

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA**

**MESSIAS BICALHO CEVOLANI**

**SÍNTESE DO ISOLANTE TOPOLÓGICO  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  UTILIZANDO O  
ANALISADOR ISOCÓRICO TBSDTA**

**VITÓRIA  
2022**

MESSIAS BICALHO CEVOLANI

**SÍNTESE DO ISOLANTE TOPOLÓGICO  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  UTILIZANDO O ANALISADOR  
ISOCÓRICO TBDTA**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física do Centro de Ciências Exatas da Universidade Federal do Espírito Santo como requisito parcial para a obtenção do título de Doutor em Física, na área de Física da Matéria Condensada.

Orientador: Prof. Dr. Alfredo Gonçalves Cunha  
Coorientador: Prof. Dr. Thiago Eduardo Pedreira Bueno.

VITÓRIA  
2022

Ficha catalográfica disponibilizada pelo Sistema Integrado de Bibliotecas - SIBI/UFES e elaborada pelo autor

---

C424s Cevolani, Messias Bicalho, 1983-  
Síntese do isolante topológico Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> utilizando o analisador isocórico TBDTA / Messias Bicalho Cevolani. - 2022.  
189 f. : il.

Orientador: Alfredo Gonçalves Cunha.  
Coorientador: Thiago Eduardo Pedreira Bueno.  
Tese (Doutorado em Física) - Universidade Federal do Espírito Santo, Centro de Ciências Exatas.

1. Física. 2. Análise térmica. 3. Física do estado sólido. 4. Superfícies (Física). I. Cunha, Alfredo Gonçalves. II. Bueno, Thiago Eduardo Pedreira. III. Universidade Federal do Espírito Santo. Centro de Ciências Exatas. IV. Título.

CDU: 53

---



UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

## “Síntese do isolante topológico Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> utilizando o analisador isocórico TBDTA”

**Messias Bicalho Cevolani**

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal do Espírito Santo, por webconferência, como requisito parcial para a obtenção do título de Doutor em Física.

Aprovada por:

Prof. Dr. Cleocir José Dalmaschio  
(PPGQui/UFES)

Prof. Dr. Alfredo Gonçalves Cunha  
(Orientador - PPGFis/UFES)

Prof. Dr. Wagner Eustáquio de Carvalho  
(UFMG)

Prof. Dr. Wanderlã Luis Scopel  
(PPGFis/UFES)

Prof. Dr. Jonder Morais  
(IF/UFRGS)

Prof. Dr. Thiago Eduardo Pedreira Bueno  
(DFIS/UFES)

Prof. Dr. Wendel Silva Paz  
(PPGFis/UFES)

Vitória-ES, 30 de março de 2022.





## 104ª Defesa Messias Bicalho Cevolani - Ata de Submissão

Data e Hora de Criação: 27/04/2022 às 15:55:28

Documentos que originaram esse envelope:

- 104ª Defesa Messias Bicalho Cevolani - Ata de Submissão.pdf (Arquivo PDF) - 1 página(s)



### Hashs únicas referente à esse envelope de documentos

[SHA256]: 296eddbde5f2ae107b11b10a21b672fa51b6fbf40fc0d74df877b43dca04edaa8

[SHA512]: 6480d9e7020bebd4848bca187cc94b979abbd150ce99c70a4e50380654599679d37dafb6ae37cf88878f4a251ffcb30922eb204a8d0bd48c7f6987c0c4fc4df9

### Lista de assinaturas solicitadas e associadas à esse envelope



#### ASSINADO - Thiago Eduardo Pedreira Bueno (thiago.bueno@ufes.br)

Data/Hora: 27/04/2022 - 16:07:58, IP: 200.137.65.100, Geolocalização: [-20.287171, -40.302610]

[SHA256]: 634851a11eda370198ecd283c6ac4f006f840df1a8bff410c46a8c313861a6b3



#### ASSINADO - Prof. Dr. Jonder Moraes (jonder@if.ufrgs.br)

Data/Hora: 27/04/2022 - 17:27:47, IP: 143.54.43.251

[SHA256]: c4d9f1d460f92a4a3f8e883700218335b06ef3d5c25e3f651615668aeb22b456



#### ASSINADO - Prof. Dr. Vagner Eustáquio de Carvalho (vagner@fisica.ufmg.br)

Data/Hora: 28/04/2022 - 10:19:35, IP: 150.164.12.221, Geolocalização: [-19.870515, -43.971379]

[SHA256]: bed8bc24e262240a2e5ff9ceab368b4dbb6497933c8299c5b2da43e48028d55d



#### ASSINADO - Prof. Dr. Cleocir José Dalmaschio (cleocir.dalmaschio@ufes.br)

Data/Hora: 28/04/2022 - 10:22:24, IP: 200.137.65.107, Geolocalização: [-20.272146, -40.298641]

[SHA256]: 067d193ce61b8cec815b9b98329131b5f95e73cf78a5589098a85d95ed7305b8



#### ASSINADO - Prof. Dr. Wanderlã Luis Scopel (wanderla.scopel@ufes.br)

Data/Hora: 28/04/2022 - 19:20:23, IP: 168.197.221.117, Geolocalização: [-20.314739, -40.310341]

[SHA256]: 1a6ad0e05ce0d66a61a64d83adbd9c9669fdeda6f07b9892bbe35b170f75f39



#### ASSINADO - Prof. Dr. Wendel Silva Paz (wendel.paz@ufes.br)

Data/Hora: 28/04/2022 - 21:11:12, IP: 187.115.228.219, Geolocalização: [-20.359370, -40.294503]

[SHA256]: 42155f7428308ce41c5c9e4d31364edc367621469dfe1e3c81db59c974999787



#### ASSINADO - Messias Bicalho Cevolani (messias.cevolani@ufes.br)

Data/Hora: 29/04/2022 - 07:58:18, IP: 200.137.65.100

[SHA256]: 032abbeaee0d6d673ed77ae3d7ce45e30f3ef17ea4ce55a0fd96d45ff7474609



#### ASSINADO - Prof. Dr. Alfredo Gonçalves Cunha (alfredo.cunha@ufes.br)

Data/Hora: 02/05/2022 - 16:48:55, IP: 185.54.230.140, Geolocalização: [-20.274671, -40.305374]

[SHA256]: edabb73054329a4036d54e476f8229a88287a792e7738bae86019ddccfbc4a3f

### Histórico de eventos registrados neste envelope

02/05/2022 16:48:55 - Envelope finalizado por alfredo.cunha@ufes.br, IP 185.54.230.140

02/05/2022 16:48:55 - Assinatura realizada por alfredo.cunha@ufes.br, IP 185.54.230.140

02/05/2022 16:48:43 - Envelope visualizado por alfredo.cunha@ufes.br, IP 185.54.230.140

29/04/2022 07:58:18 - Assinatura realizada por messias.cevolani@ufes.br, IP 200.137.65.100

28/04/2022 21:11:12 - Assinatura realizada por wendel.paz@ufes.br, IP 187.115.228.219

28/04/2022 19:20:23 - Assinatura realizada por wanderla.scopel@ufes.br, IP 168.197.221.117

28/04/2022 19:20:14 - Envelope visualizado por wanderla.scopel@ufes.br, IP 168.197.221.117

28/04/2022 10:22:24 - Assinatura realizada por cleocir.dalmaschio@ufes.br, IP 200.137.65.107



## 104ª Defesa Messias Bicalho Cevolani - Ata de Submissão

Data e Hora de Criação: 27/04/2022 às 15:55:28

Documentos que originaram esse envelope:

- 104ª Defesa Messias Bicalho Cevolani - Ata de Submissão.pdf (Arquivo PDF) - 1 página(s)



### Hashs únicas referente à esse envelope de documentos

[SHA256]: 296edbbe5f2ae107b11b10a21b672fa51b6fb40fc0d74df877b43dca04edaa8

[SHA512]: 6480d9e7020bebd4848bca187cc94b979abbd150ce99c70a4e50380654599679d37dafb6ae37cf88878f4a251ffcb30922eb204a8d0bd48c7f6987c0c4fc4df9

### Histórico de eventos registrados neste envelope

28/04/2022 10:22:12 - Envelope visualizado por cleocir.dalmaschio@ufes.br, IP 200.137.65.107  
28/04/2022 10:19:35 - Assinatura realizada por vagner@fisica.ufmg.br, IP 150.164.12.221  
28/04/2022 10:19:05 - Envelope visualizado por vagner@fisica.ufmg.br, IP 150.164.12.221  
27/04/2022 17:27:47 - Assinatura realizada por jonder@if.ufrgs.br, IP 143.54.43.251  
27/04/2022 17:27:21 - Envelope visualizado por jonder@if.ufrgs.br, IP 143.54.43.251  
27/04/2022 16:07:58 - Assinatura realizada por thiago.bueno@ufes.br, IP 200.137.65.100  
27/04/2022 16:04:27 - Envelope visualizado por thiago.bueno@ufes.br, IP 200.137.65.100  
27/04/2022 16:00:36 - Envelope registrado na Blockchain por thiago.bueno@ufes.br, IP 200.137.65.100  
27/04/2022 16:00:35 - Envelope encaminhado para assinaturas por thiago.bueno@ufes.br, IP 200.137.65.100  
27/04/2022 15:55:29 - Envelope criado por thiago.bueno@ufes.br, IP 200.137.65.100

A todos aqueles que apoiaram este trabalho.

## **Agradecimentos**

Expresso meus agradecimentos às pessoas que contribuíram de alguma forma para este trabalho.

Agradeço ao Prof. Alfredo Gonçalves Cunha pela orientação, parceria, amizade e confiança depositada na elaboração deste trabalho.

Agradeço ao Prof. Thiago Bueno pela parceria, amizade, pelo encaminhamento do tema, auxílio fundamental com as medidas de superfície, e todo o trabalho de coorientação.

Agradeço aos colegas Wendell, Gustavo e ao professor Vagner pela colaboração com as medidas de superfície, fundamentais para a elaboração do trabalho.

Agradeço ao grupo de Materiais Carbonosos, Prof. Wanderlã, Prof. Jorge, Prof. Jair, e especialmente aos professores Miguel e Francisco pela imensa ajuda e contribuições à pesquisa. Também ao Eng. Willian Cremasco pelo grande auxílio na instrumentação eletrônica do trabalho que foi imprescindível para a realização do mesmo.

Agradeço aos colegas dos Laboratórios LPT, LMC e LEMAG: Isabela, Victor, Rafael Pires, Luar, Julya, Janoni, Hadi, Daniel, Mariana, Tainara, Diego, Joycel, Camila e especialmente ao Rafael Oliari pela amizade e colaboração com os experimentos.

Agradeço aos colegas de trabalho do Planetário de Vitória, Show de Física e Observatório pela compreensão e apoio: Prof. Sérgio Bisch, Shenian, Edileuza, Prof. Giuseppi, Márcio Malacarne e todos os monitores de extensão.

Agradeço a UFES, CAPES e CNPQ pelo apoio fundamental à pesquisa realizada.

Agradeço à toda minha família, especialmente à minha mãe Maria e meu pai Moisés, pelo apoio e incentivo dedicado a mim antes e durante o tempo de elaboração deste trabalho.

Agradeço especialmente a minha esposa Maica Bianca pela compreensão e incentivo durante todo este trabalho.

E finalmente agradeço a Deus, princípio e fim de tudo, pela vida e pela oportunidade de concluir mais essa etapa em nossa caminhada.

*O começo de todas as ciências é o  
espanto de as coisas serem o que são.*

*Aristóteles.*

## Resumo

Vários estudos foram realizados sobre a síntese do isolante topológico  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  a volume constante, com a utilização do aparelho TBDTA, elaborado a partir de modificações feitas ao Analisador Termobarométrico (TBA). Este aparelho permite monitorar a pressão, temperatura da amostra e temperatura diferencial durante experimentos de síntese, decomposição e evaporação de substâncias em processos a volume constante. O monitoramento dos parâmetros termodinâmicos durante a síntese permitiu verificar a influência da quantidade do elemento selênio dentro das ampolas de reação na qualidade cristalina e nas propriedades da estrutura de bandas eletrônicas do  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ , incluindo o surgimento dos estados topológicos de superfície verificado a partir de medidas de ARPES. A partir das observações realizadas, foi possível elaborar uma rota de síntese com quatro tratamentos térmicos que promovem a homogeneização e cristalização da amostra. A evaporação do selênio puro também foi estudada para comparar a sua pressão de equilíbrio com a do composto  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ . Para o selênio puro foi verificado que a transição líquido/gás não é semelhante a de um gás ideal, inicialmente o selênio líquido evapora formando um gás com moléculas de vários átomos de selênio, em seguida ocorre a decomposição em moléculas menores a medida que a temperatura aumenta. Isso indica que o número de partículas gasosas aumenta com a temperatura. Foram produzidas amostras de  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  com dopagem metálica. Medidas de ARPES mostraram o surgimento dos estados topológicos de superfície e que a dopagem feita com alumínio a 1 % promove o deslocamento da energia de Fermi em direção à banda de valência.

## Abstract

Several studies were carried out on the constant volume synthesis of the topological insulator  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ , using the TBDTA device, and it was developed by improvements on the Thermobarometric Analyser (TBA). This device performs monitoring of pressure, absolute and differential temperature during experiments of synthesis, decomposition, and evaporation of substances, at constant volume processes. The monitoring of thermodynamic parameters during the synthesis made it possible to verify the influence of the element selenium quantity inside the reaction ampoule on the crystalline quality and on the  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  band structure properties, including the emergence of surface topological states verified from ARPES measurements. The observations made allowed the elaboration of a synthesis route, with four heat treatments, to promote the homogenization and crystallization of the sample. The selenium evaporation was also studied to compare the pure selenium and the  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  compound equilibrium pressures. For pure selenium, it was verified that the liquid/gas transition is not like an ideal gas. Initially, the liquid selenium evaporates forming gaseous molecules with several selenium atoms, then decomposition into smaller molecules occur as the temperature increases. This indicates that the number of gaseous particles increases with temperature.  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  samples were produced with metallic doping. ARPES measurements showed the emergence of surface topological states and that 1% of aluminum downshifts the Fermi level towards the valence band.

