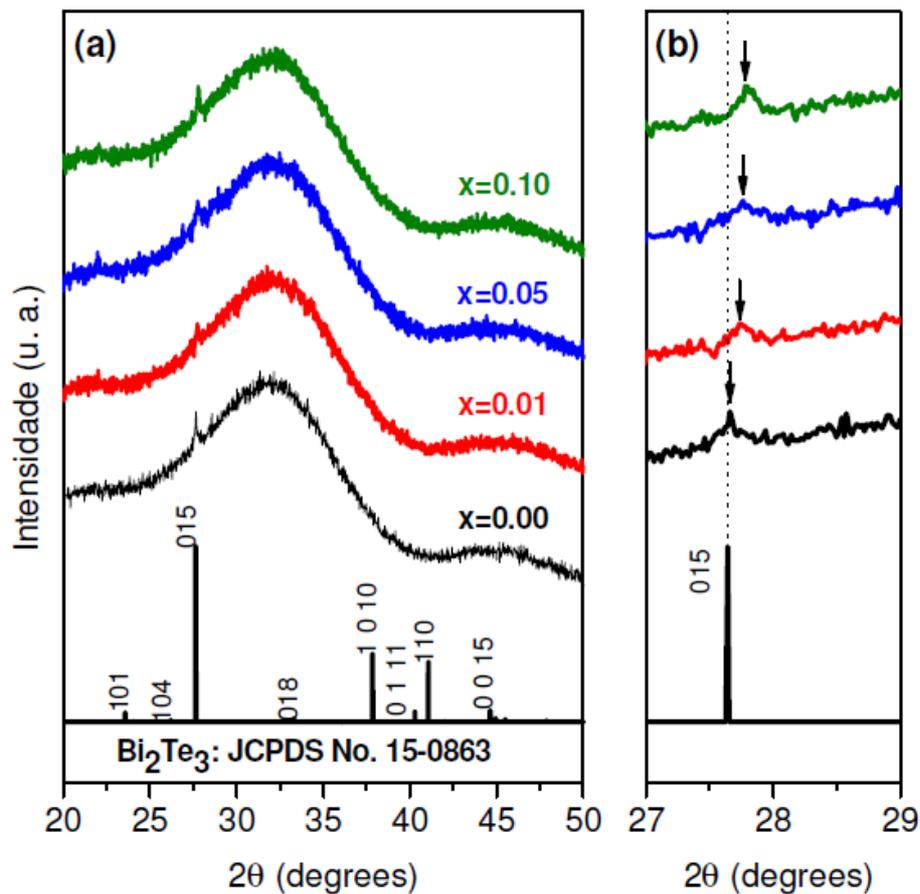
Fonte: SILVA et al., 2015.

4.5 – Difração de Raios-X (DRX)

A investigação das amostras vítreas no qual foram crescidos nanocristais de $\text{Bi}_{2-x}\text{Mn}_x\text{Te}_3$, por DRX, permite averiguar a formação desses nanocristais como também a possível incorporação de íons de Mn^{2+} na estrutura cristalina dos nanocristais de Bi_2Te_3 . Medidas de DRX de nanocristais de $\text{Bi}_{2-x}\text{Mn}_x\text{Te}_3$ são mostradas na Figura 4.5 (a) para $x = 0,00, 0,01, 0,05$ e $0,10$. O pico de difração observado é atribuído ao plano cristalino (015) e identificada pelo padrão JCPDS 15-0863, característico da fase hexagonal de Bi_2Te_3 . Em geral, os picos de difração

de nanocristais em matrizes vítreas são difíceis de observar devido à fase amorfa do vidro. Já a incorporação de íons de Mn^{2+} na estrutura cristalina do Bi_2Te_3 é atribuída pelo deslocamento do pico de difração (015) para ângulos maiores, esse deslocamento pode ser observado na figura 4.5 (b).

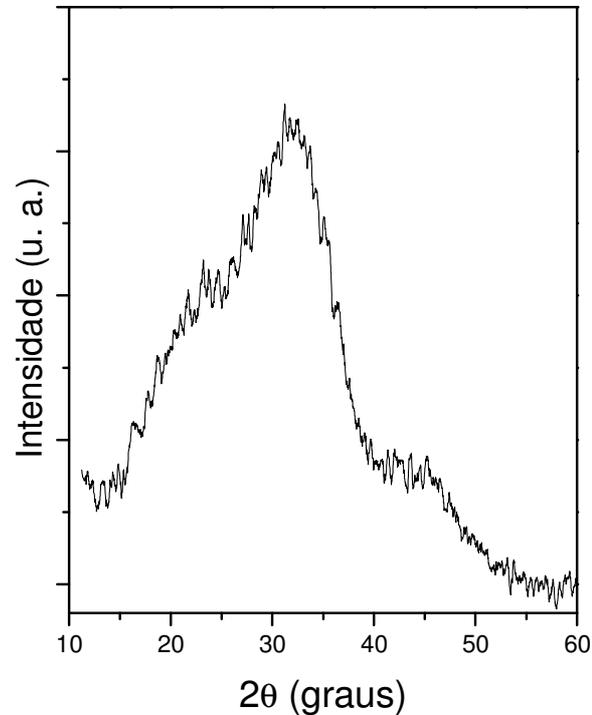
Figura 4.5 – (a) Difratogramas de raios-X de nanocristais de $Bi_{2-x}Mn_xTe_3$ crescidos na matriz vítrea SNAB para $x = 0,00, 0,01, 0,05$ e $x = 0,10$. (b) Deslocamento para maiores ângulos do pico de difração (015) de nanocristais de $Bi_{2-x}Mn_xTe_3$.



Fonte: SILVA et al., 2015.

A figura 4.6 apresenta o difratograma da matriz vítrea SNAB no qual não se observa a formação de fases cristalinas.

Figura 4.6 – Difratoograma de raios-X da matriz vítrea SNAB.



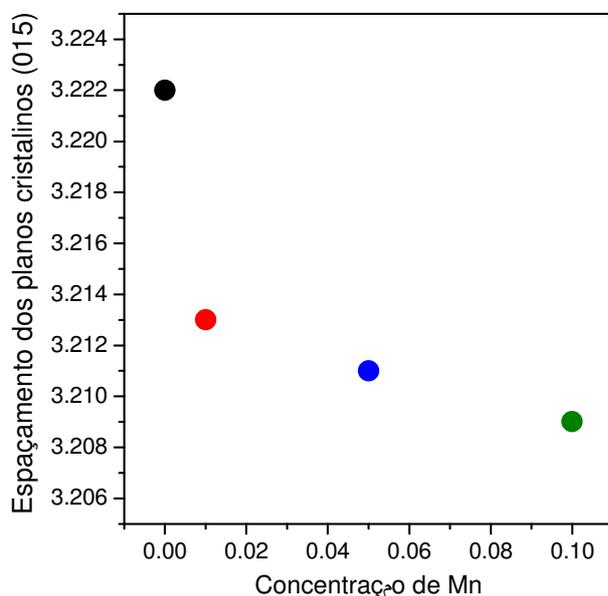
Fonte: SILVA et al., 2015.

As reduções do espaçamento (d) dos planos cristalinos (015) com o aumento da concentração- x são mostradas na figura 4.7. A diminuição do espaçamento d sugere que os íons Mn^{2+} substituem os íons de Bi^{3+} na estrutura cristalina dos nanocristais de Bi_2Te_3 . A estimativa do espaçamento d foi dada pela equação 4.1.

$$d_{015}^{Bi_{2-x}Mn_xTe_3} \approx \frac{(2-x)}{2} d_{Bi-Te} + \frac{x}{2} d_{Mn-Te} \quad (4.1)$$

Distância entre planos (015) vizinhos, a partir de medições de DRX à temperatura ambiente e usando a linha Cu-Ka1 e $L^{1/4}$ 1,54056 Å.

Figura 4.7 – Estimativa do espaçamento (d) entre os planos cristalinos vizinhos (015) de nanocristais de $\text{Bi}_{2-x}\text{Mn}_x\text{Te}_3$ crescidos na matriz vítrea SNAB utilizando a equação 4.1.



Fonte: SILVA et al., 2015.

Na figura 4.7, à medida que aumentou a concentração de Mn, a distância entre os planos (015) diminuiu, já que o raio iônico do Mn é menor que do Bi, evidenciando a substituição.

4.6 – Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE)

Um dos estudos das propriedades magnéticas do manganês em matrizes hospedeiras pode ser realizado a partir da técnica de RPE. Os estudos por essa técnica, para os resultados obtidos, confirmam que o estado de oxidação do Mn é $2+$, sendo os íons Mn^{2+} pertencentes ao grupo 3d. Os íons livres desse grupo apresentam em sua configuração fundamental a camada 3d incompleta, sendo essa camada responsável pelo paramagnetismo. Na presença de uma rede cristalina os íons Mn^{2+} passam a ter os níveis eletrônicos desdobrados pelo campo cristalino. Este desdobramento faz diminuir a contribuição do movimento orbital do momento magnético, sendo o magnetismo destes íons atribuído fundamentalmente ao *spin* do elétron.

As interações decorrentes do *spin* do elétron ($S = 5/2$) com o *spin* nuclear ($I = 5/2$), para íons Mn^{2+} , geram os desdobramentos hiperfinos, onde cada subnível eletrônico M_S é desdobrado em $(2I + 1)$ subníveis nucleares M_I . Para analisar os resultados de RPE de íons Mn^{2+} em nanocristais de Bi_2Te_3 , pode-se considerar a Hamiltoniana de *spin* com simetria axial, que é representada pela equação 4.2 (JIAN, 2003):

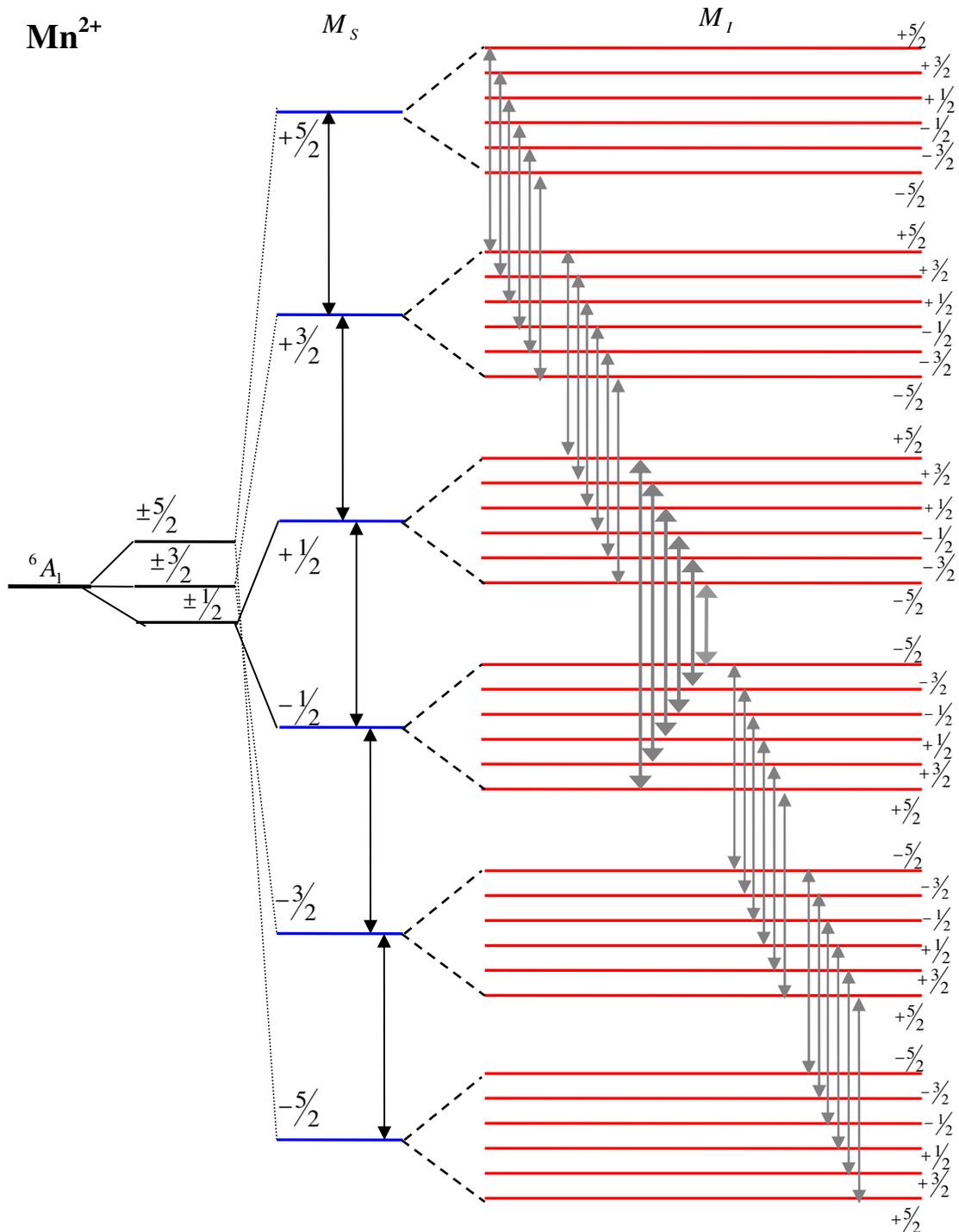
$$\hat{H} = \mu_B g_e \vec{S} \cdot \vec{B} + A \vec{S} \cdot \vec{I} \quad (4.2)$$

Onde o primeiro termo da Hamiltoniana representa a interação Zeeman, sendo μ_B o magneto de Bohr, g_e o fator-g do elétron, \vec{B} o vetor campo magnético externo aplicado e \vec{S} o spin eletrônico. O segundo termo representa a interação entre o spin eletrônico (\vec{S}) com o spin nuclear (\vec{I}), onde A representa a constante hiperfina..

Em um campo magnético, a degenerescência de spin dos íons de Mn^{2+} pode ser “levantada” pelo desdobramento Zeeman, resultando em seis níveis de energia classificados pelo número quântico de spin eletrônico magnético $M_S = \pm \frac{5}{2}, \pm \frac{3}{2}, \pm \frac{1}{2}$.

Devido ao desdobramento hiperfino, cada uma destas seis transições poderá ser desdobrada em outros seis níveis hiperfinos caracterizados por um número quântico de spin nuclear magnético $M_I = \pm \frac{5}{2}, \pm \frac{3}{2}, \pm \frac{1}{2}$. As principais linhas hiperfinas nos espectros são devido às transições $\Delta M_S = \pm 1$ permitidas, com $\Delta M_I = 0$. Se a regra de seleção é quebrada as outras linhas (transições proibidas) com $\Delta M_I \neq 0$ podem também ser observadas. Por isso, os típicos espectros de RPE com íons de Mn^{2+} tendo $S = 5/2$ e $I = 5/2$ para spins eletrônico e nuclear produzirão 30 linhas; as cinco transições de estrutura fina desdobram em seis linhas hiperfinas. Desde que a incorporação de íons com transição metálica em NCs causa mudanças nos números de coordenação, este efeito modifica o campo cristalino e, portanto, os espectros de RPE. Para nanocristais de Bi_2Te_3 dopados com Mn, as linhas hiperfinas foram observadas somente para as transições centrais associadas com níveis $M_S = 1/2 \leftrightarrow -1/2$. A localização de Mn^{2+} ocorrendo em dois diferentes sítios do NC, superfície e núcleo, pode ser determinada por medidas de RPE, no qual, os valores da constante hiperfina (A) dependem fortemente das características do campo cristalino.

Figura 4.8 – Desdobramento fino e hiperfino das linhas de absorção ressonante do íon Mn^{2+} , que possui $S = 5/2$ e $I = 5/2$.



Fonte: Silva, 2008.

A figura 4.8 apresenta o desdobramento das linhas no espectro RPE do íon Mn^{2+} , onde cada uma das linhas da estrutura fina desdobra-se em 6 linhas

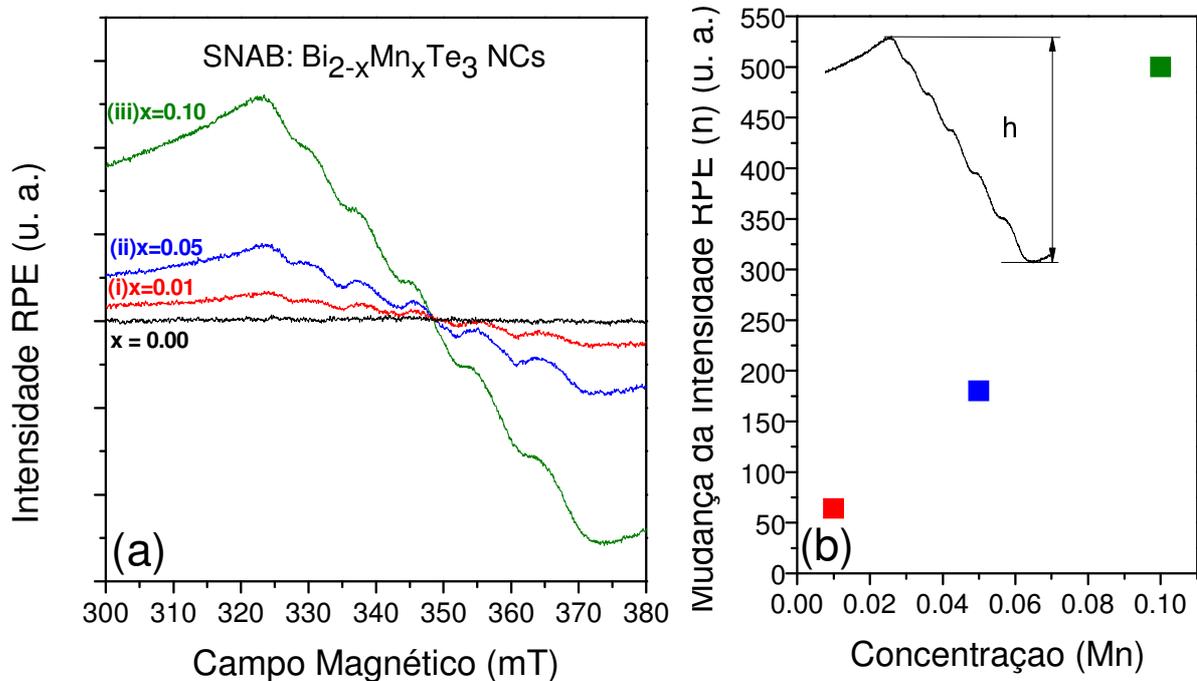
adicionais hiperfinas. O número total de níveis de energia será $(2S + 1)(2I + 1)$, resultando em 36 níveis com 30 transições permitidas, sendo $\Delta M_S = \pm 1$ e $\Delta M_I = 0$.

Os espectros de RPE obtidos correspondem à transição eletrônica $+\frac{1}{2} \leftrightarrow -\frac{1}{2}$, em banda X de frequência de micro-ondas. O espectro com as seis linhas hiperfinas é detectado em torno de 345 mT.

4.6.1 – Ressonância Paramagnética Eletrônica em Nanocristais de $\text{Bi}_{2-x}\text{Mn}_x\text{Te}_3$

As separações de nível de energia devido ao desdobramento de Zeeman em íons Mn^{2+} incorporados em nanocristais de Bi_2Te_3 foram investigadas por espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE) para $x = 0,00, 0,01, 0,05, \text{ e } 0,10$ e são mostrados na figura 4.9 (a). As seis linhas hiperfinas que aparecem nos espectros de RPE típicas da banda-X são atribuídas às interações de *spin*-elétron e *spin*-núcleo de íons Mn^{2+} incorporados na estrutura cristalina de nanocristais de Bi_2Te_3 . O desdobramento das linhas no espectro RPE do Mn^{2+} , em que cada uma das linhas da estrutura fina desdobra-se em 6 linhas adicionais hiperfinas. O sinal de fundo é proporcional à concentração- x de Mn^{2+} incorporados nos nanocristais de Bi_2Te_3 , como observado na Figura 4.9 (b) que mostra a alteração da intensidade de RPE (h) em função da concentração de Mn, esta alteração é atribuída à maior interação dos íons de Mn-Mn (HO et al., 2010 E BEAULAC et al., 2010).