## LISTA DE FIGURAS

- Figura 2.1 - Exemplo de curva de TGA/DTG para o Oxalato de Cálcio monoidratado ( $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ). A perda de massa pela amostra é resultado das etapas de decomposição que ocorrem em intervalos distintos de temperatura. Os produtos de cada etapa de decomposição também estão destacados na imagem. Fonte: CEVOLANI (2017). .....31
- Figura 2.2 - Exemplo de termograma diferencial para alterações em materiais poliméricos. Processos de transição vítrea, oxidação e principalmente a cristalização têm caráter exotérmico, enquanto processos de fusão e decomposição são endotérmicos. Fonte: SKOOG; HOLLER; NIEMAN, (2002). .....32
- Figura 2.3 – Diagrama esquemático de operação de um equipamento destinado a (a) DTA, (b) DSC por fluxo de Calor e (c) DSC por compensação de potências. Fonte: DENARI; CAVALHEIRO, (2012). .....32
- Figura 2.4 - Diagrama esquemático da técnica SWT aplicada ao supercondutor  $\text{HgBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+n}$ .  $L_0$  representa o comprimento do braço da balança,  $L_1$  é a distância entre o precursor e o centro do tubo e  $L_2$  a distância entre o precursor e o absorvedor. As extremidades são submetidas a diferentes níveis de temperatura  $T_1$  e  $T_2$ . Uma variação da massa na balança é provocada pela absorção de moléculas gasosas pelo composto absorvedor. Fonte: adaptada de ALYOSHIN; MIKHAILOVA; ANTIPOV, (1996) .....36
- Figura 2.5 - Diferentes tipos de manômetro *Bourdon* (BOSOV, 2018). O aparelho TBDTA utiliza o princípio do medidor de pressão do tipo Helicoidal, construído em quartzo. ....38
- Figura 2.6 - Diagrama de Fases de caráter ilustrativo para uma substância Pura. A linha tracejada azul representa um processo no qual ocorre uma transição líquido-vapor à pressão constante e a linha pontilhada vermelha um processo de transição líquido-vapor a volume constante.....40
- Figura 2.7 - Variações das grandezas termodinâmicas em uma transição de fase de primeira ordem (a) e uma transição de fase de segunda ordem (b). Fonte: ATKINS; DE PAULA (2010). .....47
- Figura 2.8 – Comportamento qualitativo da energia livre de Gibbs (G) em função da temperatura para uma substância pura nas fases líquida (preto) e gasosa (azul). A fase mais estável é aquela que possui menor nível de G. As linhas tracejadas

representam os estados metaestáveis. Fonte: Adaptada de CORREA; CASTRO (2022).....	49
Figura 2.9 – Comportamento da energia livre de Gibbs para uma reação do tipo $A + B = 2C$ . Fonte: adaptada de (DENBIGH, 1981).....	54
Figura 2.10 - Exemplo conceitual de estrutura de bandas. (a) surgimento do gap quando a banda de valência está totalmente preenchida, (b) banda de valência parcialmente preenchida, apresentando uma estrutura de bandas característica de um condutor metálico. O nível da energia de Fermi está destacado em vermelho. Fonte: adaptada de DIAS (2018).....	60
Figura 2.11 - (a) Simetria dos eixos e pontos na zona de Brillouin de uma estrutura cúbica de face centrada (fcc), (b) estrutura de bandas calculada para o semiconductor germânio (Ge), com estrutura fcc. Fonte: adaptada de (KITTEL, 1978) .....	61
Figura 2.12 – Características principais da estrutura de bandas de um isolante topológico: a) Estrutura de banda típica de um isolante com o gap entre as bandas de valência e condução; b) imagem conceitual do cone de Dirac para um isolante topológico como o $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ , mostrando o grau de liberdade do spin (setas vermelhas); c) Estrutura de bandas do $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ , obtida por medidas de fotoemissão (ARPES), com destaque na figura para a banda de condução do <i>bulk</i> (BCB), a banda de valência do <i>bulk</i> (BVB), a banda dos estados de superfície (SSB) e o ponto de Dirac. Adaptada de (CHEN et al., 2010; MOORE, Joel E., 2010).....	63
Figura 2.13 – Estrutura cristalina do $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ . (a) Estrutura hexagonal com destaque para uma camada quádrupla (QL) com a estrutura Se1 – Bi1 – Se2 – Bi1 – Se1. Os vetores primitivos estão representados por $t_1$ , $t_2$ e $t_3$ . Estrutura de distribuição triangular em uma vista superior ao longo da direção z de uma QL. Vista lateral de uma QL com a ordem de empilhamento dos átomos de selênio e bismuto ao longo do eixo z. Fonte: adaptada de (CHEN et al., 2009) .....	65
Figura 2.14 – Diagrama representativo da evolução dos orbitais atômicos responsáveis pelo aparecimento do efeito de cruzamento de bandas no $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ . A fase (I) representa os estados conforme interação química, a fase (II) representa os efeitos da rede cristalina sobre os estados e a fase (III) representa o cruzamento da energia devido ao acoplamento spin-órbita. A energia de Fermi é representada pela linha tracejada em azul. Fonte: (ZHANG, H. et al., 2009b). .....	67
Figura 2.15 – Estrutura de bandas do $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ . (a) Medida de ARPES de uma amostra de $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ mostrando a estrutura eletrônica com a energia de ligação, $E_b$ , em função	

do momento do elétron,  $k_y$ . O cruzamento das linhas que representam as bandas de superfície em um único ponto de Dirac mostra a característica de isolante topológico do cristal estudado. As setas azuis na parte superior indicam a direção dos spins dos elétrons. Fonte: adaptada de MOORE, Joel E. (2010). (b) Estrutura de bandas teórica calculada por simulação computacional (aproximação de densidade local). As regiões em azul representam os estados do *bulk* e as linhas pontilhadas em vermelho representam os estados de superfície. As setas indicam a orientação de spin assim como em (a). Fonte: adaptada de HASAN; KANE (2010).....68

Figura 2.16 - Equipamento usado na técnica de Bridgman para crescimento de cristais. (a) Diagrama esquemáticos do forno em disposição vertical onde provoca-se um gradiente de temperatura com deslocamento do porta-amostras. (b) Fotografia de um equipamento composto por forno (esquerda) e controle de posição (direita). Fonte: (a) TEIXEIRA (1997), (b) STANLEY (1970). .....70

Figura 2.17 – Estrutura de bandas do  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  (*bulk*): (a) condição perfeitamente estequiométrica, (b) com vacâncias de  $\text{Se}_1$ , (c) com a substituição  $\text{Se}_{\text{Bi}}$  e (d) com a substituição  $\text{Bi}_{\text{Se}1}$ . O ponto zero está ajustado ao nível de Fermi do  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  puro. Resultados obtido por simulação computacional por teoria funcional da densidade usando o pacote de simulação ab-initio de Viena. Fonte: WANG, Shuangxi; ZHANG, (2020).....72

Figura 2.18 – Diagrama de fase termodinâmico (teórico) associado à densidade eletrônica (experimental) do  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ . A densidade de portadores de carga por excesso de selênio atômico utilizado na preparação das amostras está representada em azul. O  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  isolante pode ser obtido com relativo baixo excesso de Se, que naturalmente é alcançado na fase composta por  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  e Se líquido. Fonte: traduzida de ORTMANN et al. (2015). .....73

Figura 2.19 – Diagrama de fases para a reação entre Bi e Se. Formações de fases competidoras acontecem em baixas temperaturas e diferentes concentrações fora da razão esperada de 2:3, neste caso na notação unitária de 0,4:0,6. Pontos experimentais da referência estão destacados na imagem. Fonte: adaptada de ANTIPOV; RUDNYI; DOBROKHOTOVA (2001). .....74

Figura 4.1 – Diagrama de fases no equilíbrio para o bismuto. As fases enumeradas estão no estado sólido. Fonte: adaptada de (ROSENBERGER, 1979) .....76

Figura 4.2 - Frações molares das espécies gasosas de selênio mais abundantes. Ocorrem variações abruptas no comportamento das frações molares próximo à temperatura de fusão em 494 K. Fonte: ÅKE OLIN et al. (2005) .....	79
Figura 4.3 – Logaritmo das pressões parciais de diferentes espécies gasosas do selênio em função da temperatura, para sistemas à pressão total de $10^{-8}$ bar. As linhas pontilhadas representam extrapolações. Fonte: GRIGORE SIMON; ESSENE (1996) .....	80
Figura 4.4 – Densidade de estados eletrônico (DOS) por energia relativa ( $E-E_F$ ) calculada para dopagens de alumínio a (a) 0,1 % e (b) 1 %, e gálio a (c) 0,1 % e (d) 1 %. As contribuições para cada átomo da rede estão destacadas como linhas tracejadas e pontilhadas coloridas. As contribuições do Se(1) e do Se(2) são diferentes devido às interações químicas de cada átomo (cf. Figura 2.13). Fonte: WIENDLOCHA (2016).....	82
Figura 4.5 - Diagrama detalhado do TBDTA em uma vista superior. (a) Amostra; (b) ampola de reação; (c) região onde é fixado o sensor de pressão ao corpo do TBDTA; (d) espiral helicoidal; (e) extremidade fechada da espiral helicoidal; (f) ponteiro indicador; (g) ímã permanente; (h) sondas de efeito Hall; (i) conector do circuito das sondas Hall e do sensor de temperatura diferencial; (j) sensor de temperatura diferencial (DTA); (k) sensor de temperatura da amostra; (l) corpo do TBDTA; e (u) tubos guia de quartzo para proteção e posicionamento dos termopares. ....	89
Figura 4.6 - Estabilização de leitura de pressão através das sondas de efeito Hall. A estabilização eletrônica neste experimento à pressão ambiente ocorre após 32 minutos decorridos. ....	91
Figura 4.7 - Vista lateral do TBDTA instalado em um forno tipo mufla (x). A região destacada em laranja representa a zona quente dentro do forno onde a amostra é aquecida. (a) amostra; (b) ampola de quartzo; (d) espiral helicoidal de quartzo; (f) tubo longo e fino de quartzo que atua como ponteiro indicador; (g) ímã permanente; (j) sensor de temperatura diferencial; (k) sensor de temperatura da amostra; (l) termopar para controle de temperatura do forno; (m) tijolos refratários para fechamento da porta do forno; (n) cobertura de isolamento térmico (manta Kawool®); (o) placa de suporte de fibrocimento com amianto; (p) coletor de segurança para exaustão de gases; (q) tubo de quartzo auxiliar para fixação dos sensores de temperatura; (r) ponto de apoio na região quente; (s) pontos de apoio na região fria; (t) tubo de quartzo longo e largo	

que serve como corpo do TDBTA; e (u) tubos guia de quartzo para proteção dos termopares; (v) porta original do forno; e (w) filtro de gases. ....	92
Figura 4.8 - Diferentes aparelhos TDBTA: (a) pressão máxima de 32 bar; (b) pressão máxima de 18 bar.....	94
Figura 4.9 - Diagrama das ligações entre os aparelhos envolvidos na Análise Termobarométrica. O TDBTA parcialmente introduzido no forno envia os sinais de tensão aos voltímetros de 6 ½ dígitos e ao módulo MAX31856 destinados às medidas de pressão ( $V_P$ ), DTA ( $V_{DTA}$ ) e temperatura absoluta ( $V_T$ ), respectivamente. O Módulo de temperatura absoluta é ligado ao microcontrolador e este por sua vez é ligado ao computador, juntamente com os multímetros. O computador também realiza o controle do forno com auxílio do microcontrolador. ....	97
Figura 4.10 - (a) Rack dedicado a análise termobarométrica que contém os aparelhos eletrônicos. (b) Placa do microcontrolador utilizado (abaixo), com o TRIAC de controle do forno em um dissipador de calor de alumínio (acima), ambos instalados na lateral esquerda do rack, sob uma proteção de acrílico. ....	98
Figura 4.11 - Tela de programação do tratamento térmico do software do TDBTA. É possível programar até 5 rampas de aquecimento/resfriamento com 4 TTT diferentes. ....	99
Figura 4.12 - Tela com os gráficos de pressão e DTA em função da temperatura da amostra na tela de leitura de arquivos do software do TDBTA. O experimento nesta imagem é referente a síntese do $Bi_2Se_3$ .....	99
Figura 4.13 - Bancada de calibração do TDBTA com o recipiente de segurança (centro) e o conjunto de válvulas com o manômetro de precisão (acima). A placa de acrílico e os tijolos são utilizados para a segurança do operador. O voltímetro de 6 ½ dígitos (Direita) é o mesmo modelo utilizado nos experimentos. ....	102
Figura 4.14 - Exemplo de Calibração do aparelho TDBTA. O ajuste linear realizado nesta calibração forneceu um coeficiente de determinação $R^2 = 0,99997$ . ....	103
Figura 4.15 – Comportamento da pressão ( $P$ ) em função da temperatura ( $T$ ) (curva em preto) usando o TDBTA para uma vaporização isocórica de 60(3) mg de água destilada, com $\rho = 5,6(6) \text{ kg/m}^3$ , para uma taxa de aquecimento de 2 °C/min. Os valores de $(dP/dT)$ em função da temperatura (curva vermelha) destacam a transição entre a fase líquida e a gasosa. ....	105

Figura 4.16 - Gráfico de $\ln P/P_0$ versus $1/T$ para uma vaporização isocórica de 60(3) mg de água destilada com $ff = 5,6(6)$ kg/m <sup>3</sup> , no intervalo de temperatura de 215 °C a 225 °C. A taxa de aquecimento aplicada foi de 2 °C/min. ....	107
Figura 4.17 - Caixa de luvas para manipulação de amostras do LPT. ....	109
Figura 5.1 - Comportamento da pressão ( $P$ ) em função da temperatura ( $T$ ) (curva em preto) usando o TBDTA para uma vaporização de 0,23 g de selênio, com $ff = 17$ kg/m <sup>3</sup> para uma taxa de aquecimento de 2 °C/min. Os valores de $(dP/dT)$ e DTA em função da temperatura também são fornecidos na figura (curvas em vermelho e azul, respectivamente).....	115
Figura 5.2 - Comportamento da pressão ( $P$ ) em função da temperatura ( $T$ ) (curva em preto) usando o TBDTA para uma vaporização de 0,12 g de selênio, com $ff = 7$ kg/m <sup>3</sup> para uma taxa de aquecimento de 2 °C/min. Os valores de $(dP/dT)$ e DTA em função da temperatura também são fornecidos na figura (curvas em vermelho e azul, respectivamente).....	116
Figura 5.3 – Vaporização de Se 99,99%, com taxa de aquecimento $Aq = 2$ °C/min, para diferentes fatores de preenchimento ( $ff$ ).....	118
Figura 5.4 - Comportamento da pressão ( $P$ ) em função da temperatura ( $T$ ) usando o TBDTA para uma vaporização de 0,0933(5) g de selênio, com $ff = 5$ kg/m <sup>3</sup> para uma taxa de aquecimento de 2 °C/min. Os ajustes de regressão linear foram realizados nos trechos onde a pressão [Pa] varia linearmente com a temperatura [K]. O intervalo A [430;470] K (~ [157;197] °C) possui comportamento semelhante ao de um gás ideal enquanto o intervalo B [650;810] K (~ [377 ;537] °C) possui um comportamento de um gás de van der Waals, com parâmetros $a = 309,6(3)$ m <sup>6</sup> Pa/mol <sup>2</sup> e $b = 3,35(2) \times 10^{-2}$ m <sup>3</sup> /mol. ....	119
Figura 5.5 – Comportamento da pressão ( $P$ ) em função da temperatura ( $T$ ) (curva em preto) utilizando o TBDTA para síntese Bi <sub>2</sub> Se <sub>3</sub> com 0,25 g de massa, $ff_{xs} = 0,7(1)$ kg/m <sup>3</sup> no tratamento térmico HT1 (BISE1). Os valores de $dP/dT$ e DTA em função da temperatura também são fornecidos na figura (curva em vermelho e curva em azul respectivamente).....	122
Figura 5.6 - Amostra de Bi <sub>2</sub> Se <sub>3</sub> submetida aos tratamentos térmicos consecutivos de homogeneização HT1, HT2 e HT3, mostrando eu há uma redução, inclusive, da pressão máxima. ....	123
Figura 5.7 - Comportamento da pressão ( $P$ ) em função da temperatura ( $T$ ) (curva em preto) utilizando o TBDTA para síntese Bi <sub>2</sub> Se <sub>3</sub> com 0,25 g de massa, no tratamento	

térmico HT3 (BISE3), durante o aquecimento. Os valores de $dP/dT$ e DTA em função da temperatura também são fornecidos na figura (curva em vermelho e curva em azul respectivamente).....	124
Figura 5.8 - Comportamento da pressão ( $P$ ) em função da temperatura ( $T$ ) (curva em preto) utilizando o TBDDTA para síntese $Bi_2Se_3$ com 0,25 g de massa, no tratamento térmico HT3, durante o resfriamento. Os valores de $dP/dT$ e DTA em função da temperatura também são fornecidos na figura (curva em vermelho e curva em azul respectivamente).....	126
Figura 5.9 - Comportamento da pressão ( $P$ ) em função da temperatura ( $T$ ) (curva em preto) utilizando o TBDDTA para síntese $Bi_2Se_3$ com 0,25 g de massa, no tratamento térmico HT4, durante o aquecimento. Os valores de $dP/dT$ e DTA em função da temperatura também são fornecidos na figura (curva em vermelho e curva em azul respectivamente). A linha tracejada representa a temperatura de tratamento térmico onde a amostra permanece por 12 horas. ....	127
Figura 5.10 - Comportamento da pressão ( $P$ ) em função da temperatura ( $T$ ) (curva em preto) utilizando o TBDDTA para síntese $Bi_2Se_3$ com 0,25 g de massa, no tratamento térmico HT4, durante o aquecimento. Os valores de $dP/dT$ e DTA em função da temperatura também são fornecidos na figura (curva em vermelho e curva em azul respectivamente).....	128
Figura 5.11 - Comportamento da pressão ( $P$ ) em função tempo ( $t$ ) (curva em preto) utilizando o TBDDTA para síntese $Bi_2Se_3$ com 0,25 g de massa, no tratamento térmico HT4. Os valores de $dP/dT$ e DTA em função da temperatura também são fornecidos na figura (curva em vermelho e curva em azul respectivamente). ....	128
Figura 5.12 - Fotografias das diferentes amostras de $Bi_2Se_3$ produzidas com o TBDDTA. A amostra de referência BISE12 apresentou mais brilho que as demais, com a superfície consideravelmente homogênea. ....	131
Figura 5.13 – Diagrama $P \times T$ de experimentos de vaporização do selênio puro (TBSE3, TBSE5 e TBSE7) e tratamento térmico HT3 da síntese do $Bi_2Se_3$ puro (BISE3, BISE7, BISE11 BISE15 e BISE23). Todos os experimentos possuem fatores de preenchimento distintos. A pressões máximas dos experimentos de Se puro são muito superiores às do $Bi_2Se_3$ . ....	132
Figura 5.14 - Amostras produzidas pelo método de encapsulamento comum com variações nos fatores de preenchimento. (a) Amostra de referência BISE20, enquanto	