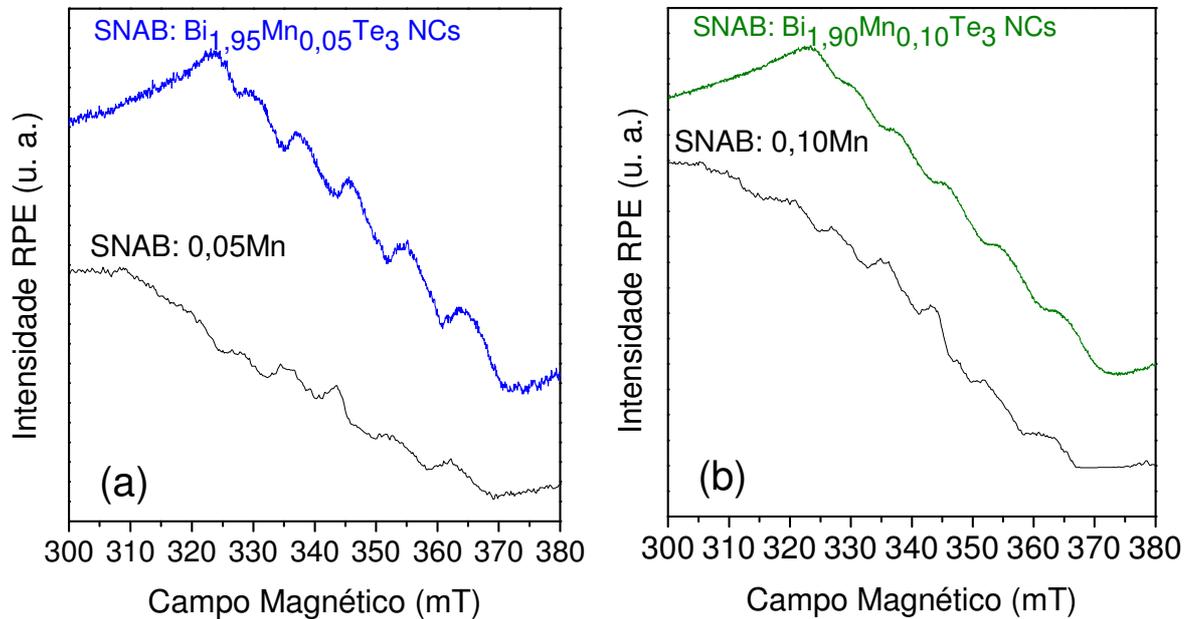
Figura 4.9 – (a) Espectros RPE de nanocristais de $\text{Bi}_{2-x}\text{Mn}_x\text{Te}_3$ crescidos em matrizes vítreas para $x = 0,00, 0,01, 0,05$ e $x = 0,10$, correspondendo à transição eletrônica $+\frac{1}{2} \leftrightarrow -\frac{1}{2}$. (b) Variação da intensidade de RPE (h) para diferentes concentrações.



Fonte: SILVA et al., 2015.

A diferença entre as amostras vítreas (SNAB: $x\text{Mn}$ e SNAB: $\text{Bi}_{2-x}\text{Mn}_x\text{Te}_3$) é observada nos espectros de RPE e são mostradas na Figura 4.10, para (a) $x = 0,05$ e (b) $x = 0,10$. Nas amostras vítreas em que se tem a presença de nanocristais de $\text{Bi}_{2-x}\text{Mn}_x\text{Te}_3$ fica evidente a influência do campo cristalino do Bi_2Te_3 para que ocorra a interação hiperfina. A interação hiperfina observada no espectro das amostras vítreas dopadas com Mn^{2+} não é tão evidente como aquela observada para nanocristais de $\text{Bi}_{2-x}\text{Mn}_x\text{Te}_3$. Esta diferença poderia possivelmente ser atribuída a formação de pequenas ilhas de MnO em fase cristalina (MUKHERJEE, 2006).

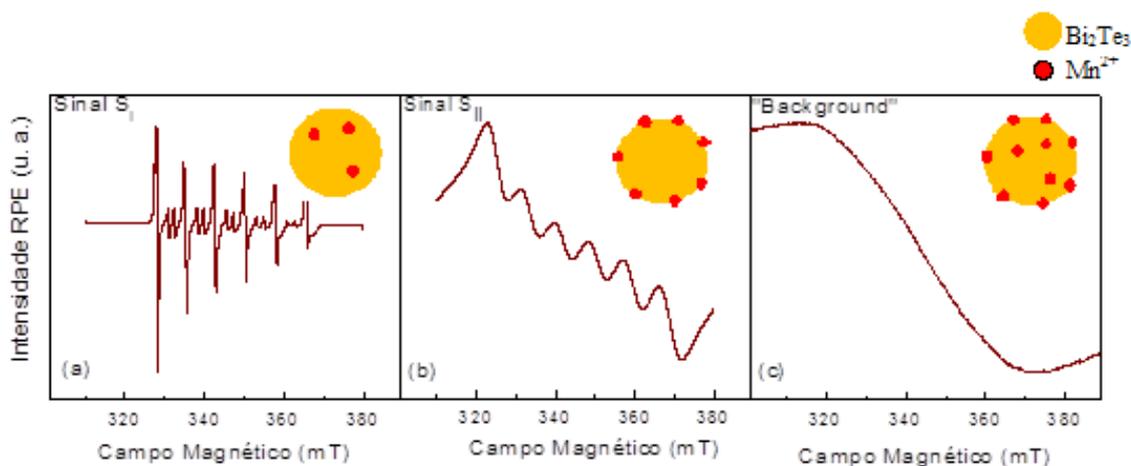
Figura 4.10 – Comparação dos espectros de RPE da matriz vítrea SNAB com e sem presença de nanocristais de Bi_2Te_3 para (a) $x = 0,05$ e (b) $x = 0,10$.



Fonte: SILVA et al., 2015.

A localização de impurezas magnéticas na estrutura cristalina de pontos quânticos pode ser obtida a partir da técnica de RPE. Estudos realizados utilizando as técnicas de EXAFS (SOO et al., 1994) e RPE (KENNEDY et al., 1995) mostram que íons Mn^{2+} podem ocupar os seguintes sítios em nanocristais: no interior (sinal S_I), na superfície (sinal S_{II}), e o sinal de fundo (background) atribuída a interação dos íons Mn-Mn (SILVA et al., 2007; ZHOU et al., 2006). A figura 4.11 mostra o comportamento do sinal de RPE de íons Mn^{2+} substituindo íons Bi^{3+} em nanocristais de Bi_2Te_3 .

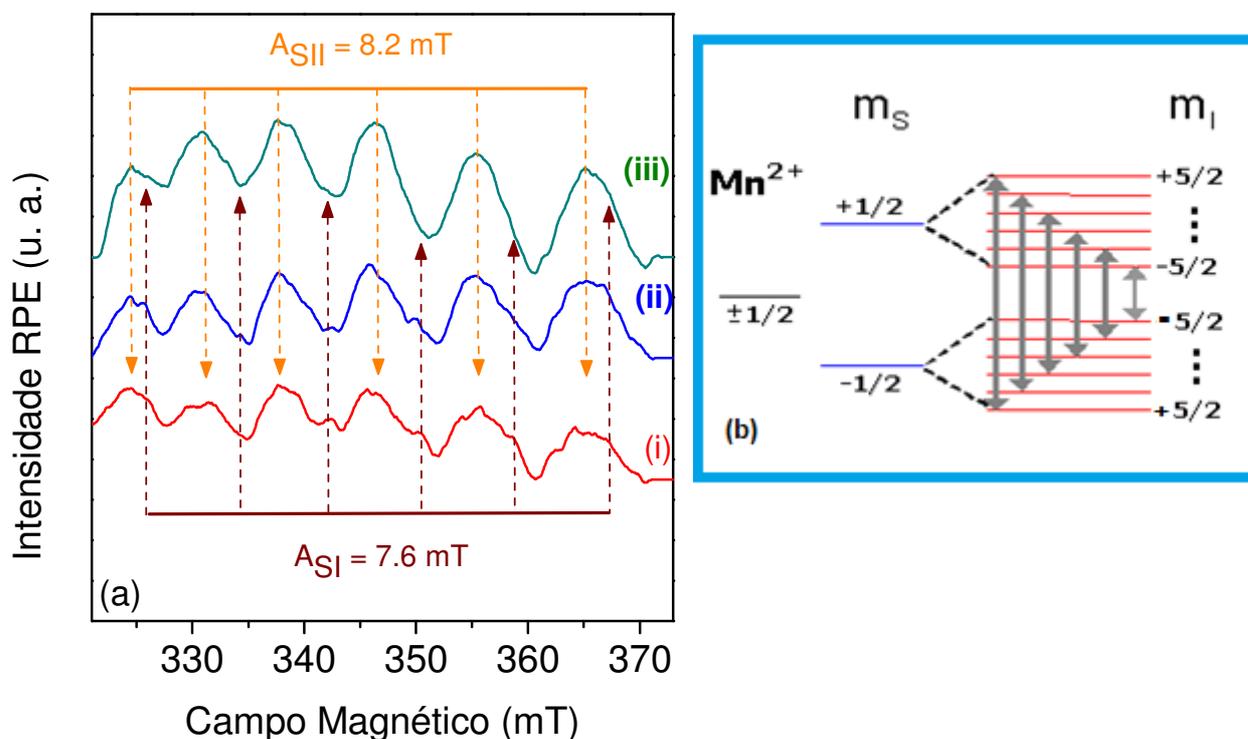
Figura 4.11 – Espectros de RPE de íons Mn^{2+} com as seguintes localizações: (a) interior de dos nanocristais de Bi_2Te_3 , (b) na superfície de nanocristais de Bi_2Te_3 e (c) sinal de background devido à interação dos íons Mn-Mn.



Fonte: SILVA et al., 2015.

Subtraindo o sinal de fundo (background), os sinais S_I e S_{II} de íons de Mn^{2+} em nanocristais de $Bi_{2-x}Mn_xTe_3$ tornam-se mais evidentes, como mostrado na figura 4.12 (a). A estrutura com seis linhas confirma uma incorporação uniforme de íons de Mn^{2+} dentro da estrutura do nanocristal de Bi_2Te_3 hospedeiro. Com o aumento da concentração de Mn de $x = 0,00$ para $0,10$, o sinal de S_{II} se torna dominante sobre o sinal S_I , evidenciando uma maior incorporação de Mn^{2+} na superfície do que no interior de nanocristais de $Bi_{2-x}Mn_xTe_3$. O sinal S_I nos espectros de RPE é evidente em concentrações de $x = 0,01$ e $0,05$, mas diminui em $x = 0,10$. As constantes hiperfinas do sinal RPE são de $A_{SI} = 7.6$ mT e $A_{SII} = 8.2$ mT. A figura 4.12 (b) mostra o diagrama do desdobramento fino e hiperfino característico dos íons de Mn^{2+} .

Figura 4.12 – (a) Espectro RPE de nanocristais de $\text{Bi}_{2-x}\text{Mn}_x\text{Te}_3$ crescidos em matrizes vítreas para (i) 0,01, (ii) 0,05 e (iii) 0,10. O sinal de fundo (background) é subtraído evidenciando os sinais RPE dos íons de Mn^{2+} incorporados no interior (sinal S_I) e na superfície (sinal S_{II}). (b) Esquemática do desdobramento fino e hiperfino.



Fonte: SILVA et al., 2015.