em reagentes na ampola de reação, com redutor de volume à direita e (b) após ser retirada da ampola. (c) Amostra de referência BISE28. ....	133
Figura 5.15 – Deposição de selênio na espiral helicoidal do TBDTA após a síntese das amostras (a) BISE8, (b) BISE12 e (c) BISE24, que mesmo sem excesso de selênio apresentou deposição. ....	134
Figura 5.16 - Comparação dos diagramas $P \times T$ da síntese do $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ durante o HT4, para temperaturas superiores à ebulição do Se. Amostras que possuem valor semelhante de excesso de selênio ( $10 \pm 1\%$ ), mas com diferentes fatores de preenchimento total. Uma amostra controle sem adição de Se extra também é apresentada. As curvas de aquecimento então destacadas em vermelho e as de resfriamento em azul. Para o nível de excesso em questão, as curvas de resfriamento, onde ocorre a cristalização, são semelhantes para amostras com fator de preenchimento do excesso de selênio ( $f_{xs}$ ) igualmente semelhantes. ....	136
Figura 5.17 - Comparação entre as curvas de DTA da síntese do $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ durante o HT4, para temperaturas superiores à ebulição do Se. As amostras com valor semelhante de excesso de selênio ( $10 \pm 1\%$ ) e amostra controle sem excesso (0,0 %). mas diferentes fatores de preenchimento total. As regiões onde acontecem as transições por processos endotérmicos e exotérmicos mais energéticos não são consideravelmente afetadas pelos parâmetros destacados. As diferentes intensidades observadas são proporcionadas pelas diferentes massas das amostras. ....	139
Figura 5.18 - Evolução do comportamento da pressão em função da temperatura para os quatro tratamentos térmicos aplicados na produção da amostra BISE16. O processo de aquecimento está representado em vermelho e o de resfriamento em azul.....	141
Figura 5.19 - Evolução do comportamento da pressão em função da temperatura para os quatro tratamentos térmicos aplicados na produção da amostra BISE24, sem excesso de selênio na sua preparação. O processo de aquecimento está representado em vermelho e o de resfriamento em azul. ....	143
Figura 5.20 – Curva de DTA em função da temperatura ( $T$ ) para os tratamentos térmicos consecutivos da amostra BISE16. A intensidade da diferença de temperatura entre a amostra e ambiente do forno reduz com os tratamentos de homogeneização e aumenta com a redução da taxa de aquecimento e resfriamento, para uma amostra já homogeneizada. ....	144

Figura 5.21 - Evolução do comportamento da curva de DTA em função da temperatura, durante o resfriamento, para os quatro tratamentos térmicos aplicados na produção da amostra BISE16. ....	145
Figura 5.22 - Amostras de $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ produzidas a partir de dopagem por substituição. (a) Amostra com dopagem de alumínio (BISEAL) ainda na ampola reação e (b) após o seccionamento com destaque para o dióxido de selênio em fase coloidal (vermelho) depositado nas paredes do tubo de armazenamento (Empendorf®). (c) Amostra com dopagem de Gálio (BISEGA) após e (d) antes da retirada da ampola de reação... 146	146
Figura 5.23 - Evolução do comportamento da pressão (P) em função da temperatura (T) para a síntese da amostra de $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ dopada com alumínio (BISEAL). As curvas de aquecimento estão em vermelho e as de resfriamento em azul. ....	148
Figura 5.24 - Evolução do comportamento da pressão (P) em função da temperatura (T) para a síntese da amostra de $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ dopada com gálio (BISEGA). As curvas de aquecimento estão em vermelho e as de resfriamento em azul. ....	149
Figura 5.25 - Difratoograma de raios-X dos reagentes, em pó, bismuto metálico (em azul) e selênio cinza (em preto) utilizados na síntese das amostras de $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ . ....	150
Figura 5.26 - Difratoograma de raios-X para uma amostra de $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ (BISE16) em pó. ....	151
Figura 5.27 - Difratoograma de raios-X para uma amostra de $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ em folhas clivadas da amostra (BISE16), com posicionamento dos planos paralelos ao plano do porta-amostras.....	152
Figura 5.28 - Comparação entre os padrões de difração de raios-X entre amostras com diferentes proporções dos reagentes. ....	153
Figura 5.29 - Imagens obtidas por MEV destacando o empilhamento de camadas e a clivagem próxima à uma região de intervenção mecânica. Esse padrão é presente tanto nas (a) amostras com menor massa (BISE4), quanto nas (b) amostras maiores (BISE16). Ampliação de 70x e 1.000x respectivamente. ....	154
Figura 5.30 – Ampliação sequencial de uma região que apresenta o padrão de empilhamento de camadas da amostra BISE8. A mesma região foi ampliada em (a) 1.000x, (b) 2.000x, (c) 15.000x, (d) 3.000x, (e) 50.000x e (f) 100.000x. ....	155
Figura 5.31 – Acúmulo de material heterogêneo sobre a superfície homogênea da amostra BISE16. (a) Região destacada sobre a superfície com ampliação de 40x e (b) ampliação de 600x desta região.....	156

Figura 5.32 - Aglomerados heterogêneos de cor escura com estruturas de formato pontiagudo presente em partes da superfície das amostras, como a BISE8 representada. (a) Vista lateral de um aglomerado próximo à superfície homogênea, (b) vista frontal do aglomerado, (c) ampliação em 500x de uma porção de agulhas e (d) ampliação em 2.000x da mesma região. ....	156
Figura 5.33 – Comparação entre contagens EDS para a região de superfície homogênea e da região do aglomerado heterogêneo de cor escura formado por estruturas de formato pontiagudo da amostra BISE8.....	157
Figura 5.34 - Imagem do padrão LEED do $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ referente à amostra BISE12. Imagem obtida em parceria com o Laboratório de Física de Superfícies da UFMG. ....	158
Figura 5.35 - Espectro de XPS para a amostra BISE12 que confirma a composição química da amostra. A medida é realizada com a amostra dentro da mesma câmara na qual será submetida ao experimento de LEED. Esta medida foi obtida em parceria com o Laboratório de Física de Superfícies da UFMG.....	159
Figura 5.36 – Medidas de ARPES referentes à amostra BISE12. Curvas de intensidade de fotoemissão representando a estrutura de bandas na orientação (a) $K_x$ e (b) $K_y$ do vetor de onda. (c) Superfície de Fermi mostrando os estados condutores ao centro. Medida obtida no LNLS/PGM. ....	160
Figura 5.37 - Medidas de ARPES referentes à amostra BISE16. Curvas de intensidade de fotoemissão representando a estrutura de bandas na orientação (a) $K_x$ e (b) $K_y$ do vetor de onda; (c) seção transversal da estrutura de banda no nível de energia do ponto de Dirac; (d) projeção em z de um canal de polarização de spin que cruza as bandas de valência e condução, como função da contagem da distribuição de energia (EDC); (e) e (f) projeção de (c) em $K_x$ e $K_y$ respectivamente, como função da contagem de distribuição do momento (MDC). Medidas obtidas no LNLS/PGM. ...	161
Figura 5.38 - Medidas de ARPES referentes à amostra BISE16. Curvas de intensidade de fotoemissão representando a estrutura de bandas na orientação (a) $K_x$ e (b) $K_y$ do vetor de onda; (c) seção transversal da estrutura de banda no nível da energia de Fermi; (d) projeção em z de um canal de polarização de spin que cruza as bandas de valência e condução, como função da contagem da distribuição de energia (EDC); (e) e (f) projeção de (c) em $K_x$ e $K_y$ respectivamente, como função da contagem de distribuição do momento (MDC). Medidas obtidas no LNLS/PGM.....	162
Figura 5.39 - Medidas de ARPES referentes à amostra BISEAL. Curvas de intensidade de fotoemissão representando a estrutura de bandas na orientação (a) $K_x$ e (b) $K_y$	

do vetor de onda; (c) seção transversal da estrutura de banda no nível da energia de Fermi; (d) projeção em z de um canal de polarização de spin que cruza as bandas de valência e condução, como função da contagem da distribuição de energia (EDC); (e) e (f) projeção de (c) em  $K_x$  e  $K_y$  respectivamente, como função da contagem de distribuição do momento (MDC), que mostram que as intensidades dos estados neste nível de energia, devem-se às distribuições no cone de Dirac. Medidas obtidas no LNLS/PGM. .... 163

Figura 9.1 - Diagrama  $P \times T$  para a evaporação de 0,06(2)g de  $H_2O$ , com uma inflexão inesperada na curva de pressão destacada pela curva de  $dP/dT$  em vermelho. .... 185

Figura 9.2 - Diagrama de Ellingham para uma amostra de 0,06(2)g de  $H_2O$ . Os valores de  $\Delta S$ ,  $\Delta H$  e  $\Delta G$  em destaque foram obtidos a partir dos ajustes lineares relacionados nas tabelas, para cada intervalo de temperatura. .... 186

Figura 9.3 - Variação do fator de preenchimento para experimentos realizados com água destilada e com uma taxa de aquecimento fixa de 2 °C/min. .... 187

Figura 9.4 - Variação da taxa de aquecimento para experimentos realizados com água deionizada com um fator de preenchimento fixo de 1,9(1) kg/m<sup>3</sup>. .... 188

## LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1 - Principais isótopos do selênio com os respectivos tempos de meia-vida em horas (h), dias (d), meses (m) e anos (a). .....	78
Tabela 4.2 – Comparação entre métodos de medidas de pressão e sensores de pressão utilizados para aplicações semelhantes ao TBDTA.....	88
Tabela 4.3 – Tratamentos térmicos para a produção de amostras de $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ com detalhamento dos procedimentos de aquecimento, resfriamento e patamares de temperatura.....	111
Tabela 4.4 - Amostras de $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ com diferentes massas, proporções estequiométricas e fator e preenchimento, indicadas pela referência.....	112
Tabela 4.5 - Experimentos realizados no estudo de vaporização do Se.....	113

## LISTA DE ABREVIATURAS

ARPES – Espectroscopia de Fotoemissão Resolvida em Ângulo.

DTA - Analisador Diferencial de Temperatura.

DTG - Termogravimetria Diferencial.

DSC - Calorimetria Exploratória Diferencial.

DRX - Difração de Raios-X.

LEED – Difração de Elétrons de Baixa Energia.

LMC - Laboratório de Materiais Carbonosos (UFES).

LPT - Laboratório de Plasma Térmico (UFES).

LNLS – Laboratório Nacional de Luz Síncrotron.

MCE - Método Comum de Encapsulamento.

MME - Ministério das Minas de Energia.

SWT - Técnica do Peso Estático.

TBA - Analisador Termobarométrico (*Thermobarometric Analyser*).

TBDDTA - Analisador Termobarométrico com Temperatura Diferencial (*Thermobarometric Differential-Thermal Analyser*).

TGA - Analisador Termogravimétrico.

TT - Tratamento Térmico.

TTT - Temperatura de Tratamento Térmico.

UFES - Universidade Federal do Espírito Santo.

UFMG - Universidade Federal de Minas Gerais.

XPS – Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios-X.

## SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	<b>Erro! Indicador não definido.</b>
2. REVISÃO DA LITERATURA E ESTADO DA ARTE .....	30
2.1. Análises térmicas .....	30
2.2. Medidas de pressão.....	34
2.2.1. Métodos indiretos para medir pressão.....	34
2.2.2. Métodos diretos para medir pressão .....	37
2.3. Termodinâmica das transições de fases .....	39
2.3.1. Diagrama de fases e variáveis termodinâmicas .....	39
2.3.2. Pressão de Vapor .....	42
2.3.3. Potencial Químico, equilíbrio durante uma transição de fase e a equação de Clausius-Clapeyron.....	43
2.3.4. Classificação das transições de fase.....	46
2.3.5. Espontaneidade das Reações .....	47
2.3.6. Transições de fase em misturas e reações .....	49
2.3.7. Gases ideais e gases reais.....	54
2.4. Cristais, bandas de energia e os isolantes topológicos.....	55
2.4.1. Características fundamentais de um cristal .....	55
2.4.2. Cristalização e crescimento de cristais.....	56
2.4.3. Bandas de energia e os estados condutor, Isolante e semicondutor.....	59
2.4.4. Isolantes topológicos .....	61
2.5. O seleneto de Bismuto .....	64
2.5.1. Características e propriedades de $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ .....	64
2.5.2. Síntese do $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ - estado da arte .....	68
3. OBJETIVOS.....	75
4. MATERIAIS E MÉTODO EXPERIMENTAL.....	76

4.1. Os reagentes.....	76
4.1.1. O bismuto .....	76
4.1.2. O selênio .....	77
4.1.3. Reagentes utilizados nas dopagens .....	81
4.2. Técnicas de caracterização utilizadas.....	83
4.2.1. Difração de Raios-X.....	83
4.2.2. MEV e EDS .....	83
4.2.3. Medidas de superfície – ARPES, LEED e XPS .....	83
4.3. Análise termobarométrica e o TBDTA.....	85
4.3.1. Desenvolvimento do TBDTA .....	85
4.3.2. Características gerais do TBDTA .....	88
4.3.3. O Sensor de pressão helicoidal - características e confecção .....	92
4.3.4. Inserção da amostra no TBDTA .....	94
4.3.5. Medidas de temperatura da amostra e temperatura diferencial .....	96
4.3.6. Aquisição de dados, controle do forno e processamento .....	97
4.3.7. Calibração do TBDTA.....	101
4.3.8. O fator de preenchimento e análise termobarométrica.....	103
4.3.9. Exemplo de análise Termobarométrica e determinação dos parâmetros termodinâmicos .....	104
4.4. Cuidados e procedimentos experimentais .....	107
4.5. Metodologia dos experimentos realizados .....	109
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	114
5.1. A vaporização do selênio .....	114
5.1.1. Análise termobarométrica.....	114
5.1.2. Sobre os parâmetros relacionados à energia do sistema.....	120
5.2. Síntese do Bi <sub>2</sub> Se <sub>3</sub> com o TBDTA .....	121
5.2.1. Investigações iniciais sobre o processo de síntese do composto utilizando o TBDTA.....	121

5.2.2.	Amostras de $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ .....	130
5.2.3.	Influência dos parâmetros experimentais .....	134
5.3.	Síntese das amostras com dopagem .....	146
5.4.	Caracterização das amostras de $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ .....	150
5.4.1.	DRX .....	150
5.4.2.	MEV e EDS .....	153
5.4.3.	Medidas de superfície – ARPES, LEED e XPS .....	157
6.	CONCLUSÕES.....	165
7.	PERPECTIVAS E TRABALHOS FUTUROS .....	168
8.	REFERÊNCIAS .....	170
9.	APÊNDICE A .....	185

## 1. INTRODUÇÃO

O composto  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ , o seleneto de bismuto, é de grande interesse tecnológico e vem sendo amplamente estudado especialmente por suas propriedades termoelétricas (CUI; LIU; LI; et al., 2004; DEDI et al., 2021; HYDE et al., 1974b; KADEL et al., 2011; LE et al., 2013) e como isolante topológico (IT) (CHENG, E. et al., 2020; CHENG, P. et al., 2010; HONG et al., 2012; LUO, 2019; MOORE, Joel E., 2010; TIAN et al., 2017; ZHANG, H. et al., 2009a). Existem várias rotas de síntese do  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ , que podem ser divididas em dois grandes grupos: as que produzem o  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  nanoestruturado (2D) e aquelas que produzem o  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  cristal, ou policristal (3D).

Esse trabalho dedica-se a obtenção e caracterização do cristal de  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ , que, por sua vez, apresente as propriedades tridimensionais, em grande escala. Uma dessas propriedades diz respeito a própria estrutura do cristal de seleneto de bismuto. O  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  possui uma estrutura de camadas cliváveis, fracamente ligadas e separadas por um gap de van der Waals, chamadas de camadas quintuplas de Se-Bi-Se-Bi-Se (*Quintuple Layers - QLs*) (ZHANG, H. et al., 2009a). Outra importante característica do  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  diz respeito as propriedades eletrônicas de Isolante topológico. Esse composto é isolante no *bulk* e possui estados metálicos na superfície. Esses estados são decorrentes da estrutura de bandas, onde aparecem os chamados “cones de Dirac”(MOORE, Joel E., 2010). Essa característica pode ser determinada através de experimentos de espectroscopia de fotoelétrons resolvida em ângulo (*ARPES*) que será abordada na seção 2.5.1. Há ainda as características estruturais e químicas que podem ser identificadas através da difração de raios-X (XRD) e espalhamento de fotoelétrons por raios-X (XPS). Todas essas propriedades serão verificadas e analisadas na seção de caracterização das amostras produzidas (seção 5.4).

As propriedades de isolante topológico do  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  são consequências, principalmente, da sua estrutura cristalina. Portanto, algumas dessas propriedades apenas aparecem, para uma amostra de dimensões macroscópicas, quando há um alto grau de qualidade cristalina. Existem vários métodos descritos na literatura para a obtenção de cristais, e policristais, que exigem o controle de diversos parâmetros termodinâmicos e até mecânicos. Alguns desses métodos serão abordados na seção 2.4.2. Contudo, o método experimental mais utilizado para a obtenção de cristais e

policristais, e também um dos mais simples, é o Método Comum de Encapsulamento (MCE) (ADAM; LILOV; PETKOV, 2016; DOS REIS et al., 2013; MISHRA; SATPATHY; JEPSEN, 1997; NAKAJIMA, 1963b).

O MCE caracteriza-se pelo encapsulamento dos reagentes em ampolas de quartzo, com atmosfera controlada, seguido de um tratamento térmico específico, que envolve taxas de aquecimento (Aq.), também chamadas de rampas de aquecimento/resfriamento em um diagrama  $T \times t$ , e a fixação de Temperaturas de Tratamento Térmico (TTT), também conhecida como patamares de temperatura em um diagrama  $T \times t$ . Esses procedimentos têm como principal característica o fato de serem aproximadamente a volume constante (isocóricos).

A descrição completa de um sistema termodinâmico necessita de duas variáveis intensivas e uma extensiva, principalmente com relação aos parâmetros termodinâmicos relacionados à energia, como a entalpia e a energia livre de Gibbs, e até mesmo à entropia, além de outros processos físico-químicos envolvidos. No MCE o volume, que é uma grandeza extensiva, é fixado, restando a temperatura e pressão como variáveis intensivas livres. Porém, este método não permite a obtenção direta da variável pressão durante o tratamento térmico. O valor da pressão deve ser obtido ou estimado indiretamente através das massas dos reagentes e produtos, considerando as temperaturas alcançadas durante o TT. Alguns desses procedimentos serão abordados na seção 2.2. O monitoramento e controle preciso da pressão e temperatura são essenciais para obtenção de um composto de alta qualidade, além disso, é comum encontrar relatos na literatura de experimentos que resultaram na ruptura das ampolas, seja por excesso de pressão ou reação química com o próprio quartzo (CUNHA, 1999).

Diante dessas características relacionadas ao MCE, e das limitações de temperatura apresentadas por sensores de pressão comerciais, o Dr. Alfredo Gonçalves Cunha desenvolveu durante o seu trabalho de doutorado, um aparelho capaz de realizar medidas de temperatura e pressão in-situ durante um tratamento térmico (CUNHA, 1999; CUNHA et al., 2000). O aparelho, denominado TBA (*Thermobarometric Analyser*), foi aplicado naquele momento para a síntese de supercondutores cerâmicos à base de Hg, que se mantinha no estado gasoso à temperatura de síntese. O presente trabalho descreve implementações realizadas no aparelho TBA, com

mudanças significativas na resolução das medidas de pressão e temperatura e na velocidade de aquisições de dados, além da adição um sistema de controle do tratamento térmico integrado ao sistema de aquisição de dados, mediante o uso de um moderno microcontrolador comercial. O forte trabalho de instrumentação resultou em um novo aparelho, agora chamado de TBDTA (*thermobarometric differential-thermal analyser*), que também possui um sistema de medida de temperatura diferencial que possibilita verificar, inclusive, mudanças tênues na temperatura da amostra referentes a processos endotérmicos e exotérmicos característicos de mudanças de fase (CUNHA et al., 2021). Assim, a instrumentação é parte fundamental deste trabalho, os detalhes relacionados às características e ao desenvolvimento do TBA, bem como as implementações realizadas que resultaram no desenvolvimento do presente TBDTA serão discutidos na seção 4.3. O TBDTA é utilizado neste estudo para realizar a síntese de policristais de  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ , valendo-se de todas as vantagens do aparelho perante os métodos convencionais descritos na literatura.

A temperatura do ponto de ebulição do elemento selênio é inferior à temperatura de síntese do  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ , conforme será abordado nas seções seguintes. Assim, durante a síntese do composto, o selênio participa da reação de síntese na forma gasosa. O selênio também possui um comportamento bem característico de evaporação, onde ocorrem sucessivas decomposições das espécies gasosas formadas, portanto, há uma seção exclusivamente dedicada ao estudo da evaporação do selênio com o TBDTA.

Devido a meta de obtenção do  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  na forma cristalina, e sua respectiva caracterização como tal, incluindo suas propriedades eletrônicas, realizadas nas seções dedicadas à caracterização das amostras, há uma breve introdução sobre os conceitos fundamentais acerca de cristais, cristalização e bandas eletrônicas na seção 2.4

A parte experimental do trabalho está dividida em três: estudo da vaporização do selênio, produção das amostras de  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  e caracterização destas amostras, incluindo amostras dopadas com Al e Ga. Desta forma é possível elucidar o caráter termodinâmico envolvido na síntese e condensar os resultados de caracterização semelhantes entre diferentes amostras nos capítulos dedicados aos resultados e discussão (cap. 5).

## 2. REVISÃO DA LITERATURA E ESTADO DA ARTE

### 2.1. Análises térmicas

A síntese de um composto mediante tratamento térmico exige que diversos fatores sejam considerados. Principalmente fatores relacionados ao comportamento das propriedades físico-químicas dos reagentes em função da temperatura, como mudanças de estado, estrutura cristalina, capacidade térmica, potencial químico, entre outros. Essas mudanças são estudadas através das análises térmicas. As análises térmicas são muito utilizadas em estudos termodinâmicos de substâncias puras e em reações de decomposição. Diversos trabalhos são publicados anualmente contendo experimentos desta natureza<sup>1</sup>. As técnicas mais utilizadas são as de TGA, DTA e DSC.

A Análise Termogravimétrica (*Thermogravimetric Analysis* - TGA), também conhecida como Termogravimetria (TG), é uma técnica utilizada para identificar a perda ou ganho de massa, real ou percentual, de uma amostra submetida a um tratamento térmico. A perda de massa também pode estar relacionada ao tempo decorrido, principalmente se a taxa de aquecimento for constante com a temperatura variando linearmente com o tempo. Há ainda uma variação da TGA denominada Termogravimetria Derivada (DTG), que é a análise diferencial de primeira ordem da própria curva da Análise Termogravimétrica. Muitos estudos apresentam as duas curvas, TGA e DTG, simultaneamente no mesmo gráfico, como na Figura 2.1. Nessa figura, é mostrado o resultado de uma análise termogravimétrica do oxalato de cálcio monohidratado ( $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ), com as respectivas etapas de decomposição em produtos gasosos em intervalos de temperatura distintos, ressaltados pela curva de  $dm/dT$ . São identificadas três etapas de perda de massa durante o aquecimento, aproximadamente nas temperaturas de 181 °C ( $\text{H}_2\text{O}$ ), 484 °C ( $\text{CO}$ ) e 729 °C ( $\text{CO}_2$ ). Todavia, esta técnica está limitada ao estudo de decomposições, reações de dessorção, oxidação, sublimação e vaporização, uma vez que é associada a variação de massa da amostra. Esse processo de análise é fundamentalmente isobárico, realizado sobre a influência da pressão atmosférica, ou em fluxo de gases.

---

<sup>1</sup> Apenas na última década foram publicados mundialmente mais de duzentos e cinquenta mil artigos sobre estudos envolvendo as análises térmicas de DSC, TGA e DTA (PERIÓDICOS CAPES, 2022).

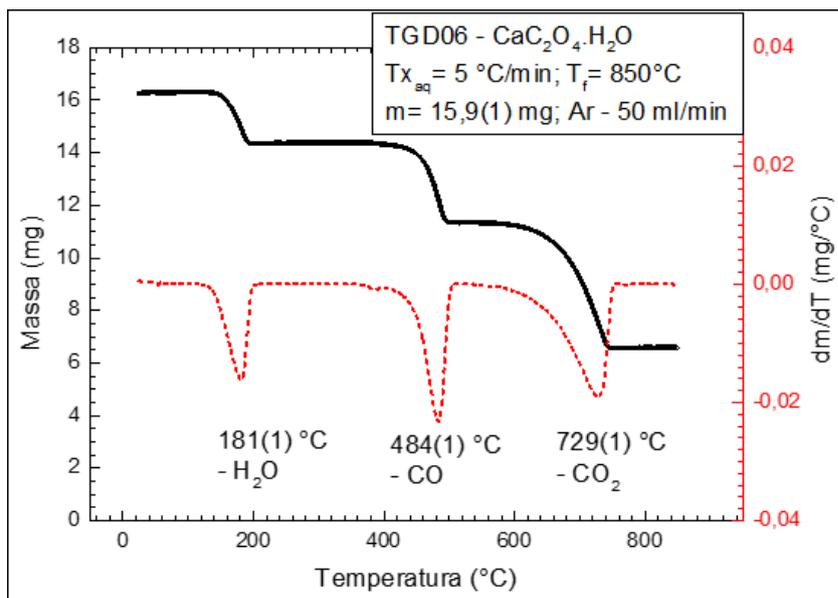


Figura 2.1 - Exemplo de curva de TGA/DTG para o oxalato de cálcio monoidratado (CaC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O). A perda de massa pela amostra é resultado das etapas de decomposição que ocorrem em intervalos distintos de temperatura. Os produtos de cada etapa de decomposição também estão destacados na imagem. Fonte: CEVOLANI (2017).

A Análise Térmica Diferencial (*Differential Thermal Analysis* - DTA) registra diferença de temperatura entre o porta-amostras e um corpo de referência inerte. Ambos submetidos a um mesmo tratamento térmico. Durante o decorrer do experimento as diferenças de temperaturas são registradas em função do tempo ou da temperatura, resultando em um gráfico como o descrito na Figura 2.2. As análises realizadas com a DTA são especialmente úteis para identificação de mudanças de fase, que em geral envolvem grande liberação ou absorção de energia, o que pode ser observado nos picos, e vales, do termograma gerado. Essas variações abruptas podem representar processos como fusão, vaporização, absorção e dessorção que são endotérmicos assim como as reações químicas de desidratação, decomposição e redução em atmosfera controlada. Em contrapartida se os processos ou reações forem exotérmicos, podem representar adsorção, cristalização, oxidação, polimerização ou catálises.

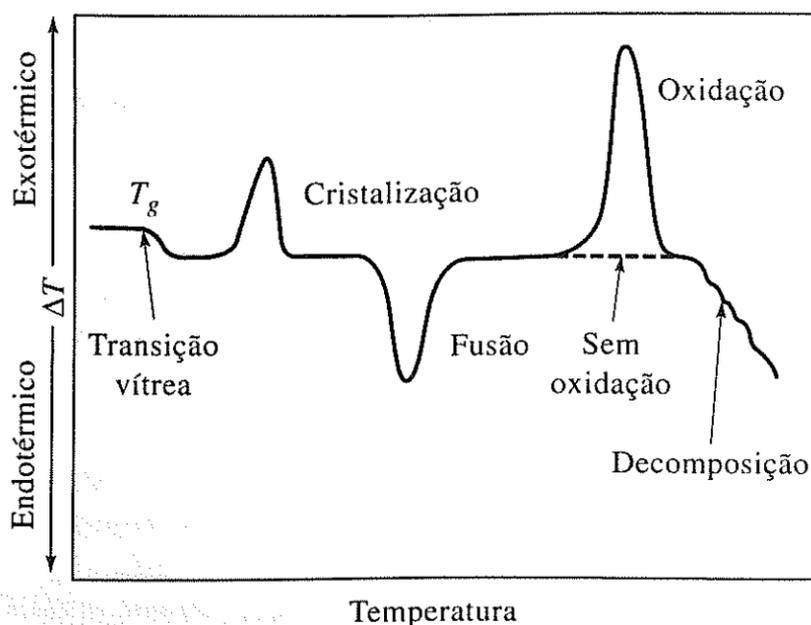


Figura 2.2 - Exemplo de termograma diferencial para alterações em materiais poliméricos. Processos de transição vítrea, oxidação e principalmente a cristalização têm caráter exotérmico, enquanto processos de fusão e decomposição são endotérmicos. Fonte: SKOOG; HOLLER; NIEMAN, (2002).

O princípio de funcionamento de um aparelho DTA é baseado em como a junção do termopar é realizada. Para que a tensão gerada pelos termopares acoplados ( $\Delta T$ ) seja de fato diferencial, o mesmo metal deve estar ligando as duas junções. A Figura 2.3.a mostra um diagrama esquemático deste tipo de ligação em um aparelho destinado à DTA, onde há uma junção posicionada na amostra (A) e outro na referência (R). O corpo de referência inerte pode ser feito de materiais que suportam altas temperaturas ou o arranjo pode utilizar a própria atmosfera do recipiente onde ocorre o experimento. Essa última configuração é a utilizada pelo TBDTA que será detalhada na seção 4.3.5.

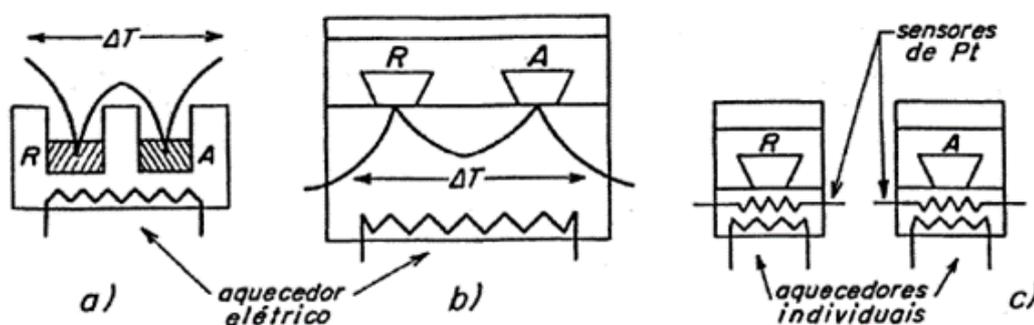


Figura 2.3 – Diagrama esquemático de operação de um equipamento destinado a (a) DTA, (b) DSC por fluxo de Calor e (c) DSC por compensação de potências. Fonte: DENARI; CAVALHEIRO, (2012).

A técnica de DSC (*Differential Scanning Calorimetry*) ou Calorimetria Exploratória Diferencial é semelhante à DTA (Figura 2.3.b e 2.3.c), utiliza valores diferenciais em relação a uma referência. Entretanto, na DSC a grandeza física medida é o fluxo de calor, ou seja, diferença de energia. O resultado é obtido a partir da diferença entre as energias fornecidas para a amostra e a referência durante um aquecimento onde ambas permanecem na mesma temperatura. (SKOOG; HOLLER; NIEMAN, 2002).

Há ainda outras técnicas de análises térmicas dedicadas ao estudo de propriedades física específicas, com aplicações variadas, porém menos utilizadas, que não serão detalhadas por não serem compatíveis com os estudos propostos pela técnica de análise termobarométrica apresentada por este trabalho. Como por exemplo: a Análise Termomecânica (TMA), cujo a propriedade física analisada é a deformação, dedicada a estudos de mudanças mecânicas e expansão; A Análise Dinâmico-Mecânica (DMA), que mede diversas propriedades mecânicas, e é usada para estudos de mudanças de fase e cura de polímeros. A Análise de gás envolvido (EGA), aplicada a estudos de decomposição, catálise e reação de superfície; a Termoptometria, que avalia propriedades óticas e pode ser aplicada a mudanças de fase, reações de superfície além de mudanças de coloração devido a composição química; dentre outras (DENARI; CAVALHEIRO, 2012; WILBURN, 1989).

É possível, em alguns equipamentos de DTA e DSC, utilizar um porta-amostras fechado para verificar o comportamento da reação em um processo isocórico, à volume constante. Apesar da maioria dos experimentos que utilizam essas técnicas serem à pressão constante, os processos isobáricos apresentam resultados muito distintos dos processos isocóricos. O TBDTA é um aparelho de análise térmica essencialmente desenvolvido para estudo de processos isocóricos. O equipamento possui um sistema de DTA integrado que, assim como o aparelho dedicado citado anteriormente, demonstra-se muito útil na identificação das transições de fase. Porém a grandeza física mais relevante do sistema é a pressão. Com as medidas de pressão em função da temperatura durante um tratamento térmico é possível identificar não somente transições de fase, que possuem caráter de descontinuidade, mas também variações contínuas dos parâmetros termodinâmicos.