As imagens MFM suportam os dados de DRX e medidas de ressonância paramagnética eletrônica (RPE) e dão uma forte evidência de incorporação de íons Mn^{2+} magnéticos na nanoestrutura cristalina de nanocristais de $\text{Bi}_{2-x}\text{Mn}_x\text{Te}_3$. Isso, por sua vez, fornece evidências de troca interações sp-d entre subsistemas eletrônicos com a incorporação de íons Mn^{2+} magnéticos na estrutura cristalina do Bi_2Te_3 NCs.

As medidas de RPE apoiam os dados obtidos a partir das análises de MET, MFM e DRX e reafirmam a formação de nanocristais de $\text{Bi}_{2-x}\text{Mn}_x\text{Te}_3$ em matrizes vítreas.

Capítulo 5

5 – Conclusões

Nesta dissertação foram apresentados os resultados de pesquisa em que foram sintetizados nanocristais de Bi_2Te_3 dopados com diferentes concentrações de íons de Mn^{2+} na matriz vítrea com a composição SNAB: $\text{SiO}_2 - \text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3$. A matriz foi sintetizada a 1200°C por 30 minutos e resfriado a temperatura ambiente. Para o crescimento dos nanocristais foram realizados tratamentos térmicos a 500°C por diferentes tempos para a formação e o crescimento de nanocristais de $\text{Bi}_{2-x}\text{Mn}_x\text{Te}_3$. Imagens de MET mostram a formação de nanocristais de $\text{Bi}_{2-x}\text{Mn}_x\text{Te}_3$, para $x = 0,00$ e $0,10$, com tamanhos de 4 e 5 nm, respectivamente. Imagens de MFM mostram a formação e o contraste magnético, dando indícios da incorporação de Mn^{2+} em nanocristais de Bi_2Te_3 . Difractogramas de raios-X mostram a formação de picos de difração característicos de nanocristais Bi_2Te_3 e o deslocamento para ângulos maiores com o aumento da concentração de Mn. Espectros de RPE mostram que íons de Mn^{2+} foram incorporados em nanocristais de Bi_2Te_3 em dois diferentes sítios: interior (sinal S_I) e na superfície (sinal S_{II}).

Diante dos resultados obtidos comprova-se pela primeira vez nanocristais de $\text{Bi}_{2-x}\text{Mn}_x\text{Te}_3$ foram crescidos, com sucesso, em um sistema vítrea pelo Método de Fusão, quando submetido a determinados tratamentos térmicos.

5.1 – Futuros trabalhos

Para futuros trabalhos, propomos:

- a) Realizar medidas de espectroscopia por dispersão de energia de raios-X (EDS) para estimar a concentração de Mn em nanocristais;
- b) Caracterizar as amostras por espectroscopia UV-Vis e Fotoluminescência;
- c) Caracterizar as amostras por medidas de magnetização;
- d) Caracterizar as amostras por espectroscopia Raman;
- e) Desenvolver modelos teóricos para nanocristais dopados com metais de transição.

REFERÊNCIAS

ARCHER, P. I, SANTANGELO, S. A., GAMELIN, D. R. **Direct Observation of sp-d Exchange Interactions in Colloidal Mn²⁺- and Co²⁺-Doped CdSe Quantum Dots.** Nano Letters 2007, 7, 1037-1043.

BANYAI, L. and KOCH, S. W.; **Semiconductor Quantum Dots.** World Scientific, Singapore, 1993.

BEJENARI I., KANTSER V., BALANDIN A. A. **Thermoelectric properties of electrically gated bismuth telluride nanowires.** Phys. Rev. B 2010, 81, 075316.

BEERMAN P. A. G.; **Synthesis and spectroscopic characterization of manganese doped zinc sulfide quantum dots nanocrystals.** Tese de doutorado do departamento de Química da Universidade Western Michigan, 2005.

BINNING G., ROHRER H., GERBER Ch., WEIBEL E.; Phys. Rev. Lett. 1982, 49, 57.

BORELLI, N. F., HALL D. W., HOLLAND H. J., SMITH D. W. **Quantum Confinement Effects of Semiconducting Microcrystallites in Glass.** Journal of Applied Physics, 1987, 61 (12), 5399 - 5409.

CHENG L., CHEN Z.G., MA S., ZHANG Z.-D., WANG Y., XU H.-Y., YANG L., HAN G., LU G., ZOU J. **High Curie temperature Bi(1.85)Mn(0.15)Te₃ nanoplates.** Journal of the American Chemical Society 2012, 134, 18920 -18923.

CHIQUITO A. J. **Pontos quânticos: átomos artificiais e transistores atômicos.** Rev. Bras. de Ensino de Física. 2001, 23, 159-167.

DANTAS N. O., FERNANDES G. L., BAFFA O., GOMEZ J. A., SILVA A. C. A. **Controlling Densities of Manganese Ions and Cadmium Vacancies in Cd_{1-x}Mn_xTe Ultrasmall Quantum Dots in a Glass Matrix: x-Concentration and Thermal Annealing.** *J. Phys. Chem. C*, 2015, 119 (30), 17416–17420.

DANTAS N. O., SILVA A. S., SILVA S. W., MORAIS P. C., SILVA M. A. P., MARQUES G. E. **ZnTe nanocrystal formation and growth control on UV-transparent substrate.** Chemical Physics Letters, 2010, 500, 46-48.

DANTAS, N. O. ; FANYAO, Qu ; SILVA, Ricardo Souza da ; MORAIS, Paulo César . **Anti-Stokes Photoluminescence in Nanocrystal Quantum Dots.** Journal of Physical Chemistry B, 2002 , 106, 7453-7457.

DING M., LU C., CAO L., HUANG W., NI Y., XU Z., **Transparent glass coatings incorporated with upconversion nanocrystals by laser cladding method.** Applied Surface Science, 2013, 277, 176-181.

EFROS A. L., EFROS A. L. **Interband absorption of light in semiconductor sphere.** *Sov. Phys. Semicond.* 1982, 16, 772-775.

FAN X. A., YANG J. Y., XIE Z., LI K., ZHU W., DUAN X. K., XIAO C. J., ZHANG Q. Q. **Bi₂Te₃ hexagonal nanoplates and thermoelectric properties of n-type Bi₂Te₃ nanocomposites.** *Journal of Physics D: Applied Physics* 2007, 40, 5975-5979.

FEYNMAN R. P.; **Journal of Microelectromechanical Systems**, 1992, 1, 60.

FURDYNA J. K. **Diluted magnetic semiconductors.** *J. Appl. Phys.* 1988, 64, R29.

Gutzow, I. and Schmelzer, J. W. P.; **The Vitreous State**, Springer-Verlag (1994).

HANG Li, ZHANG R., CHEN D., YU Y., YANG A., WANG Y. **Tuning of multicolor emissions in glass ceramics containing γ -Ga₂O₃ and β -YF₃ nanocrystals.** *J. Mater. Chem. C*, 2013,1, 1804-1811.

HARRISON M. T., KERSHAW S. V., BURT M. G., ROGACH A. L., KORNOWSKI A., EYCHMÜLLER A., WELLER H. **Colloidal nanocrystals for telecommunications. Complete coverage of the low-loss fiber windows by mercury telluride quantum dot.** *Pure Appl. Chem.*, 2000, 72, 295-307.

HE H. F., LI X. F., CHEN Z. Q., ZHENG Y., YANG D. W., TANG X. F. **Interplay between Point Defects and Thermal Conductivity of Chemically Synthesized Bi₂Te₃ Nanocrystals Studied by Positron Annihilation.** *J. Phys. Chem. C*, 2014, 118 (38), 22389–22394.

JAIN M. K. **Diluted Magnetic Semiconductors.** 1ed. Singapore: World Scientific Pub. Co., 1990, v. , p. 465-498.

KENNEDY T. A., GLASER E. R., KLEIN P. B., BHARGAVA R. N. **Symmetry and electronic structure of the Mn impurity in ZnS nanocrystals.** *Review B* 1995, 52, 14356.

KLIMOV V. I. **Nanocrystal Quantum Dots From fundamental photophysics to multicolor lasing.** Los Alamos Science, 2003, 28, 214-220.

LIU X. and FURDYNA J. K. **Ferromagnetic resonance in Ga_{1-x}Mn_xAs dilute magnetic semiconductors.** *J. Phys.: Condens. Matter* 2006, 18, R245.

LOURENÇO S. A., SILVA R. S., SILVA A. C. A., DANTAS N. O. **Structural and Optical Properties of Co²⁺-Doped PbSe Nanocrystals in Chalcogeneide Glass Matrix.** *J. Phys. Chem. C*, 2015, 119 (23), 13277–13282.

MENDES JUNIOR, D. R. FANYAO, QU, ALCADE, A. M, DANTAS, N. O.
Photoluminescence and optical absorption in CdS_xSe_{1-x} nanocrystals.
 Microelectronics Journal, 2003, .34, 643-645.

NATURE NANOTECHNOLOGY. Bringing **solar cell efficiencies into the light.**
 Nature Nanotechnology , 2014 vol:9 iss:9 pg:657 -657.

NETO E. S. F., DANTAS N. O., LOURENCO S. A. **Carrier dynamics in the luminescent states of Cd_{1-x}Mn_xS nanoparticles: effects of temperature and x-concentration.** Physical Chemistry Chemical Physics 2012, 1493-1501.

NON H.J, KOH H., OH S. J., PARK J. H., KIM H. D., RAMEAU J. D., VALLA T., KIDD T. E., JOHNSON P. D., HU Y., LI Q. **Spin-orbit interaction effect in the electronic structure of Bi₂Te₃ observed by angle-resolved photoemission spectroscopy.** Europhysics letters 2008, 81(5), 57006.

OHNO H. **Making nonmagnetic semiconductors ferromagnetic.** Science 1998, 281, 951-955.

PANMAND R. P., KUMAR G., MAHAJAN S. M., SHROFF N., KALE B. B., GOSAVI S. W. **Growth of Bi₂Te₃ quantum dots/rods in glass: a unique highly stable nanosystem with novel functionality for high performance magneto optical devices.** Physical Chemistry Chemical Physics 2012, 14(47):16236-16242.

SAPEGA V. F., MORENO M., RAMSTEINER M., DA WERITZ L., PLOOG K.
Electronic structure of Mn ions in (Ga,Mn)As diluted magnetic semiconductor.
 Physical Review B Phys. Rev. B 2002, 66, 075217.

SEIXAS L., ABDALLA L. B., SCHMIDT T. M., FAZZIA A., MIWA R. H. **Topological states ruled by stacking faults in Bi₂Se₃ and Bi₂Te₃.** Journal of Applied Physics 2013, 113, 023705.

SILVA A, S., FRANCO JR, A., PELEGRINI, F., DANTAS N. O. **Paramagnetic behavior at room temperature of Zn_{1-x}Mn_xTe nanocrystals grown in a phosphate glass matrix by the fusion method.** Journal of Alloys and Compounds 2015, v. 647, 637-643.