## 2.2. Medidas de pressão

### 2.2.1. Métodos indiretos para medir pressão

#### 2.2.1.1. O MCE e o Resfriamento Rápido

Uma das técnicas de síntese por tratamento térmico mais utilizadas, devido a simplicidade e baixo custo, é a do método comum de encapsulamento (MCE). Esta técnica é usada principalmente quando há produtos gasosos durante a reação, ou um dos reagentes atinge a fase gasosa durante o processo. No MCE, os reagentes são inseridos em um tubo de quartzo fechado em uma das extremidades, e posteriormente o tubo é selado por fusão com o auxílio de vácuo realizado no mesmo. Pode-se também inserir um gás, normalmente inerte ou apropriadamente reagente, no tubo antes do processo de fechamento, desde que a pressão interna não supere a externa (atmosférica). Esse procedimento produz uma ampola onde ocorre a síntese desejada e o quartzo é o material mais utilizado devido a sua baixa reatividade, por suportar altas temperaturas e ser moldável mediante aquecimento. O selamento e a eventual moldagem do tubo são realizados através da técnica *glassblowing*<sup>2</sup> (WHEELER; ROEGER, 1997). A ampola de reação é então inserida em um forno, onde ocorrerá o tratamento térmico apropriado.

Durante o tratamento térmico, pode ocorrer o rompimento da ampola e a causa desse rompimento pode estar relacionada, tanto com o excesso de pressão provocado pela evaporação de reagentes ou decomposição da amostra em altas temperaturas, quanto a outros fatores associados a reações químicas inesperadas. Esse foi o principal motivo para o desenvolvimento do TBA, quando foi aplicado pela primeira vez à síntese de supercondutores do tipo  $(\text{Hg,Re})\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+n}$  (CUNHA, 1999; SIN et al., 1998). Alguns trabalhos manipulam então o tempo de tratamento térmico em temperaturas mais baixas para controlar a pressão mediante a cinética da reação, e assim evitar o possível rompimento da ampola (ATUCHIN et al., 2011; SULTANA et al., 2019; WU et al., 2016).

---

<sup>2</sup> A técnica *Glassblowing*, ou em português “vidro soprado”, é uma técnica de moldagem de vidros com maçaricos, na qual a chama é utilizada simultaneamente para aquecer e moldar as peças. Esta técnica é muito aplicada na confecção de vidraria científica utilizando principalmente vidros do tipo boro-silicato (pirex) e vidros de quartzo.

Então, os únicos parâmetros mensuráveis desses experimentos que utilizam o MCE são: a massa dos reagentes, a temperatura do tratamento térmico e o volume da ampola. Por se tratar de uma técnica manual, o selamento da ampola pode interferir consideravelmente na incerteza da medida de volume. Uma vez que apenas uma variável intensiva pode ser medida, não é possível descrever o sistema de forma a se obter informações termodinâmicas importantes sobre o mesmo (cf. seção 2.3.1). Não é possível medir a pressão interna da ampola de reação no MCE, uma vez que se trata de um ambiente hermético, sem dispositivos para este fim. Um procedimento que geralmente é adotado consiste no cálculo da pressão, através de uma equação de estado mecânico, ou seja, equação de gases. Dependendo da natureza dos gases envolvidos, e principalmente da pressão e densidade deles durante o procedimento, é possível aproximar o comportamento do gás dentro da ampola como o dos gases ideais. Entretanto esses procedimentos de determinação da pressão exigem o conhecimento prévio do comportamento dos gases envolvidos, além de limitar a gama de experimentos possíveis, excluindo os gases que ainda não possuem comportamento relatado na literatura.

Afim de se obter valores mais acurados de pressão usando o MCE, uma das técnicas mais utilizadas é a de Resfriamento Rápido, ou *Quenching* (MENG et al., 1993; XUE et al., 1997). Esta consiste em realizar um resfriamento abrupto da ampola contendo a amostra, imediatamente após o fim do tratamento térmico, mergulhando-se em nitrogênio líquido, ou outro líquido a baixas temperaturas. Este resfriamento abrupto proporciona a condensação (deposição) de parte da fase gasosa, que possui elevado ponto de ebulição (sublimação), que no momento imediatamente antes do resfriamento compunha a atmosfera da ampola. A comparação entre as massas final e inicial da amostra, pode fornecer, também com aproximação por equação de gases, o valor da pressão durante o processo.

O método de *Quenching* possui várias desvantagens: o rápido resfriamento pode comprometer a qualidade do produto final (cristal), especialmente quando se trata de supercondutores (CUNHA, 1999); uma comparação entre níveis de pressão diferentes exige reprodução de amostras idênticas; o tempo de resfriamento pode interferir na estequiometria da reação pela reabsorção dos gases envolvidos; o método possui elevada incerteza na determinação de parâmetros termodinâmicos relacionados à energia e, principalmente, o processo só permite uma medida por amostra.

### 2.2.1.2. Técnica Estática de Medida do Peso

A Técnica Estática de Medida de Peso ou *SWT* (*Static Weight Technique*) é, de certa forma, semelhante a TGA. Ela consiste em construir a ampola de reação de tal forma que a reação propriamente dita ocorra em uma das suas extremidades. A outra extremidade é dotada de um elemento altamente reativo em relação aos gases que compõe a atmosfera da ampola durante a reação, ou seja, um elemento ou composto absorvedor (ALYOSHIN; MIKHAILOVA; ANTIPOV, 1996; WIEDEMEIER et al., 1986). Na Figura 2.4 observa-se um esquema de montagem experimental de uma balança de SWT, destinada à síntese de um supercondutor do tipo  $\text{HgBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+n}$ .

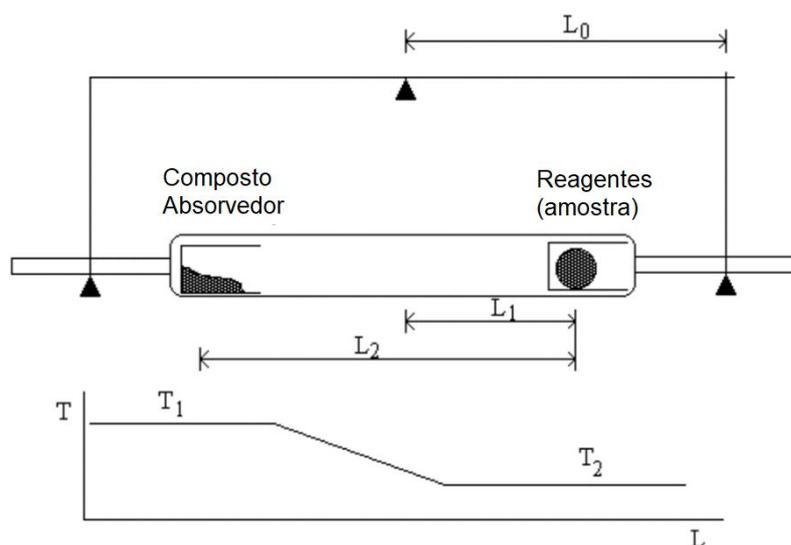


Figura 2.4 - Diagrama esquemático da técnica SWT aplicada ao supercondutor  $\text{HgBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+n}$ .  $L_0$  representa o comprimento do braço da balança,  $L_1$  é a distância entre o precursor e o centro do tubo e  $L_2$  a distância entre o precursor e o absorvedor. As extremidades são submetidas a diferentes níveis de temperatura  $T_1$  e  $T_2$ . Uma variação da massa na balança é provocada pela absorção de moléculas gasosas pelo composto absorvedor. Fonte: adaptada de ALYOSHIN; MIKHAILOVA; ANTIPOV, (1996)

Nesse tipo de procedimento é comum as extremidades serem submetidas a diferentes temperaturas para promover a absorção do gás em questão pelo composto absorvedor. Uma balança mede a variação de massa durante o tratamento térmico e, novamente através de uma equação de estado, infere-se o valor da variação de pressão ( $\Delta P$ ), que é estimada a partir da seguinte relação:

$$\Delta P \times L_0 = M_{total\ vapor} \times L_1 + \Delta M_{absorvida} \times L_2 \quad (2.1)$$

Nesta relação,  $L_0$  representa o comprimento do braço da balança,  $L_1$  é a distância entre a amostra e o centro do tubo e  $L_2$  a distância entre o precursor (amostra) e o composto absorvedor (ALYOSHIN; MIKHAILOVA; ANTIPOV, 1996). Esta técnica, além de exigir uma instrumentação complexa, também possui algumas desvantagens: o processo de absorção dos gases implica em um tempo de estabilização da reação diferente do tempo da reação principal, normalmente muito maior por se tratar de um processo de difusão e/ou deposição; os gases, quando há várias espécies envolvidas, são indistinguíveis; e principalmente, a técnica de SWT é intrusiva, ou seja, há elementos reativos dentro da ampola que não pertencem à reação principal de síntese.

### **2.2.2. Métodos diretos para medir pressão**

A maior desvantagem dos métodos indiretos para medir pressão é a velocidade de aquisição. Mesmo que o sistema tenha uma acurácia satisfatória, como o SWT, é necessário que a pressão seja obtida por variação de outra grandeza física, em geral a massa. Este fato implica que não é possível medir a pressão no momento em que ocorre a reação principal do experimento, mas sim estimá-la a partir de processos secundários, para o caso das técnicas citadas anteriormente, os processos de condensação, deposição e absorção. Essa desvantagem na velocidade de aquisição é corrigida através de um método direto de medidas de pressão. Desta forma é possível acompanhar a variação de pressão enquanto a reação principal do experimento ocorre. Os sensores de pressão, destinados a medidas diretas, também funcionam a partir da variação de uma outra propriedade física. A grande maioria deles a partir de deformações em um determinado material submetido a força exercida pela pressão a ser medida, uma vez que a pressão é definida como a força exercida sobre uma determinada área.

Os sensores comerciais mais utilizados são os manômetros do tipo Bourdon. Este medidor de pressão normalmente é feito de tubo metálico achatado e curvado em diversas formas como mostrado na Figura 2.5. O gás dentro do tubo, estando à mesma pressão, realiza uma força maior sobre a parede externa do tubo, devido a maior área, tendendo a deixar o tubo reto. Assim, a pressão é medida a partir da

deformação elástica do tubo (LIPTÁK, 2003). Manômetros desse tipo são muito utilizados em equipamentos industriais e científicos e sua espiral metálica normalmente é feita em cobre, latão ou aço. Porém, muitos dos tratamentos térmicos de síntese e decomposição, especialmente a síntese estudada nesse trabalho, envolvem altas temperaturas, o que faz com que as espirais metálicas não sejam apropriadas por três motivos: 1) Os metais são quimicamente reativos em altas temperaturas; 2) metais não apresentam uma dilatação térmica aproximadamente linear em altas temperaturas e 3) metais apresentam relativa alta condutividade térmica.

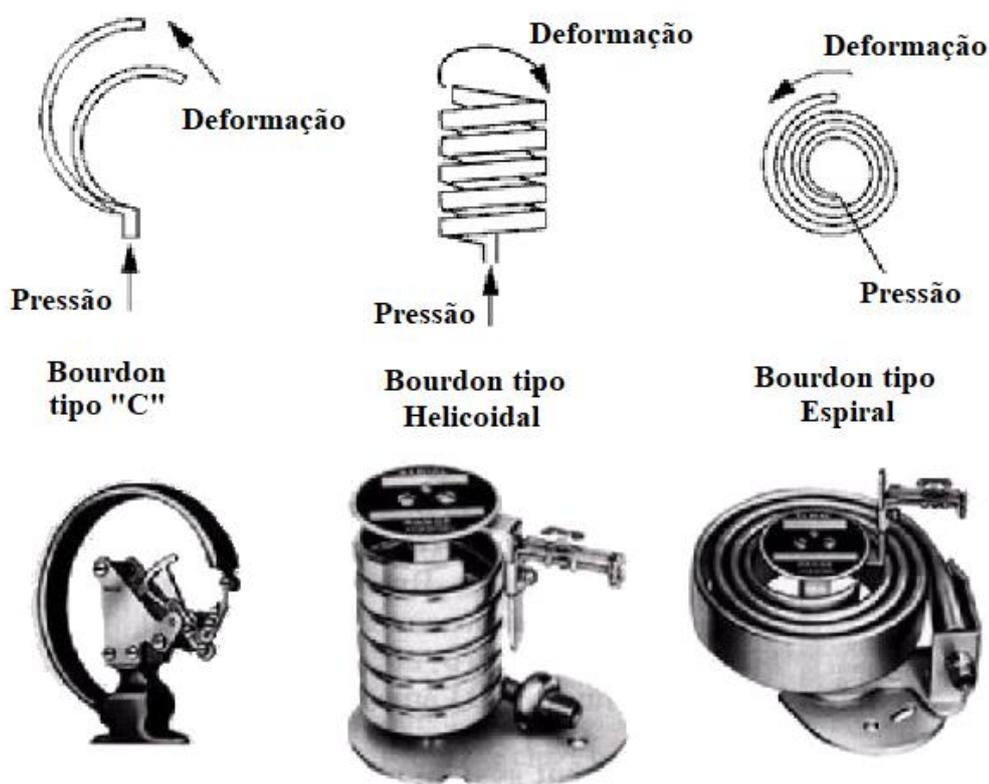


Figura 2.5 - Diferentes tipos de manômetro *Bourdon* (BOSOV, 2018). O aparelho TBSDTA utiliza o princípio do medidor de pressão do tipo Helicoidal, construído em quartzo.

Um outro fator que inviabiliza o uso desse tipo de manômetros comercial diz respeito a própria conexão com a ampola de reação. Uma vez que a ampola de reação é inserida no forno para o tratamento térmico, o manômetro deve estar submetido à mesma temperatura da amostra para que não ocorra condensação, ou deposição do gás. Este fato proporcionaria uma leitura errônea da pressão in-situ.

Atualmente existem sensores eletrônicos de pressão. Normalmente esses dispositivos são baseados na deformação de uma membrana ou superfície condutora que varia a resistência com a deformação sofrida (CHOI, I. M.; WOO; KIM, 2011). Há também sensores eletrônicos que possuem um par de membranas ou superfícies condutoras que a deformação de uma delas altera a posição entre as duas e desta forma pode alterar a capacitância do sistema (CHOI, I. M.; WOO; KIM, 2011; WOO et al., 2004). Porém os sensores eletrônicos têm seus componentes soldados ao circuito mediante metais que possuem baixo ponto de fusão, como estanho e chumbo. E esse fato limita a temperatura de operação da maioria desses sensores comerciais.

A literatura descreve alguns sensores de pressão construídos em quartzo (BROOKS, 1952; HAYASHI; NAKAHIRA, 1978; KOJIMA et al., 2005), assim como o TBDTA apresentado neste trabalho. O quartzo possui diversas propriedades que possibilitam a confecção de sensores de pressão que podem ser aplicados em experimentos onde haja reações químicas em altas temperaturas. As vantagens do quartzo e o uso na construção do TBDTA serão abordados na seção 4.3.3.

## **2.3. Termodinâmica das transições de fases**

### **2.3.1. Diagrama de fases e variáveis termodinâmicas**

A fase de uma substância é um conjunto de propriedades que a identifica como homogênea em toda sua extensão, como exemplo a estrutura cristalina, as capacidades térmicas, o estado físico ou a própria composição química. Uma transição de fase é definida como uma mudança descontínua dessas propriedades com uma variação infinitesimal de alguma variável ou parâmetro termodinâmicos. As variáveis mais relevantes para as transições de fase são as intensivas pressão e temperatura. Na termodinâmica, as mudanças de estado físico de uma determinada substância são representadas pelo diagrama de fases, que é convenientemente representado por um gráfico de pressão em função da temperatura.

Na Figura 2.6 é apresentado um diagrama de fase  $P \times T$  para uma substância pura, sendo as linhas contínuas pretas os limites entre as fases, com destaque para exemplos de transições líquido-vapor isobárica (linha tracejada azul) e isocórica (linha

pontilhada vermelha). Sobre os limites, ou fronteiras de fases, as fases limítrofes coexistem. Então, um ponto sobre a linha de fronteira de fases possui apenas um valor de pressão correspondente a uma determinada temperatura, para o caso de  $P$  constante é definida como temperatura de transição ( $T_{tr}$ ).