SILVA A. C. A.; **Pontos Quânticos Semicondutores Sintetizados via Soluções Coloidais Aquosas: Estudos e Aplicações Nanobiotecnológicas.** 2014. Tese (Doutorado em Física) – Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2014.

SILVA R. S., MIKHAIL H. D., PAVANI R., CANO N. F., SILVA A. C. A., DANTAS N. O. **Synthesis of diluted magnetic semiconductor Bi_{2-x}Mn_xTe₃ nanocrystals in a host glass matrix.** Journal of Alloys and Compounds, 2015, v. 648, p. 778-782.

SILVA R. S., SILVA J. T. T., ROCHA V. R., CANO N. F., SILVA A. C. A., DANTAS N. O. **Synthesis Process Controlled of Semimagnetic $\text{Bi}_{2-x}\text{Mn}_x\text{S}_3$ Nanocrystals in a Host Glass Matrix.** *J. Phys. Chem. C*, 2014, 118 (32), pp 18730–18735.

SILVA, R. S., BAFFA FILHO, O., LOURENÇO S. A.,; CHEN F., DANTAS N. O. **Luminescence in semimagnetic $\text{Pb}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ quantum dots grown in a glass host: Radiative and nonradiative emission processes.** *Chemical Physics Letters*, 2013, 567, 23-26.

SILVA R. S., MORAIS P. C., QU F., ALCALDE A. M., DANTAS N. O., SULLASI H. S. L. **Synthesis process controlled magnetic properties of nanocrystals.** *Appl. Phys. Lett.* 2007, 90, 253114.

SILVA R. S., NETO E. S. F., DANTAS N. O. **Optical, Magnetic, and Structural Properties of Semiconductor and Semimagnetic Nanocrystals.** In: Dr. Sudheer Neralla. (Org.). *Nanocrystals - Synthesis, Characterization and Applications*. 26ed.: InTech, 2012, v. 3, p. 61-80.

SILVA R. S., MOARAI P. C., MILLA A. M. A., FANYAO, Qu ; MONTE A. F. G., ; DANTAS, N. O. **Optical properties of PbSe quantum dots embedded in oxide glass.** *Journal of Non-Crystalline Solids* 2006, 352, 3522-3524.

SOO Y. L., MING Z. H., HUANG S. W., KAO Y. H., BHARGAVA R. N., GALLAGHER D. **Local structures around Mn luminescent centers in Mn-doped nanocrystals of ZnS .** *Physical. Review B* 1994, 50, 7602.

TEWELDEBRHAN D., GOYAL V., BALANDIN A. A. **Exfoliation and Characterization of Bismuth Telluride Atomic Quintuples and Quasi-Two-Dimensional Crystals.** *Nano Letters* 2010, 10 (4), 1209–1218.

WANG W., GOEBL J., HE L., ALONI S., HU Y., ZHEN L., YIN Y. **Epitaxial Growth of Shape-Controlled Bi_2Te_3 -Te Heterogeneous Nanostructures.** *Journal of the American Chemical Society* 2010, 132, 17316 -17324.

WOGGON U., **Optical Properties of Semiconductor Quantum Dots**, Springer, 1996.

THE ROYAL SOCIETY & THE ROYALI ACADEMY OF ENGINEERING, **Nanoscience and nanotechnologies**, July 2004.

WOLF S. A., AWSCHALOM D. D., BUHRMAN R. A., DAUGHTON J. M., MOLNÁR S. von, ROUKES M. L., CHTCHELKANOVA A. Y., TREGGER D. M. **Spintronics: A Spin-Based Electronics Vision for the Future.** *Science* 2001, 294, 1488-1495.

XIA D., LIU C., FAN S. **A Solar Thermoelectric Conversion Material Based on Bi_2Te_3 and Carbon Nanotube Composites.** *J. Phys. Chem. C*, 2014, 118 (36), 20826–20831.

XIN F., ZHAO S., HUANG L., DENG D., JIA G., WANG H., XU S. **Up-conversion luminescence of Er³⁺-doped glass ceramics containing β -NaGdF₄ nanocrystals for silicon solar cells**. Materials Letters, 2012, 78, 75-77

ZARZYCKI J.; **Glasses and vitreous state**, Cambridge University Press, 1991.

ZHANG W., YU R., ZHANG H.-j., DAI X., FANG Z. **First-principles studies of the three-dimensional strong topological insulators Bi₂Te₃, Bi₂Se₃ and Sb₂Te₃**. New Journal of Physics, 2010, 12, 065013.

ZHOU H., HOLMANN D. M., ALVES H. R., MEYER B. K. **Correlation of Mn local structure and photoluminescence from CdS:Mn nanoparticles**. Journal of Applied Physics 2006, 99, 103502.

Anexo I

Publicações

Resumos publicados em anais de congressos

1 . R. S. Silva, V. R. Rocha, J. T. T. Silva, R. Pavani, N. F. C. Mamani, A. C. A. Silva, N. O. Dantas, H. D. Mikhail. **Synthesis of diluted magnetic semiconductor Bi₂-xMnxS₃ quantum dots in glass matrix.** Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, 2015, Foz do Iguaçu-PR.

2. R. S. Silva, H. D. Mikhail, R. Pavani, N. F. C. Mamani, A. C. A. Silva, N. O. Dantas. **Growth of Bi₂-xMnxTe₃ diluted magnetic semiconductor nanocrystals in a glass matrix.** Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, 2015, Foz do Iguaçu.

Artigo Publicado

R. S. Silva, H. D. Mikhail, R. Pavani, N. F. C. Mamani, A. C. A. Silva, N. O. Dantas. **Synthesis of diluted magnetic semiconductor Bi₂-xMnxTe₃ nanocrystals in a host glass matrix.** Journal of Alloys and Compounds, v. 648, p. 778-782, 2015.



Synthesis of diluted magnetic semiconductor $\text{Bi}_{2-x}\text{Mn}_x\text{Te}_3$ nanocrystals in a host glass matrix



R.S. Silva ^{a,*}, H.D. Mikhail ^b, R. Pavani ^a, N.F. Cano ^c, A.C.A. Silva ^d, N.O. Dantas ^d

^a Instituto de Ciências Exatas, Naturais e Educação (ICENE), Departamento de Física, Universidade Federal do Triângulo Mineiro, 38025-180 Uberaba, Minas Gerais, Brazil

^b Instituto de Ciências Tecnológicas e Exatas (ICTE), Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade Federal do Triângulo Mineiro, 38064-200 Uberaba, Minas Gerais, Brazil

^c Departamento de Ciências do Mar, Universidade Federal de São Paulo, 11030-400 Santos, São Paulo, Brazil

^d Instituto de Física, Laboratório de Novos Materiais Isolantes e Semicondutores (LNMSI), Universidade Federal de Uberlândia, 38400-902 Uberlândia, Minas Gerais, Brazil

ARTICLE INFO

Article history:

Received 30 April 2015

Received in revised form

26 June 2015

Accepted 5 July 2015

Available online 9 July 2015

Keywords:

Mn-doped

Bi_2Te_3 nanocrystals

Structural properties

EPR measurements

ABSTRACT

Diluted magnetic semiconductors of manganese doped in bismuth-telluride nanocrystals ($\text{Bi}_{2-x}\text{Mn}_x\text{Te}_3$ NCs) were grown in a glass matrix and investigated by Transmission Electron Microscopy, X-Ray Diffraction, Atomic Force Microscopy/Magnetic Force Microscopy, and Electron Paramagnetic Resonance. TEM images showed that the nanocrystals formed within the glass matrix were nearly spherical, with average sizes between 4 and 5 nm, and d_{015} -spacing of approximately 0.322 nm, which corresponds to the (015) interplanar distance in Bi_2Te_3 bulk. The diffraction patterns showed that the diffraction peak associated with the (015) plane of the $\text{Bi}_{2-x}\text{Mn}_x\text{Te}_3$ nanocrystals shifts to larger diffraction angles as manganese (Mn) concentration increases, suggesting that the Mn^{2+} ions are substitutional defects occupying Bi sites (Mn_{Bi}). AFM and MFM measurements showed magnetic phase contrast patterns, providing further evidence of Mn^{2+} ion incorporation in the nanocrystal structure. EPR signal of manganese ion incorporation and valence states in the crystalline structure of the Bi_2Te_3 nanocrystals confirmed the presence of the Mn^{2+} state.

© 2015 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

The intentional use of transition metal ions in semiconductor nanostructures gives rise to the formation of diluted magnetic semiconductor nanocrystals (DMS NCs) [1–4]. These nanomaterials have new physical properties, due to the sp - d exchange interaction between semiconductor carriers and magnetic ions, that enable new technological applications in areas such as solar energy conversion [5], bio-imaging [6] and spintronics [7]. Recently, DMS NCs have been synthesized with excellent control over size and shape by different chemical routes such as the colloidal method [8], microwave hydrothermal method [9], and fusion method [10]. The incorporation of magnetic ions in the crystalline structure of nanocrystal semiconductors modifies their structural, optical and magnetic behavior relative to pure nanocrystal semiconductors.

Examples include Bi_2S_3 [4,11], ZnS [12], CdTe [13], PbSe [10] and PbS [14,15] nanocrystals doped with Mn^{2+} . The d -electrons of the transition metal ion (Mn^{2+}) are available to promote exchange interactions with the sp -band holes and electrons of the host semiconductor [3–16]. Therefore, researching new methods of synthesizing DMS nanocrystals is an important step in developing nano-devices with technological applications. Specifically, synthesizing nanostructures in a host glass matrix by the fusion method with subsequent heat treatment allows excellent nanocrystal stability, size control and dispersion.

In this context, we report on a new protocol for synthesizing DMS $\text{Bi}_{2-x}\text{Mn}_x\text{Te}_3$ NCs by fusion in host glass matrix and controlling structural and magnetic properties as a function of Mn^{2+} ion x -concentration. Bi_2Te_3 is a group V–VI semiconductor with a hexagonal crystalline structure and a band gap of 0.14 eV [17,18]. However, the physical properties of DMS $\text{Bi}_{2-x}\text{Mn}_x\text{Te}_3$ NCs are completely different from undoped nanocrystals due to the strong sp - d exchange coupling between the excitons of Bi_2Te_3 semiconductors and Mn^{2+} ion impurities. Forming DMS NCs by the

* Corresponding author.