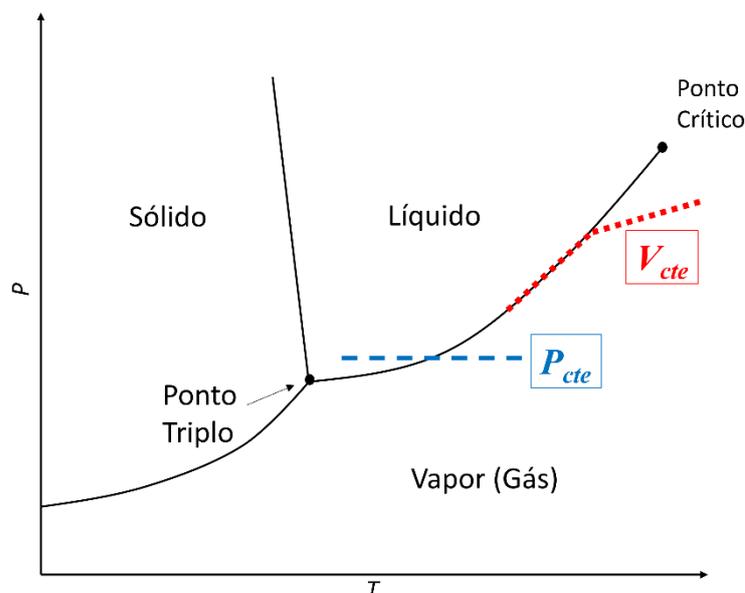


Figura 2.6 - Diagrama de Fases de caráter ilustrativo para uma substância Pura. A linha tracejada azul representa um processo no qual ocorre uma transição líquido-vapor à pressão constante e a linha pontilhada vermelha um processo de transição líquido-vapor a volume constante.

Numa mudança de fase, à pressão constante, a energia aplicada a um sistema não será utilizada para aumentar a temperatura deste, mas sim para quebrar as ligações existentes entre os componentes desse mesmo sistema, sejam átomos, moléculas ou até mesmo estruturas maiores como cristalitos. É por isso que sempre há uma  $T_{tr}$  específica associada a uma transição de fase realizada sob influência da atmosfera, como por exemplo a vaporização da água à 100 °C. Porém, as transições de fase a volume constante não possuem um valor de temperatura de transição bem definido quanto as transições à pressão constante. Essas transições acontecem durante um intervalo de temperatura e pressão onde as duas fases envolvidas coexistem. Desta forma, esses níveis de equilíbrio entre as fases descrevem as próprias linhas limites do diagrama de fases (ATKINS; DE PAULA, 2010; SCHROEDER, 2000). Os sistemas estudados com o auxílio do TBDA possuem essa característica onde o volume,

constante, é determinado pela ampola que contém a amostra e o elemento sensor de pressão (cap. 4.3.2).

Em um sistema termodinâmico, só é possível definir ou medir de forma unívoca a pressão se este passar por um processo quase-estático. Essa propriedade está relacionada a velocidade de propagação de ondas mecânicas no meio, como por exemplo, o som (SCHROEDER, 2000). Ou seja, é necessário que haja uma estabilização do sistema após uma perturbação para que a medida de pressão não seja influenciada por zonas de baixa e alta pressão provocadas pelo deslocamento da onda mecânica gerada por essa perturbação. Então pode-se interpretar, por exemplo, que o diagrama de fase  $P \times V$  é uma sequência de estados de equilíbrio.

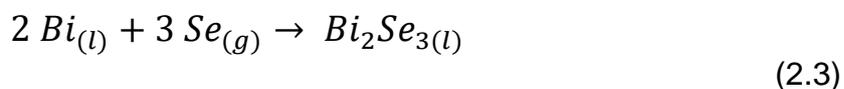
O TBDA fornece, como resultado direto de um experimento, medidas da Pressão em função da Temperatura, ou seja, as variáveis intensivas presentes no diagrama de fases. Portanto, o aparelho mostra-se como uma importante ferramenta na determinação de trechos das próprias linhas de fronteiras de fases, para transições líquido-vapor.

Para determinar o número de variáveis intensivas necessárias para descrever o sistema termodinâmico em um determinado ponto, utiliza-se a regra de fase de Gibbs:

$$F = C - p + 2. \quad (2.2)$$

Onde  $F$  é a variância, que representa o número de variáveis intensivas necessárias,  $C$  é o número de constituintes, e  $p$  é o número de fases envolvidas (ATKINS; DE PAULA, 2010). Assim, para descrever um sistema que se encontra nas fronteiras entre duas fases, constituído de uma substância pura, será necessária a definição de apenas uma variável termodinâmica. Para o caso do ponto triplo a variância é zero, de fato só existe uma configuração de pressão e temperatura no qual este é possível.

Para a síntese do seleneto de bismuto, a reação à temperatura de síntese,



realizado à volume constante, apresenta duas fases e dois constituintes, portanto a variância é  $F = 2$ . Neste caso, uma vez que o sistema é fechado, a temperatura e a pressão são as variáveis intensivas utilizadas para descrever o sistema. Essa definição também é útil para verificar, a partir do comportamento da curva  $P \times T$  do experimento, qual é reação predominante no intervalo analisado. Comportamentos lineares com inclinação positiva, por exemplo, mostram o aumento direto da pressão provocado pelo aumento da temperatura de um gás, se comportando como gás ideal, definido univocamente por essas duas variáveis intensivas ( $C = 2$ ,  $p = 2$  e  $F = 2$ ) (CUNHA, 1999).

### 2.3.2. Pressão de Vapor

A pressão de vapor é definida como a pressão exercida pelo vapor, ou gás, de uma determinada substância em equilíbrio com a sua fase condensada. Ou seja, é a pressão nos pontos do diagrama de fases em que há coexistência das fases líquida e gasosa ou sólida e gasosa. Em um processo de vaporização livre, ou seja, a pressão constante (atmosfera), quando a pressão de vapor do líquido é igual (ou maior) à pressão exercida sobre este, ocorre a ebulição (SCHROEDER, 2000). Em processos a volume constante, como os realizados com o TBDTA, isto não ocorre da mesma forma, a pressão do líquido em evaporação atinge um novo nível a cada acréscimo na temperatura, como detalhado na seção anterior. Assim, o fenômeno da ebulição não ocorre, entretanto, a densidade do líquido reduz até o ponto em que se iguala a densidade do vapor. Neste ponto a interface, ou superfície, entre os dois estados desaparece. A temperatura na qual isso ocorre é chamada de temperatura crítica de transição (diferente da temperatura do ponto crítico). É importante reforçar que este ponto só ocorre quando o volume e a quantidade de matéria são tais para que seja possível. Caso não seja, todo o líquido se transformará em vapor.

De acordo com a lei de Dalton, em um sistema fechado, quando há uma mistura de gases, inertes entre si, cada componente exerce uma parcela da pressão total denominada pressão parcial de vapor (ATKINS; DE PAULA, 2010). Então, para uma mistura de dois gases se obtém a contribuição de um deles subtraindo-se a contribuição do outro para pressão total. Esse procedimento é adotado neste trabalho quando necessário. E, caso um dos gases não seja completamente inerte com a

mistura da fase líquida, pode ocorrer o fenômeno denominado solvatação, que é resultado da interação das moléculas da fase líquida com as da fase gasosa.

### 2.3.3. Potencial Químico, equilíbrio durante uma transição de fase e a equação de Clausius-Clapeyron

O potencial químico ( $\mu$ ) é uma grandeza intensiva, e representa a quantidade de energia que deve ser adicionada ou subtraída do sistema de tal maneira que, quando se varia a quantidade de partículas desse sistema, o volume e a entropia permanecem fixos. Isso pode ser observado a partir da Identidade Termodinâmica Fundamental

$$dU = TdS - PdV + \mu dN, \quad (2.4)$$

onde  $U$ ,  $S$  e  $N$  representam a energia interna, a entropia e o número de partículas respectivamente. Nesta identidade, as diferenciais são de grandezas extensivas. Então,  $\mu$  é a derivada parcial de  $U$ , com relação a  $N$  quando  $S$  e  $V$  são constantes (2.5). Além disso, o potencial químico tem valor negativo, eq. (2.6), e faz com que as partículas fluam do estado com maior valor para o de menor valor, de forma que a variação da entropia permaneça positiva, de acordo com a segunda lei da Termodinâmica.

$$\mu = \left( \frac{\partial U}{\partial N} \right)_{S,V} \quad (2.5)$$

$$\mu = -T \left( \frac{\partial S}{\partial N} \right)_{U,V} \quad (2.6)$$

Assim, o valor do potencial químico dirá se haverá uma mudança de fase ocorrendo em um processo termodinâmico. Durante a transição, neste caso líquido-gás, que ocorre em um recipiente fechado, ambas as fases estão em equilíbrio difusivo, ou seja, seus potenciais químicos são iguais. Como o potencial químico é função das variáveis intensivas pressão e temperatura, o valor da pressão (temperatura) é limitado a um

valor específico de temperatura (pressão), nos estados de equilíbrio. Para variações infinitesimais esta igualdade também ocorre de forma que, para determinadas fases “a” e “b”:

$$d\mu_a(P, T) = d\mu_b(P, T). \quad (2.7)$$

A energia livre de Gibbs, por sua vez, é definida como

$$G \equiv U - TS + PV. \quad (2.8)$$

Tomando a fórmula de Euler, que é a identidade termodinâmica na forma integral,

$$\begin{aligned} U &= TS - PV + \mu N \\ U - TS + PV &= \mu N \end{aligned} \quad (2.9)$$

verifica-se que a energia livre de Gibbs, que é extensiva, é o próprio fator  $\mu N$ . Então potencial químico de uma substância pura é igual à própria energia molar de Gibbs ( $G_m$ ):

$$\mu = \left( \frac{\partial G}{\partial n} \right)_{T,P} = G_m. \quad (2.10)$$

Tomando a derivada da definição da energia livre de Gibbs, através de uma transformação de Legendre simplificada, e substituindo a relação entre as grandezas da identidade termodinâmica, ou seja,

$$dG = dU - TdS - SdT + PdV + VdP,$$

usando:

$$dU = TdS - PdV + \mu dN,$$

obtém-se

$$dG = VdP - SdT. \quad (2.11)$$

Então, para uma transição entre as fases  $a$  e  $b$ , retomando (2.7),

$$d\mu = V_m dP - S_m dT ,$$

logo,

$$V_{a,m} dp - S_{a,m} dT = V_{b,m} dp - S_{b,m} dT , \quad (2.12)$$

onde as variáveis molares possuem o índice “ $m$ ”. Esta igualdade pode ser rearranjada de forma que

$$\frac{dP}{dT} = \frac{(S_{b,m} - S_{a,m})}{(V_{b,m} - V_{a,m})} = \frac{\Delta_{tr}S}{\Delta_{tr}V} , \quad (2.13)$$

onde os termos  $\Delta_{tr}S$  e  $\Delta_{tr}V$  são, respectivamente a variação da entropia e do volume<sup>3</sup> de transição. Esta equação é conhecida como a equação de Clapeyron para mudanças de fase e indica a própria declividade do limite entre as fases.

A entalpia ( $H$ ), que é a energia associada a formação de um sistema termodinâmico, indicando o fluxo de energia quando o próprio processo ocorre,

$$H \equiv U + PV , \quad (2.14)$$

pode ser inserida na equação de Clapeyron através da relação  $\Delta S = \Delta H/T$ , neste caso para um processo de transição, se obtém

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta_{tr}H}{T\Delta_{tr}V} . \quad (2.15)$$

Que é conhecida como a equação de Clausius-Clapeyron, e pode ser encontrada em alguns textos com a variação de entalpia de transição aparecendo como o calor latente ou calor de transição ( $L$ ). Esta equação governa os estados de equilíbrio nas

---

<sup>3</sup> Neste caso, para uma evaporação ou sublimação, como o volume do vapor é muito superior ao volume do líquido ou sólido,  $\Delta V \approx V_v$ .

transições de fases descritas e indica a pressão de vapor em função da temperatura, e para aproximação dos gases ideais, onde  $PV = nRT$ , pode ser reescrita como:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta_{tr}H}{T\left(\frac{RT}{P}\right)},$$

ou, de forma mais simplificada,

$$\frac{d(\ln P)}{dT} = \frac{\Delta_{tr}H}{RT^2}. \quad (2.16)$$

#### 2.3.4. Classificação das transições de fase

As transições de fase podem ser classificadas através do potencial químico ( $\mu$ ). Essa classificação é conhecida como classificação de Ehrenfest. Nesta classificação, uma transição de fase de primeira ordem é caracterizada por uma transição onde a derivada primeira do potencial químico, em relação à temperatura, é descontínua. A entalpia e a entropia apresentam um comportamento descontínuo para uma determinada variação infinitesimal de temperatura, assim como o volume, para o caso de um processo isobárico (ATKINS; DE PAULA, 2010). Essas variações podem ser verificadas na Figura 2.7.a. Nesta classificação, a transição de segunda ordem é representada pela descontinuidade da derivada de segunda ordem do potencial químico, enquanto há continuidade na derivada de primeira ordem, como observado na Figura 2.7.b. Porém, é importante destacar que essa classificação é incompleta, não contemplando algumas transições onde a derivada do potencial químico diverge.

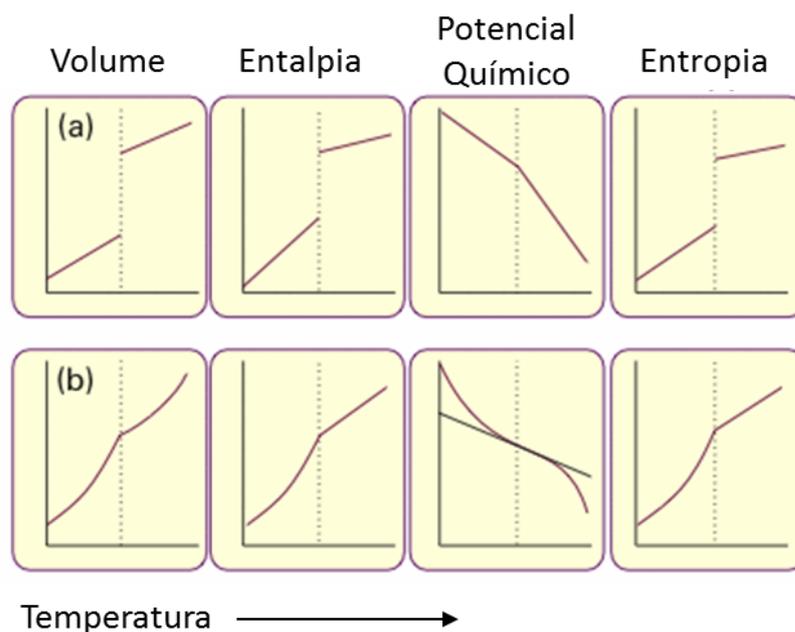


Figura 2.7 - Variações das grandezas termodinâmicas em uma transição de fase de primeira ordem (a) e uma transição de fase de segunda ordem (b). Fonte: ATKINS; DE PAULA (2010).

Atualmente há uma classificação onde há dois tipos de transições: as descontínuas, correspondente as de primeira ordem da classificação anterior, e as contínuas. As transições contínuas são entendidas, por exemplo, como aquelas que ocorrem em pontos de temperatura e pressão acima do ponto crítico, além de fenômenos de outra natureza física como a transição ferromagnética e a de supercondutividade. Essas mudanças de fase são melhor descritas pela aplicação do grupo de renormalização às transições de fase (MIRANDA, 2005), desenvolvida principalmente por Lev Landau, que não fazem parte do escopo deste trabalho.

### 2.3.5. Espontaneidade das Reações

A entalpia, eq. (2.14), é uma grandeza que considera o fluxo de energia que flui em um processo termodinâmico sem se preocupar com o trabalho realizado pela variação do volume desse sistema. Essa grandeza é definida como a energia gasta para criar um sistema termodinâmico, ou seja, a soma entre a energia interna desse sistema em questão e o produto entre o volume do mesmo sistema e a pressão ao qual está submetido. Possui dimensão de energia e permite identificar se um processo é endotérmico ou exotérmico (ATKINS; DE PAULA, 2010; SCHROEDER, 2000).