E-mail addresses: ricardosilva@fisica.ufcm.edu.br, hdm@mecanica.ufcm.edu.br (H.D. Mikhail).

fusion method is governed by the controlled diffusion of NC precursor ions throughout a glass matrix driven by the thermal annealing. The physical properties of the DMS $\text{Bi}_{2-x}\text{Mn}_x\text{Te}_3$ nanocrystals were investigated by Transmission Electron Microscopy (TEM), X-Ray Diffraction (XRD), Atomic and Magnetic Force Microscopy (AFM/MFM), and Electron Paramagnetic Resonance (EPR).

2. Materials and methods

DMS $\text{Bi}_{2-x}\text{Mn}_x\text{Te}_3$ NCs were synthesized by the fusion method in a glass matrix with the following nominal composition: $45\text{SiO}_2 \cdot 30\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 20\text{B}_2\text{O}_3$ (mol %). The DMS $\text{Bi}_{2-x}\text{Mn}_x\text{Te}_3$ NCs were prepared by adding 2 Bi_2O_3 and 1Te as a weight percent of the glass matrix mass and nominal x content of Mn ($x = 0, 0.01, 0.05, \text{ and } 0.10$) as a function of bismuth concentration. All chemical reagents used in the synthesis process were nearly 99% pure and procured from the Sigma–Aldrich company. The powder mixture of the glass and NC precursors were mixed together and melted in an alumina crucible at 1200 °C for 30 min and cooled at room temperature. The resulting samples were then thermally treated at 500 °C for 10 h to provide the energy and time needed for the diffusion of the Bi^{3+} , Te^{2-} , and Mn^{2+} ions throughout the host matrix and the growth of DMS $\text{Bi}_{2-x}\text{Mn}_x\text{Te}_3$ NCs. Finally, the samples were characterized by TEM, XRD, AFM/MFM, and EPR techniques. Transmission Electron Microscopy micrographs were taken using a JEM-2100 (JEOL, 200 kV) to investigate the formation, size, shape, and growth of the heat-treated DMS $\text{Bi}_{2-x}\text{Mn}_x\text{Te}_3$ NCs. The crystalline structure of the nanostructures was revealed using X-Ray Diffraction patterns obtained at room temperature with an XRD-6000 (Schimadzu) using the $\text{Cu-K}\alpha_1$ radiation line. Information on magnetic phase formation in the DMS $\text{Bi}_{2-x}\text{Mn}_x\text{Te}_3$ NCs was obtained by Atomic Force Microscopy (AFM) and Magnetic Force Microscopy (MFM) images recorded with a Shimadzu (SPM-9600) scanning probe microscope with vertical resolution in the topographic mode of 0.01 nm. Magnetic electronic states of the manganese ions in the structure of the magnetic doped NCs were investigated at room temperature via EPR techniques using an ST ER4102 spectrometer (Bruker EMX spectrometer) with a rectangular cavity, microwave frequency of 9.75 GHz (X-band), microwave power of 20 mW, and 100 kHz field modulation.

3. Results and discussion

DMS $\text{Bi}_{2-x}\text{Mn}_x\text{Te}_3$ NCs were grown in a glass host and investigated by TEM and AFM/MFM images at x -concentration 0.00 and 0.10. The TEM images in Fig. 1 show nanocrystals, (a) $x = 0.00$ and (b) $x = 0.10$, with uniform sizes of 4 and 5 nm, respectively. The estimated d_{015} -spacing between the crystallography planes of the DMS $\text{Bi}_{2-x}\text{Mn}_x\text{Te}_3$ NCs, analyzed by imageJ software, is approximately 0.322 nm. The d_{015} -spacing is attributed to the (015) plane, which corresponds to the diffraction peak observed in the XRD measurements.

AFM/MFM images (400×400 nm) were used for the magnetic investigations of the DMS $\text{Bi}_{2-x}\text{Mn}_x\text{Te}_3$ NCs in the glass matrix host (Fig. 2(a) $x = 0.00$, (b) $x = 0.10$). Topographical images are shown in the left panels and corresponding magnetic phase images are shown in the right panels. The dark/bright contrast in the MFM magnetic phase images is assigned to the magnetic response of the DMS $\text{Bi}_{2-x}\text{Mn}_x\text{Te}_3$ NCs when induced by a magnetized tip. The bright (dark) contrast is due to repulsion (attraction) of the magnetized tip to the DMS NCs, represented on the vertical bar as north (N) (south(S)) poles [10]. The magnetic phase contrast does not appear for the sample containing undoped Bi_2Te_3 NCs. These AFM/MFM images support the data from the XRD and EPR measurements and give strong evidence of the incorporation of

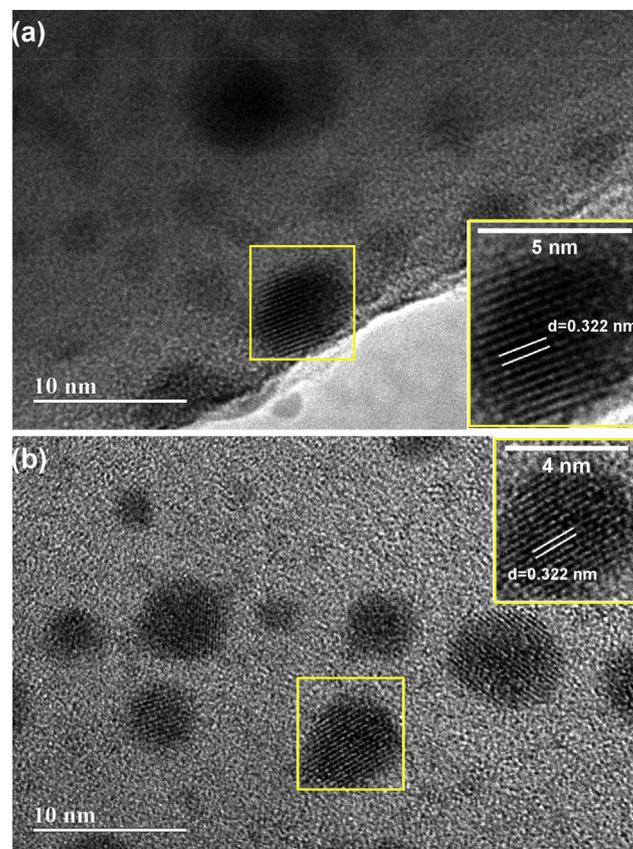


Fig. 1. TEM images of nearly spherical (a) Bi_2Te_3 and (b) $\text{Bi}_{2-x}\text{Mn}_x\text{Te}_3$ ($x = 0.10$) nanocrystals. Inserts on the right in both images show a magnified image of the selected nanocrystal where the planar distance ($d_{015} = 0.322$ nm) was measured by fast Fourier transform (FFT).

magnetic Mn^{2+} ions in the crystalline nanostructure of the DMS $\text{Bi}_{2-x}\text{Mn}_x\text{Te}_3$ NCs. This in turn provides evidence of sp - d exchange interactions between electronic subsystems with the incorporation of magnetic Mn^{2+} ions in the crystalline structure of the Bi_2Te_3 NCs.

XRD measurements of the DMS $\text{Bi}_{2-x}\text{Mn}_x\text{Te}_3$ NCs are shown in Fig. 3(a) for $x = 0.00, 0.01, 0.05$ and 0.10 . The diffraction peak (015) is attributed to the crystalline plane (JCPDS 15-0863) that is characterized by the hexagonal structure of Bi_2Te_3 . In general, the diffraction peaks of nanocrystals grown in a glass matrix are difficult to observe due to the amorphous phase of the glass. DMS $\text{Bi}_{2-x}\text{Mn}_x\text{Te}_3$ NCs form as Mn^{2+} ions are incorporated in the crystal lattice of Bi_2Te_3 NCs. This incorporation is characterized by diffraction peak (015) displacement to higher angles and reductions in d_{015} -spacing with increasing x -concentration (Fig. 3(b)). Decreasing d_{015} -spacing suggests that the Mn ions are substitutional defects since the ionic radii of Mn^{2+} is smaller than that of Bi^{3+} , which is in agreement with evidence from the scanning tunneling microscopy [19]. Interplanar distances (d_{015}) between (015) neighboring planes at x -concentration were calculated using XRD data and Bragg's equation (Table 1). The corresponding experimental value for the d_{015} -spacing for Bi_2Te_3 bulk was approximately 3.227 Å [20].

Since only one diffraction peak clearly appears in the XRD measurements, it was not possible accurately calculate the hexagonal lattice parameters a and c . Therefore, we made a simple estimation to clarify the effect of Mn^{2+} ions on d_{015} ($\text{Bi}_{2-x}\text{Mn}_x\text{Te}_3$) interplanar spacing. First, the ionic radii of Bi^{3+} , Mn^{2+} , and Te^{2-} are 1.03 Å, 0.83 Å, and 2.21 Å, respectively. Given that the interplanar

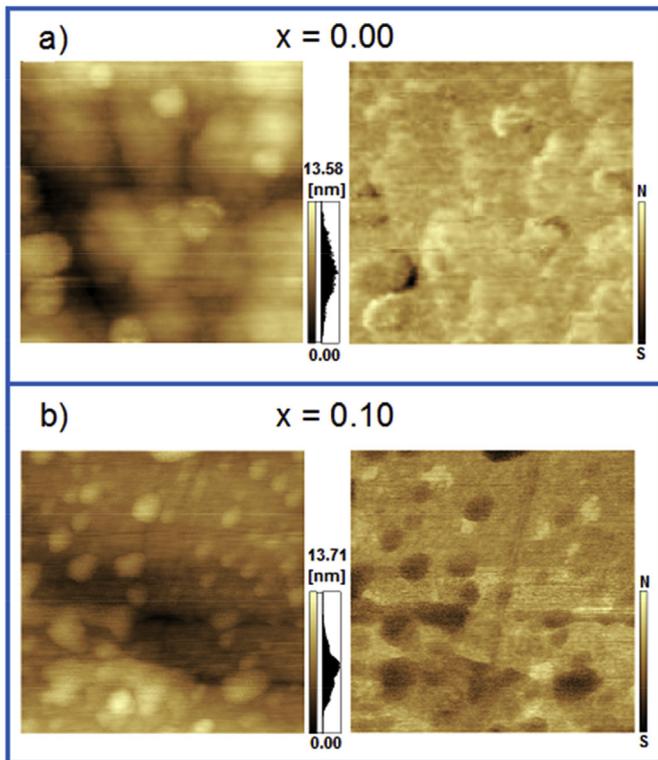


Fig. 2. AFM/MFM images of topographic (left panel) and magnetic phase (right panel) images of DMS $\text{Bi}_{2-x}\text{Mn}_x\text{Te}_3$ NCs growth in the glass matrix at nominal x concentration of (a) 0.00 and (b) 0.10.

distance decreases as Mn concentration increases (Table 1), we assumed that the majority of the Mn ions are substitutional and occupy Bi sites. Second, the experimental [21,22] and theoretical [23] average Bi–Te bond distances for Bi_2Te_3 bulk, which consider

Table 1

Distance between (015) neighboring planes from XRD measurements at room temperature and using the $\text{Cu-K}\alpha_1$ line and $\lambda = 1.54056$ Å. Estimated values were obtained from Eq. (1).

| | $2\theta_{015}(\circ)$ | $d_{015}(\text{Å})^a$ | $d_{015}(\text{Å})^b$ |
|---|------------------------|-----------------------|-----------------------|
| Bi_2Te_3 | 27.66 | 3.222 | 3.22(2) |
| $\text{Bi}_{1.99}\text{Mn}_{0.01}\text{Te}_3$ | 27.74 | 3.213 | 3.22(1) |
| $\text{Bi}_{1.95}\text{Mn}_{0.05}\text{Te}_3$ | 27.76 | 3.211 | 3.21(5) |
| $\text{Bi}_{1.90}\text{Mn}_{0.10}\text{Te}_3$ | 27.78 | 3.209 | 3.20(8) |

^a Calculated from the XRD patterns and Bragg's equation.