Através de uma derivação da entalpia por uma transformação de Legendre simplificada, considerando todas as grandezas molares sem influência do número de partículas, a eq. (2.14) se reduz a forma

$$dH = dU + pdV + VdP, \quad (2.17)$$

uma vez que  $dU = dq - pdV$ , então,

$$dH = dq + VdP \quad (2.18)$$

Assim, para processos à pressão constante, a variação de entalpia é igual a variação de calor recebida ou cedida pelo sistema. E é por esse motivo que normalmente essa grandeza é obtida através de medidas diretas em equipamentos como o DSC (seção 2.1). Neste trabalho, os experimentos são a volume constante, portanto a entalpia é uma grandeza física que poderia ser obtida indiretamente.

A entropia é uma função estatística relacionada ao número de estados de energia disponíveis de um sistema. Uma variação positiva em  $\Delta S$  indica um aumento no número de estados disponíveis de um sistema, por desordem ou mesmo por aumento do número de partículas. A segunda lei da Termodinâmica, quando interpretada através da entropia, diz que: a entropia de um sistema isolado aumenta numa mudança espontânea e processos irreversíveis são processos espontâneos

A energia livre, ou potencial, de Gibbs, eq. (2.8), foi definida por Josiah Willard Gibbs, em 1878, como a energia útil de um sistema que pode ser utilizada para realizar trabalho. Ou seja, por conservação de energia, um decréscimo na energia de Gibbs significa maior espontaneidade de um processo. Um processo, ou reação, está em equilíbrio termodinâmico quando a variação da energia de Gibbs é nula (SCHROEDER, 2000). E ainda, a intercessão entre as curvas das fases envolvidas em uma transição limitam os estados estáveis e metaestáveis para um sistema termodinâmico como indicado na Figura 2.8.

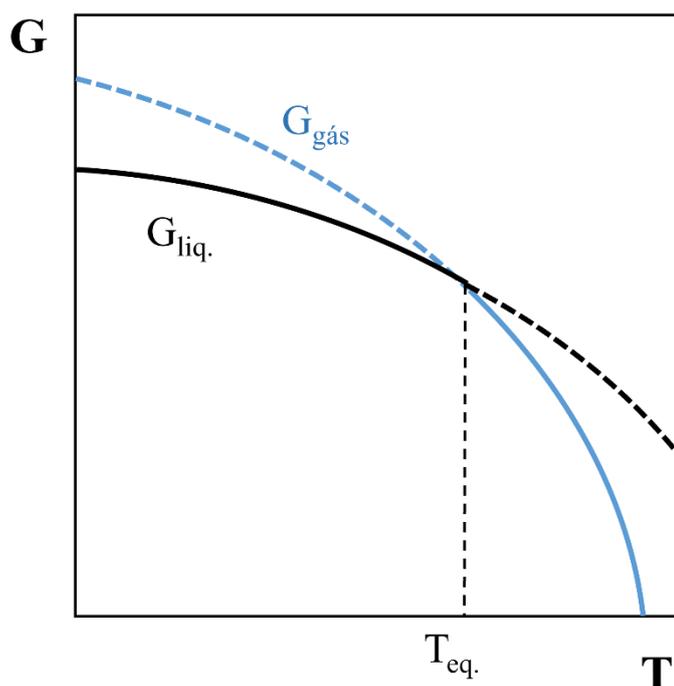


Figura 2.8 – Comportamento qualitativo da energia livre de Gibbs ( $G$ ) em função da temperatura para uma substância pura nas fases líquida (preto) e gasosa (azul). A fase mais estável é aquela que possui menor nível de  $G$ . As linhas tracejadas representam os estados metaestáveis. Fonte: Adaptada de CORREA; CASTRO (2022).

Assim,  $\Delta H$ ,  $\Delta S$  e  $\Delta G$  revelam informações importantes sobre a energia envolvida em um processo termodinâmico e espontaneidade para que ela aconteça. As três grandezas podem ser obtidas a partir da Lei de Hess, onde o valor da variação da reação é a subtração dos valores somados dos produtos menos os valores dos reagentes, corrigidos pelos índices estequiométricos (ATKINS; JONES, 2012; SCHROEDER, 2000). O fato de ser uma subtração entre os estados final e inicial é devido a essas grandezas serem funções de estado, relacionadas de alguma forma com a energia interna, e, portanto, independe do caminho realizado. O fato de ser dimensionada pelos coeficientes estequiométricos é devido a essas grandezas serem variáveis extensivas, e, por isso dependem das dimensões do sistema.

### 2.3.6. Transições de fase em misturas e reações

As transições de fase que ocorrem em misturas possuem níveis de temperatura e pressão diferentes dos apresentados por seus componentes estando separados, isso deve-se à energia livre de Gibbs, ou para o caso intensivo, o potencial químico. Quando o processo termodinâmico envolve misturas ou reações, pode-se tomar o

potencial químico como um somatório dos potenciais químicos dos constituintes. Assim, para uma reação tem-se que

$$\sum_j \nu_j \mu_j = \nu_1 \mu_1 + \nu_2 \mu_2 + \dots , \quad (2.19)$$

onde  $\nu_j$  e  $\mu_j$  representam o coeficiente estequiométrico e o potencial químico de cada constituinte da reação, respectivamente. Utilizando novamente o fato de que o potencial químico representa a energia livre de Gibbs molar, em um determinado processo de transição de fase, no qual a temperatura pode ser aproximada para um valor constante, a relação da eq. (2.11) se reduz a,

$$dG = VdP . \quad (2.20)$$

Integrando convenientemente para o intervalo de pressão no qual a pressão inicial assume o valor de  $p^\circ$  (pressão padrão<sup>4</sup>), para a aproximação dos gases ideais<sup>5</sup>,

$$\begin{aligned} \Delta G &= \int_{p^\circ}^p VdP , \\ \Delta G = G - G^\circ &= \int_{p^\circ}^p \frac{nRT}{P} dP = nRT \ln\left(\frac{p}{p^\circ}\right). \end{aligned} \quad (2.21)$$

Para o caso do potencial molar de Gibbs,

$$\Delta G_m = RT \ln\left(\frac{p}{p^\circ}\right) + \Delta G_m^\circ . \quad (2.22)$$

<sup>4</sup> O estado padrão, na química, é definido como o sistema que contém 1 mol da substância pura, em seu estado de agregação mais estável, submetido a 1 bar de pressão (ATKINS; DE PAULA, 2010).

<sup>5</sup> Para uma análise mais completa e acurada sobre o comportamento da energia livre de Gibbs para um sistema de gases reais é usado o conceito de fugacidade, que atua como uma espécie de pressão efetiva (ATKINS; DE PAULA, 2010). Entretanto, esta demonstração está concentrada na descrição do comportamento da energia perante os dados experimentais obtidos com o equipamento TBDTA, neste caso a pressão e a temperatura.

Nesta relação é possível verificar que a energia livre de Gibbs de uma substância pura pode ser obtida experimentalmente através dos parâmetros termodinâmicos intensivos de pressão e temperatura, neste caso, mensuráveis pelo TBDTA. Porém para o caso de uma mistura, ou reação, substituindo (2.22) em (2.19),

$$\begin{aligned} \Delta G_r = \sum_j \nu_j \mu_j &= \nu_1 RT \ln \left( \frac{p_1}{p_1^\circ} \right) + \nu_2 RT \ln \left( \frac{p_2}{p_2^\circ} \right) + \dots \\ &+ \nu_1 \mu_1^\circ + \nu_2 \mu_2^\circ + \dots \end{aligned} \quad (2.23)$$

Os termos na segunda linha correspondem aos estados iniciais da reação,

$$\sum_j \nu_j \mu_j^\circ = \Delta G_r^\circ. \quad (2.24)$$

Então, a energia livre de Gibbs da reação pode ser reescrita da seguinte forma,

$$\Delta G_r = \sum_j \nu_j \mu_j = RT \ln \left[ \left( \frac{p_1}{p_1^\circ} \right)^{\nu_1} \cdot \left( \frac{p_2}{p_2^\circ} \right)^{\nu_2} \cdot \dots \right] + \Delta G_r^\circ, \quad (2.25)$$

ou simplesmente

$$\Delta G_r = \sum_j \nu_j \mu_j = RT \ln Q + \Delta G_r^\circ, \quad (2.26)$$

onde

$$Q = \prod_j \left( \frac{p_j}{p_j^\circ} \right)^{\nu_j} \quad (2.27)$$

é o produto, chamado quociente da reação. No equilíbrio,  $\Delta G_r = 0$  e o quociente “ $Q$ ” é denominado quociente de equilíbrio, que é normalmente representado pela letra “ $K$ ”, a constante de equilíbrio. Desta forma a relação torna-se

$$RT \ln K = -\Delta G_r^\circ,$$

$$\ln K = \frac{-\Delta G_r^\circ}{RT}. \quad (2.28)$$

Desta forma, é possível obter a energia livre de Gibbs do sistema composto por misturas e/ou reações através dos parâmetros intensivos pressão e temperatura, que são mensuráveis. Esta equação (2.28) define o diagrama de Ellingham das reações, que será demonstrado a seguir. A pressão  $p_j^\circ = 1$  bar, faz com que a constante  $K$  se reduza a  $\ln P$ , para os casos nos quais apenas um componente contribui para a pressão total do sistema.

E ainda, considerando que a variação da energia livre de Gibbs pode ser reescrita como função da entalpia e entropia da reação  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ , a equação (2.28) toma a forma:

$$RT \ln K = -\Delta H^\circ + T\Delta S^\circ,$$

$$\ln K = -\frac{\Delta H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T}\right) + \frac{\Delta S^\circ}{R}. \quad (2.29)$$

O gráfico desta equação fornece uma relação linear entre  $\ln K$  (função de  $P$ ), e o inverso da temperatura, com o coeficiente angular da reta igual a  $-\Delta H^\circ/R$  e o coeficiente linear igual a  $\Delta S^\circ/R$ . Um exemplo pode ser encontrado na seção 4.3.9. Esta relação (2.29) é conhecida como a equação de Van't Hoff, também utilizada por outras técnicas experimentais, como o método do isoteniscópio, usado para medir a pressão de vapor dos líquidos (GEROLA et al., 2010; VAN HECKE, 1992).

Retornando ao conceito de equilíbrio químico, pode-se analisar como varia a energia livre de Gibbs durante uma reação de síntese com dois reagentes formando um produto, mais semelhante com caso estudado neste trabalho. Tomando como exemplo uma reação do tipo  $A + B = 2C$ , a energia livre de Gibbs desse sistema, de acordo com (2.19), a qualquer momento é dada por:

$$G = n_a \mu_a + n_b \mu_b + n_c \mu_c . \quad (2.30)$$

Então, assim como em (2.22),

$$G = n_a \mu_a^o + n_b \mu_b^o + n_c \mu_c^o + RT [n_a \ln(p_a) + n_b \ln(p_b) + n_c \ln(p_c)] . \quad (2.31)$$

Para o caso de um mol de cada reagente, em termos do reagente A,

$$n_b = n_a ,$$

$$n_c = 2(1 - n_a) . \quad (2.32)$$

Tomando as pressões parciais como frações da pressão total (Lei de Dalton), onde cada uma é corrigida pelo índice estequiométrico, como na constante de equilíbrio em (2.27), a energia livre de Gibbs fica:

$$G - 2\mu_c^o = n_a(\mu_a^o + \mu_b^o - 2\mu_c^o) + 2RT \left[ n_a \ln \left( \frac{n_a}{2} \right) + (1 - n_a) + \ln(1 - n_a) \right] . \quad (2.33)$$

Esse resultado proporciona o gráfico que pode ser observado na Figura 2.9. É possível identificar que, quando no início da reação, com  $n_a = 1$  a energia livre de Gibbs é menor que a soma das energias livres das substâncias separadas. Também se observa que à medida que a reação acontece, o número dos reagentes diminui à medida que o produto C é formado, diminuindo o valor da função  $G - 2\mu_c^o$  até um mínimo, que não é  $n_a = 0$ . Ou seja, há uma configuração de quantidade, ou composição, na qual a energia livre é ainda menor que se houvesse toda a conversão dos reagentes em produtos. O equilíbrio dessa reação é atingido nesse valor onde ocorre o mínimo da energia livre de Gibbs (ROSENBERGER, 1979).

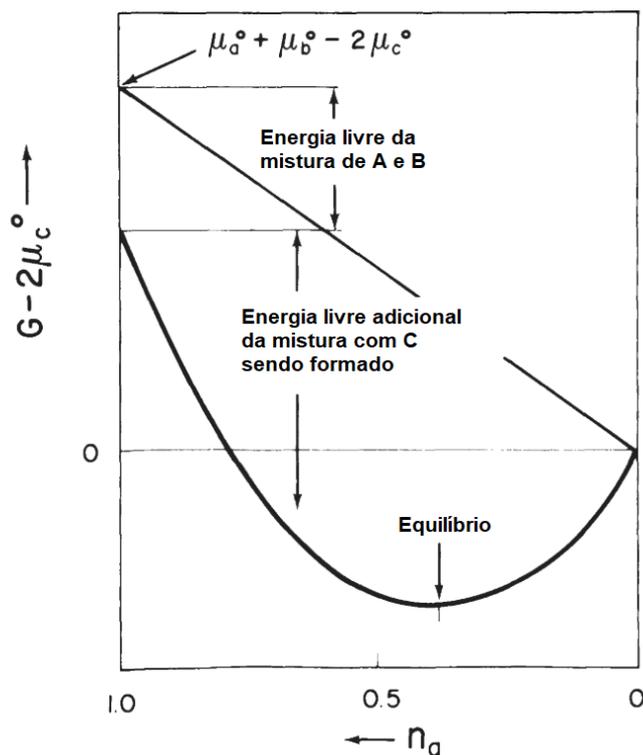


Figura 2.9 – Comportamento da energia livre de Gibbs para uma reação do tipo  $A + B = 2C$ . Fonte: adaptada de (DENBIGH, 1981)

### 2.3.7. Gases ideais e gases reais

O modelo dos gases ideais não prevê a transição de fases, pois não considera a interação intermolecular entre os componentes do sistema, seja composto por átomos ou moléculas. Em contrapartida a equação de van der Waals, eq.(2.34), considera a interação intermolecular através dos coeficientes  $a$  e  $b$ , prevendo então um regime onde possa haver a mudança de fase. Esta equação foi derivada a partir da própria equação dos gases ideais. O coeficiente  $a$  está relacionado às interações atrativas devido ao potencial elétrico e o coeficiente  $b$  está relacionado às interações repulsivas de choque, uma vez que tem dimensões de volume.

$$\left(P + \frac{an^2}{V^2}\right)(V - nb) = nRT$$

$$P = \frac{nRT}{V - nb} - a\left(\frac{n}{V}\right)^2$$

(2.34)

Então, quando a pressão é baixa o suficiente para se desprezar as interações entre as moléculas do gás ( $a \rightarrow 0$  e  $b \rightarrow 0$ ), o gás pode ser aproximado para o comportamento dos gases ideais. Porém, a equação de van der Waals também não representa o comportamento dos gases reais, apesar de ser mais completa que a dos gases ideais. Um das maiores inconsistências da equação de van der Waals consiste no fato de que em um gráfico  $P \times V$ , uma isoterma possuirá regiões de pressão negativa (GREINER; NEISE; STÖCKER, 1997). Uma formulação mais robusta pode ser derivada a partir da expansão do virial, eq. (2.35), onde aparecem termos, de ordem cada vez mais alta no denominador, relacionados ao volume do próprio sistema, com os coeficientes do numerador determinados experimentalmente.

$$PV = nRT \left( 1 + \frac{B(T)}{V/n} + \frac{C(T)}{(V/n)^2} + \dots \right). \quad (2.35)$$

Claramente, os denominadores dos termos dentro dos parênteses representam uma potência da densidade, ou seja, um gás pode ser considerado ideal se sua densidade for pequena o suficiente para desprezar as interações causadas a partir do segundo termo da expansão do virial.

Os experimentos realizados neste trabalho com o TBDTA serão analisados qualitativamente, com o tratamento referente aos gases ideais. Isso é possível porque o nível de pressão e densidade utilizados nos experimentos reproduzem os resultados esperados para um gás ideal, conforme será visto na seção dedicada ao exemplo de análise Termobarométrica (seção 4.3.9).