^b Estimated from Eq. (1).

mean Bi–Te(1) and Bi–Te(2) bond distances, are both approximately 3.16 Å. We also used the theoretical average distance between Mn_{Bi} inclusions and Te in the $\text{Bi}_{2-x}\text{Mn}_x\text{Te}_3$ structure, which is approximately 2.88 Å [23,24] for the hypothetical Mn_2Te_3 structure. Finally, we supposed that the d_{015} distance is proportional to the average bond distance of Bi–Te or Mn–Te, with a proportion constant of approximately 1.02. A model based on these elements follows, without the proportional constant:

$$d_{015}^{\text{Bi}_{2-x}\text{Mn}_x\text{Te}_3} \approx \frac{(2-x)}{2} d_{\text{Bi-Te}} + \frac{x}{2} d_{\text{Mn-Te}} \quad (01)$$

This model relates the interplanar distance d_{015} in $\text{Bi}_{2-x}\text{Mn}_x\text{Te}_3$, Bi_2Te_3 and hypothetical Mn_2Te_3 with the nominal x -concentration of Mn_{Bi} . The estimated d_{015} -values for $x = 0.00, 0.01, 0.05,$ and 0.10 are in the fourth column of Table 1 and agree with the d_{015} -values from the XRD measurements (third column). Discrepancies can be attributed to Mn interstitial defects [25], differences between the nominal x concentration and the true doping concentration, distortions in the lattice caused by Mn_{Bi} [26], spatial non-homogeneity in NC doping, the valence state (Mn^{2+}) assumed for the Mn ions, and possible stress states of NCs within the glass matrix.

The energy level separations due to the Zeeman split of Mn^{2+} ions incorporated in the DMS $\text{Bi}_{2-x}\text{Mn}_x\text{Te}_3$ NCs were investigated by EPR spectroscopy for $x = 0.00, 0.01, 0.05,$ and 0.10 (Fig. 4a). It is well-established that the six hyperfine lines appearing in the EPR spectra of a typical X-band experiment are attributed to electron spin-nuclear spin interactions from isolated Mn^{2+} ions in the crystalline structure of the Bi_2Te_3 NCs. The nuclear spin of an Mn ion is $I = 5/2$ and the observed EPR structure corresponds to the $\Delta M_S = \pm 1$ with $\Delta M_I = 0$ transitions, where M_S and M_I are the electron spin and nuclear spin quantum numbers, respectively [14,27]. The hyperfine line spectra are consistent with those in the literature [9,14,27], confirming that Mn^{2+} is actually embedded inside and on the surface of the nanocrystals. The EPR signal is associated with two different sites in the nanocrystal structure: NC-inside (S_I signal) and NC-surface (S_{II} signal) [4,28–30]. The background signal is proportional to the concentration of Mn^{2+} ions incorporated in NC, as observed in Fig. 4(b). This figure shows that the EPR intensity change (h) as function of x is due to the increased dipolar interaction of Mn ions [14,31]. By subtracting this background signal, it is found that the signals S_I and S_{II} are more intense for nanocrystals with a higher x -concentration (Fig. 4(c)), which is not shown in Fig. 4(a). Fig. 4(c), in which the EPR background signal has been subtracted, shows evidence of S_I and S_{II} contributions that are characteristic of ions located inside and on the surface of DMS $\text{Bi}_{2-x}\text{Mn}_x\text{Te}_3$ NCs, respectively. As Mn concentration increases from $x = 0.00$ to 0.10 , the S_{II} signal becomes dominant over the S_I signal, evidencing greater Mn^{2+} incorporation on the surface than within the DMS $\text{Bi}_{2-x}\text{Mn}_x\text{Te}_3$ NCs. The S_I signal in the EPR spectra is evident at concentrations of $x = 0.01$ and 0.05 but decreases at $x = 0.10$. The hyperfine constants of the EPR signal used in the EPR simulation are $A_{SI} = 7.6$ mT and $A_{SII} = 8.2$ mT. The EPR measurements support the

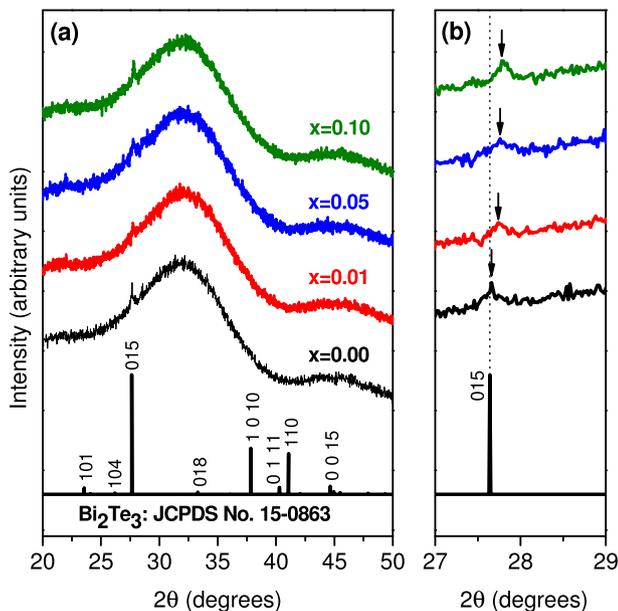


Fig. 3. (a) XRD patterns of DMS $\text{Bi}_{2-x}\text{Mn}_x\text{Te}_3$ NCs in the glass matrix with $x = 0.00, 0.01, 0.05,$ and 0.10 . (b) Magnification of the region next to the (015) peak showing the peak shift, associated with the (015) plane, to larger angles as x increases from x -concentration of 0.00 – 0.10 .

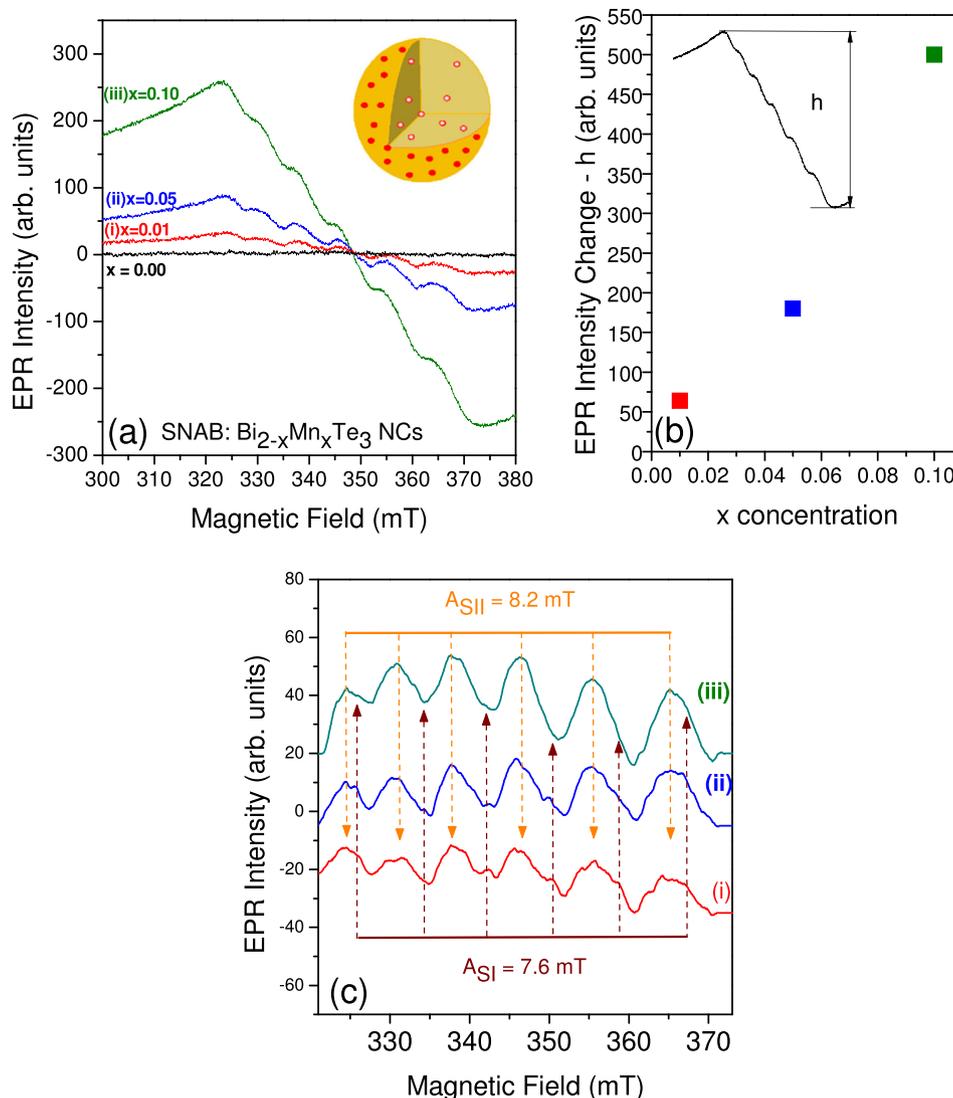


Fig. 4. (a) X-band EPR spectra, measured at room temperature, showing DMS Bi_{2-x}Mn_xTe₃ NCs in the glass matrix at $x = 0.00, 0.01, 0.05,$ and 0.10 and the six characteristic hyperfine Mn²⁺ lines. (b) EPR intensity change (h) in function of x -concentration of Mn²⁺ ions. (c) The same spectra, with the EPR background signal subtracted, shows the contributions from Mn²⁺ ions inside (S_I) and on the surface (S_{II}) of the nanocrystals.

data obtained from TEM, MFM and XRD analysis and reaffirm the formation of DMS Bi_{2-x}Mn_xTe₃ NCs in the glass host.

4. Conclusion

We successfully synthesized DMS Bi_{2-x}Mn_xTe₃ NCs in a glass matrix by the fusion method. TEM images showed nearly spherical NCs with average diameters of approximately 4 and 5 nm. AFM/MFM images showed the formation of the magnetic phase of DMS Bi_{2-x}Mn_xTe₃ NCs and XRD data confirmed the incorporation of Mn²⁺ ions in the crystalline structure of the Bi₂Te₃ NCs, which was assigned to the change in d_{015} -spacing. EPR measurements showed that the Mn²⁺ ions are most probably incorporated into the nanocrystal structure as substitution defects that occupy Bi sites (Mn_{Bi}) with the Mn²⁺ valence state. EPR measurements showed that Mn²⁺ ions were incorporated both on the surface (S_{II} signal) and inside (S_I signal) the crystalline structure of the Bi₂Te₃ NCs. We hope that these results advance the study of diluted magnetic semiconductor nanocrystals and lead to possible technological applications.

Acknowledgments

The authors gratefully acknowledge financial support from the Brazilian Agencies:

MCTI/CNPq, Capes, Fapemig and Rede Mineira de Química (RQ-MG). We are also thankful for use of the facilities for the AFM/MFM measurements at the Instituto de Física (INFIS), Universidade Federal de Uberlândia (UFU), supported by a grant (Pró-Equipamentos) from the Brazilian Agency CAPES and TEM measurements at the Laboratório Multiusuário de Microscopia de Alta Resolução (Lab-Mic), Universidade Federal de Goiás.

References

- [1] D.J. Norris, A.L. Efros, S.C. Erwin, Doped nanocrystals, *Science* 319 (2008) 1776–1779.
- [2] S.C. Erwin, L. Zu, M.I. Haftel, A.L. Efros, T.A. Kennedy, D.J. Norris, Doping semiconductor nanocrystals, *Nature* 436 (2005) 91–94.
- [3] J.K. Furdyna, Diluted magnetic semiconductors, *J. Appl. Phys.* 64 (1988) R29–R64.
- [4] R.S. Silva, J.T.T. Silva, V.R. Rocha, N.F. Cano, A.C.A. Silva, N.O. Dantas, Synthesis process controlled of semimagnetic Bi_{2-x}Mn_xS₃ nanocrystals in a host glass

- matrix, *J. Phys. Chem. C* 118 (32) (2014) 18730–18735.
- [5] C.S. Erickson, L.R. Bradshaw, S. McDowall, J.D. Gilbertson, D.R. Gamelin, D.L. Patric, Zero-Reabsorption doped-nanocrystal luminescent solar concentrators, *ACS Nano* 8 (4) (2014) 3461–3467.
- [6] P.K. Sharma, R.K. Dutta, R.J. Choudhary, Avinash C. Pandey, Doping, strain, defects and magneto-optical properties of $Zn_{1-x}Mn_xO$ nanocrystals, *CrystrEngComm* 15 (2013) 4438–4447.
- [7] J. Ho Yu, X. Liu, K.E. Kweon, J. Joo, J. Park, K.-T. Ko, D.W. Lee, S. Shen, K. Tivakornsasithorn, J.S. Son, J.-H. Park, Y.-W. Kim, G.S. Hwang, M. Dobrowolska, J.K. Furdyna, T. Hyeon, Giant Zeeman splitting in nucleation-controlled doped $CdSe:Mn^{2+}$ quantum nanoribbons, *Nat. Mat.* 9 (2010) 47–53.
- [8] R. Beaulac, S.T. Ochsenein, D.R. Gamelin, *Nanocrystals Quantum Dots*, second ed., 2010, pp. 397–453.
- [9] F.C. Romeiro, J.Z. Marinho, A.C.A. Silva, N.F. Cano, N.O. Dantas, R.C. Lima, Photoluminescence and magnetism in Mn^{2+} -doped ZnO nanostructures grown rapidly by the microwave hydrothermal method, *J. Phys. Chem. C* 117 (2013) 26222–26227.
- [10] S.A. Lourenço, N.O. Dantas, R.S. Silva, Growth kinetic on the optical properties of the $Pb_{1-x}Mn_xSe$ nanocrystals embedded in a glass matrix: thermal annealing and Mn^{2+} concentration, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 14 (2012) 11040–11047.
- [11] R.P. Panmand, G. Kumar, S.M. Mahajan, M.V. Kulkarni, B.B. Kale, S.W. Gosavi, Novel and stable $Mn^{2+}@Bi_2S_3$ quantum dots–glass system with giant magneto optical Faraday rotations, *J. Mat. Chem. C* 1 (2013) 1203–1210.
- [12] E. Sotelo-Gonzalez, L. Rocas, S. Garcia-Granda, M.T. Fernandez-Arguelles, J.M. Costa-Fernandez, A. Sanz-Medel, Influence of Mn^{2+} concentration on Mn^{2+} -doped ZnS quantum dot synthesis: evaluation of the structural and photoluminescent properties, *Nanoscale* 5 (2013) 9156–9161.
- [13] N.O. Dantas, G.L. Fernandes, O. Baffa, J.A. Gómez, A.C.A. Silva, $Cd_{1-x}Mn_xTe$ ultrasmall quantum dots growth in a silicate glass matrix by the fusion method, *Appl. Phys. Lett.* 105 (2014) 132410–132411.
- [14] R.S. Silva, P.C. Morais, F. Qu, A.M. Alcalde, N.O. Dantas, H.S.L. Sullasi, Synthesis process controlled magnetic properties of $Pb_{1-x}Mn_xS$ nanocrystals, *Appl. Phys. Lett.* 90 (2007), 253114-1.
- [15] L. Turyanska, R.J.A. Hill, O. Makarovsky, F. Moro, A.N. Knott, O.J. Larkin, A. Patané, A. Meaney, P.C.M. Christianen, M.W. Fay, R.J. Curry, Tuneable paramagnetic susceptibility and exciton g-factor in Mn-doped PbS colloidal nanocrystals, *Nanoscale* 6 (2014) 8919–8925.
- [16] P.I. Archer, S.A. Santangelo, D.R. Gamelin, Direct observation of sp–d exchange interactions in colloidal Mn^{2+} - and Co^{2+} -Doped CdSe quantum dots, *Nano Lett.* 7 (2007) 1037–1043.
- [17] R.P. Panmand, G. Kumar, S.M. Mahajan, N. Shroff, B.B. Kale, S.W. Gosavi, Growth of Bi_2Te_3 quantum dots/rods in glass: a unique highly stable nanosystem with novel functionality for high performance magneto optical devices, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 14 (2012) 16236–16242.
- [18] L. Giri, G. Mallick, A.C. Jackson, M.H. Griep, S.P. Karna, Synthesis and characterization of high-purity, single phase hexagonal Bi_2Te_3 nanostructures, *RSC Adv.* 5 (2015) 24930–24935.
- [19] Y.S. Hor, P. Roushan, H. Beidenkopf, J. Seo, D. Qu, J.G. Checkelsky, L.A. Wray, D. Hsieh, Y. Xia, S.-Y. Xu, D. Qian, M.Z. Hasan, N.P. Ong, A. Yazdani, R.J. Cava, Development of ferromagnetism in the doped topological insulator $Bi_{2-x}Mn_xTe_3$, *Phys. Rev. B* 81 (2010) 195203.
- [20] Bi_2Te_3 : Index Card No. 15-0863. Powder diffraction file, W.F. McClune, Ed. JCPDS International Center for Diffraction Data. Swarthmore, PA.
- [21] A.N. Mansour, W. Wong-Ng, Q. Huang, W. Tang, A. Thompson, J. Sharp, Structural characterization of B_2Te_3 and Sb_2Te_3 as a function of temperature using neutron powder diffraction and extended X-ray absorption fine structure techniques, *J. Appl. Phys.* 116 (2014) 083513.
- [22] Y. Feutelais, B. Legendre, N. Rodier, V.A. Agafonov, A study of the phases in the bismuth-tellurium system, *Mat. Res. Bull.* 28 (1993) 591–596.
- [23] Y. Li, X. Zou, J. Li, G. Zhou, Ferromagnetism and topological surface states of manganese doped Bi_2Te_3 : insights from density-functional calculations, *J. Chem. Phys.* 140 (2014) 124704.
- [24] C. Niu, Y. Dai, M. Guo, W. Wei, Y. Ma, B. Huang, Mn induced ferromagnetism and modulated topological surface states in Bi_2Te_3 , *Appl. Phys. Lett.* 98 (2011) 252502.
- [25] M.D. Watson, L.J. Collins-McIntyre, L.R. Shelford, A.I. Coldea, D. Prabhakaran, S.C. Speller, T. Mousavi, C.R.M. Grovenor, Z. Salman, S.R. Giblin, G. van der Laan, T. Hesjedal, Study of the structural, electric and magnetic properties of Mn-doped Bi_2Te_3 single crystals, *New. J. Phys.* 15 (2013) 103016.
- [26] L. Cheng, Z.-G. Chen, S. Ma, Z.-d. Zhang, Y. Wang, H.-Y. Xu, L. Yang, G. Han, K. Jack, G.M. Lu, J. Zou, High curie temperature $Bi_{1.85}Mn_{0.15}Te_3$ nanoplates, *J. Am. Chem. Soc.* 134 (2012) 18920–18923.
- [27] P.A.G. Beeraman, B.R. McGarvey, S. Muralidharan, R.C.W. Sung, EPR spectra of Mn^{2+} -doped ZnS quantum dots, *Chem. Mater.* 16 (2004) 915–918.
- [28] E.S.F. Neto, N.O. Dantas, N.M.B. Neto, I. Guedes, F. Chen, Control of luminescence emitted by $Cd_{1-x}Mn_xS$ nanocrystals in a glass matrix: x concentration and thermal annealing, *Nanotechnology* 22 (2011), 105709-1–105709-6.
- [29] H. Zhou, D.M. Hofmann, H.R. Alves, B.K. Meyer, Correlation of Mn local structure and photoluminescence from CdS: Mn nanoparticles, *J. Appl. Phys.* 99 (2006) 103502.
- [30] T.A. Kennedy, E.R. Glaser, P.B. Klein, R.N. Bhargava, Symmetry and electronic structure of the Mn impurity in ZnS nanocrystals, *Phys. Rev. B* 52 (1995) 14356–14359.
- [31] W.B. Jian, J. Fang, T. Ji, J. He, Quantum-size-effect-enhanced dynamic magnetic interactions among doped spins in $Cd_{1-x}Mn_xSe$ nanocrystals, *Appl. Phys. Lett.* 83 (2003) 3377–3379.