## **2.4. Cristais, bandas de energia e os isolantes topológicos**

### **2.4.1. Características fundamentais de um cristal**

Um cristal é interpretado como um arranjo tridimensional de átomos organizados periodicamente. Essa organização periódica, em redes cristalinas, possui curto e longo alcance, o que reflete, inclusive, nas suas propriedades físicas macroscópicas. Existem diferentes tipos de arranjos espaciais da rede cristalina. São 7 sistemas

cristalinos (cúbico, hexagonal, monoclínico, ortorrômbico, tetragonal, triclínico e trigonal ou romboédrico); que geram 14 tipos diferentes de rede, as redes de Bravais (KITTEL, 1978). Cada arranjo pode conferir ao sólido macroscópico propriedades diferentes, mesmo que possuam a mesma composição química. O fenômeno de arranjos diferentes para uma mesma composição química, conhecido como alotropia, tem como exemplo mais conhecido a distinção das propriedades físicas do grafite, com arranjo hexagonal, e o diamante, com arranjo tetraédrico, ambos compostos puramente por carbono. O selênio também possui alotropia, apresentando estrutura hexagonal ou ortorrômbica, e o bismuto possui uma das mais complexas da natureza, contendo até oito fases sólidas distintas (cf. seção 4.1.1). Quando fenômeno diz respeito a um sólido não puro é chamado de polimorfismo. O polimorfismo associado ao seleneto de bismuto será discutido na seção 2.5.1.

Os cristais são homogêneos, porém geralmente anisotrópicos, especialmente os compostos por átomos diferentes. Ou seja, muitas de suas características e propriedades físicas podem depender da direção cristalográfica na qual é medida ou submetida. Por exemplo, grande parte dos cristais podem ser clivados, ou separados por cisalhamento, facilmente em uma direção. Isto pode ser observado em materiais como o grafite, mica e o próprio seleneto de bismuto estudado neste trabalho (cf. seção 5.4.2).

Uma das características mais importantes e relevantes para a caracterização das amostras deste estudo, está no fato de que a organização periódica do cristal proporciona um potencial também periódico sentido pelos elétrons. Esse potencial é o que permite o aparecimento das bandas de energia. A partir das bandas de energia é possível identificar um sólido como condutor, isolante, semiconductor e até mesmo isolante topológico como o  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  (seção 2.4.3).

#### **2.4.2. Cristalização e crescimento de cristais**

O estudo dos processos cristalização e crescimento de cristais é um tema muito relevante para o desenvolvimento e produção de novos materiais. Atualmente a indústria utiliza diversos métodos para a obtenção de cristais para as mais diversas aplicações, especialmente para a produção de semicondutores de circuitos

eletrônicos, processadores e lasers (SCHEEL; CAPPER, 2010; SCHMEHR; WILSON, 2017). A cristalização é estudada a partir de dois processos fenomenológicos distintos, porém complementares: a nucleação e o próprio crescimento dos cristais. A nucleação é o surgimento de uma pequena região cristalina termodinamicamente estável a partir do material fundido e a maioria dos processos de crescimento de cristais utiliza esse núcleo formado para se obter um cristal, a partir de processos termodinâmicos e até mecânicos.

Existem três modelos dentro da teoria clássica de crescimento de cristais, a partir da fusão. 1) O crescimento normal de cristais, este modelo estabelece que a interface líquido-cristal é irregular na escala atômica e que não existe sítios preferenciais nesta interface. Desta forma, os átomos ou as moléculas, não possuem um local ideal para que se liguem ou se desprendam da rede formada. 2) O crescimento de cristais por discordância em hélice, onde a interface entre o líquido e o cristal é perfeitamente homogênea, porém há uma imperfeição de forma que haja um sítio preferencial para que o acúmulo de átomos ou moléculas se dê através de hélice. 3) O modelo de crescimento por nucleação superficial secundária. Este modelo indica que interface entre o líquido e o cristal apresenta uma nucleação bidimensional perfeita, ocupando as camadas progressivamente, sempre a partir de um núcleo secundário (CASSAR, 2014; ROSENBERGER, 1979). Todos os modelos envolvem um tempo de relaxação que representa a mudança de um sistema termodinâmico para que esse atinja o equilíbrio. Esse tempo está ligado diretamente aos movimentos das partículas na rede e no líquido, o que caracteriza os processos de crescimento de cristais geralmente como muito lentos.

Na seção 2.3 foi visto que uma transição de fase pode ser caracterizada pela minimização da energia livre de Gibbs. A cristalização, enquanto transição de fase, também apresenta esse caráter, pois esse processo representa a reorganização das partículas que compõe o sólido de forma que essas apresentem um arranjo periódico característico dos cristais, a fase cristalina. Claramente, esse arranjo ordenado ocupa um volume menor que o material amorfo, portanto, a cristalização é especificamente alcançada a partir da minimização da energia livre de Gibbs por unidade de volume do sólido (SCHEEL; CAPPER, 2010). Num sistema isocórico, como o apresentado neste trabalho, como o volume total da ampola é constante e o volume do sólido não é especificamente determinado, enquanto o experimento é realizado, a variação na

energia livre de Gibbs que indicará a formação do cristal deve ser obtida a partir das medidas de pressão. Levando em consideração que a pressão apresentada é proporcionada majoritariamente pela fase gasosa da reação. E ainda, os cristais possuem energia interna minimizada devido a sua organização, o que implica em liberação de energia durante a sua formação, o que pode ser observado por uma variação de temperatura diferencial num processo acompanhado por DTA ou DSC (seção 2.1).

Outro fenômeno relevante associado à cristalização a partir de uma reação química em sistemas fechados, é que as fases sempre apresentam composições distintas. Ou seja, a fase gasosa, por exemplo, apresentará em qualquer momento da reação uma composição diferente da fase condensada, mesmo quando em equilíbrio (ROSENBERGER, 1979). Esse fenômeno é chamado de segregação ou redistribuição. Este fenômeno, que está diretamente ligado com a concentração, é útil em várias ocasiões, por exemplo, para experimentos onde é necessário realizar purificação dos reagentes; ou auxiliar na predeterminação de uma composição específica do produto, seja dopado ou mesmo fora da estequiometria; e ainda, ajudar na obtenção de um processo que seja mais vantajoso para a síntese, como por exemplo um tempo ou temperatura menor de síntese. Assim, a segregação está ligada não só a composição do produto da reação, mas também ao próprio processo de cristalização. Esse fator será relevante na discussão sobre o uso de determinadas concentrações do reagente selênio na síntese do  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  (seção 5.2).

Quanto aos métodos de crescimento de cristais, existem três categorias definidas a partir da transição de estado físico: 1) o crescimento de cristais de fase sólida, onde ocorre uma transição de cristalização no material sólido devido a um tratamento térmico; 2) o crescimento de fase líquida, que é o mais comum onde a transição de fase envolvida é a mudança de estado físico, com a estruturação ordenada do cristal sendo induzida por fatores termodinâmicos e mecânicos; 3) e o crescimento de cristais de fase vapor, onde ocorre o fenômeno da deposição, geralmente utilizado controladamente para crescimento de materiais bidimensionais nanoestruturados (SCHEEL; CAPPER, 2010). O crescimento de fase líquida é o mais utilizado em pesquisas e industrialmente. É muito comum o uso de métodos que induzem a orientação da rede através de algum parâmetro mecânico no sistema. Dentre esses métodos os que mais se destacam são o método de puxamento, conhecido como

método de Czochralski, e método de Bridgman, que consiste num método de cristalização unidirecional induzido por um gradiente de temperatura (ROSENBERGER, 1979). Este último é muito utilizado na síntese do  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  (ATUCHIN et al., 2016; DIMITROV et al., 2013; HRUBAN et al., 2011; KOKH et al., 2014; WU et al., 2016), sendo mais detalhado na seção 2.5.2.

### 2.4.3. Bandas de energia e os estados condutor, Isolante e semiconductor

Como mencionado anteriormente na seção 2.4.1, a periodicidade da estrutura cristalina proporciona um potencial também periódico sentido pelos elétrons. Esse potencial é do tipo  $U(x)=U(x+L)$ , para o caso de uma dimensão como no modelo de Kronig-Penney que usa uma sequência de poços quadrados. Nesse caso,  $L$  representa o comprimento da translação em  $x$ , e a grande consequência desse tipo de potencial é que os níveis de energia se acumulam, e esses níveis acumulados representam as bandas. Os espaços entre os níveis aglomerado representam os gaps (KITTEL, 1978). Esse fenômeno também ocorre nos cristais onde o potencial também é periódico, porém em três dimensões, e a energia pode ser obtida a partir do Teorema de Bloch, que implica que

$$\Psi_k(x) = e^{ik_x x} u(x), \tag{2.36}$$

onde  $u$  é uma função periódica de  $x$ , da forma  $U(x)=U(x+L)$ , e  $k_x$  é um número real e representa o momento (cristalino) na direção  $x$ . Então os estados  $\Psi_k(x)$  e  $\Psi_k(x + L)$  distinguem-se apenas por um fator de fase  $e^{ik_x x}$ , possuindo a mesma densidade de probabilidade. Assim, para cada valor de  $k_x$  aparece um conjunto  $E_i(k_x)$ , com níveis  $i = 1, 2, 3, \dots$ ; na Figura 2.10 representados pelos pontos e faixas respectivamente. A região onde não há estados de energia possíveis estão os gaps (Figura 2.10.a). À medida que os estados são ocupados pelos elétrons, a partir dos níveis mais baixos de energia, obviamente respeitando o princípio de exclusão de Pauli, as próprias bandas são preenchidas. A energia do último estado preenchido terá como limite máximo o nível da energia de Fermi, podendo ser igual a esta. A última banda totalmente preenchida representa a banda de valência e a primeira banda vazia

representa a banda de condução. Quando não há gap entre a banda de valência e condução (Figura 2.10.b), ou seja, a banda de valência está parcialmente preenchida, os elétrons são facilmente “promovidos” da banda de valência para a de condução e assim temos um condutor, como acontece com os metais. Quando existe um gap superior a cerca de 5 eV, ou muito maior que  $k_B T$ , o material é considerado isolante e quando o gap é menor que 4 eV é considerado semiconductor (DIAS, 2018; KITTEL, 1978).

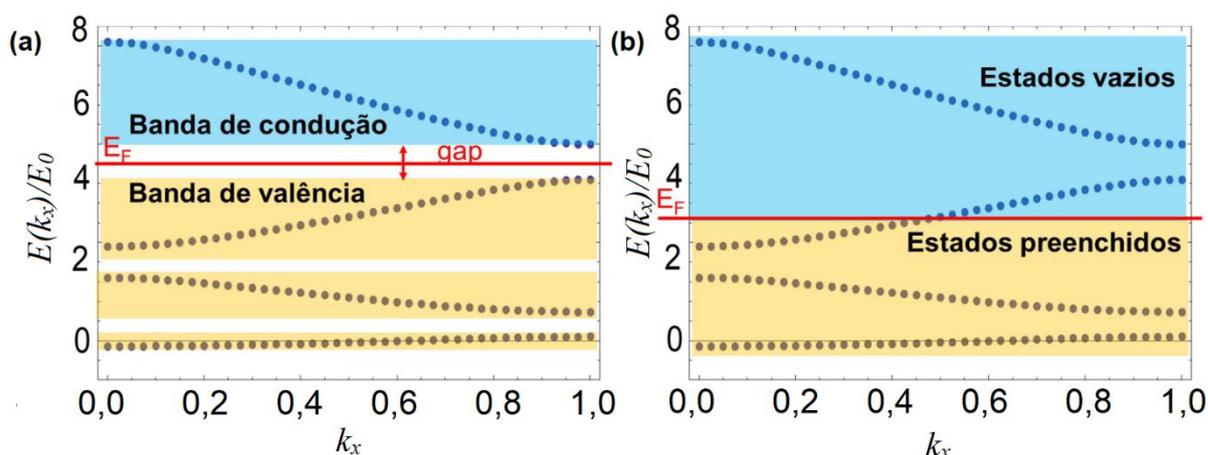


Figura 2.10 - Exemplo conceitual de estrutura de bandas. (a) surgimento do gap quando a banda de valência está totalmente preenchida, (b) banda de valência parcialmente preenchida, apresentando uma estrutura de bandas característica de um condutor metálico. O nível da energia de Fermi está destacado em vermelho. Fonte: adaptada de DIAS (2018)

A 1ª Zona de Brillouin representa a célula primitiva, ou célula de Weigner-Seitz, na rede recíproca. Quando se observa a estrutura de bandas de um material, está se observando a relação entre os momentos e energias permitidos e não permitidos para os elétrons nessa rede cristalina, na 1ª zona de Brillouin. Essa distribuição de energia, a partir do ponto  $\Gamma$ , se dá ao longo dos eixos de simetria, como pode ser observado na Figura 2.11. Neste caso, é apresentada a estrutura de bandas do germânio, que possui estrutura fcc e verifica-se o caráter de semiconductor com um gap inferior a 1 eV (KITTEL, 1978).

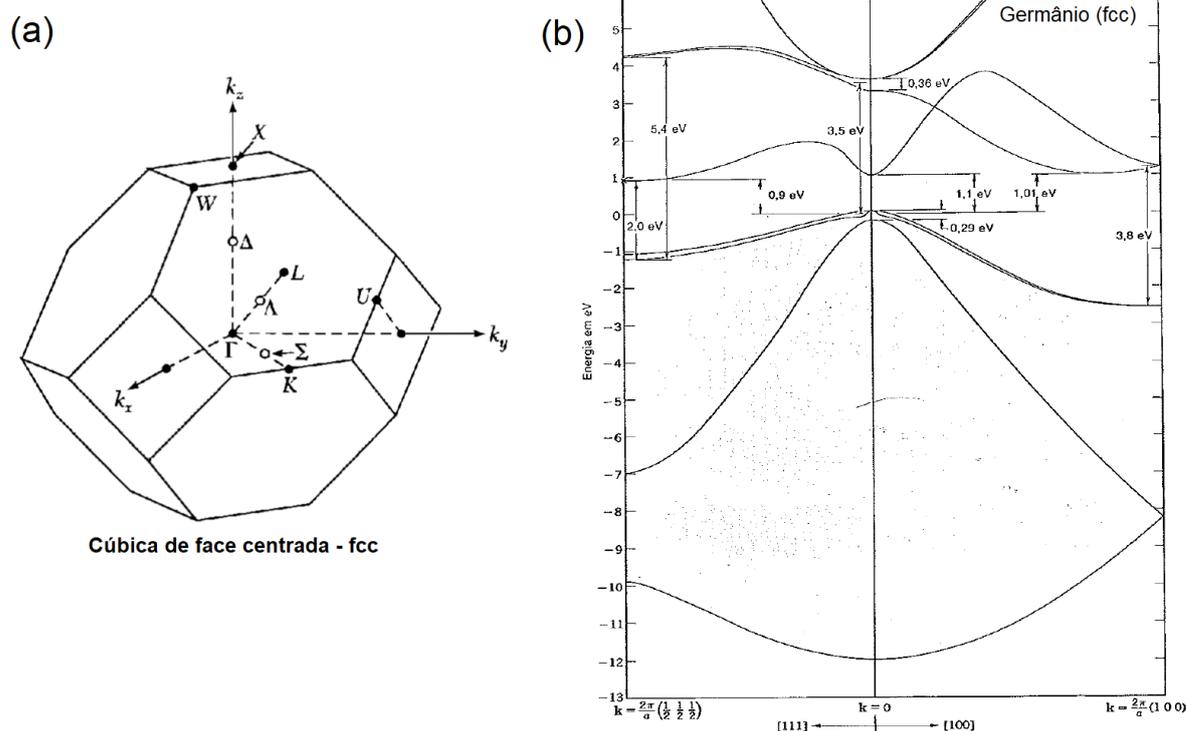


Figura 2.11 - (a) Simetria dos eixos e pontos na zona de Brillouin de uma estrutura cúbica de face centrada (fcc), (b) estrutura de bandas calculada para o semiconductor germânio (Ge), com estrutura fcc. Fonte: adaptada de (KITTEL, 1978)

Os estados condutor, isolante e semiconductor são decorrência direta da estrutura de bandas no material cristalino. Contudo, pesquisas em materiais bidimensionais realizadas no início do século XXI, como as com o grafeno (KANE; MELE, 2005a; NOVOSELOV et al., 2004), verificaram que esse tipo de material possui efeitos eletrônicos relevantes nas bordas e/ou superfícies que por sua vez apresentam comportamento diferente do que é observado no interior, ou *bulk*. Fenômenos semelhantes ocorrem com os isolantes topológicos que serão abordados na seção seguinte.

#### 2.4.4. Isolantes topológicos

Os isolantes topológicos representam uma nova classe de materiais classificados a partir de sua configuração de estrutura de bandas eletrônicas, além dos já existentes condutores, isolantes e semicondutores. Os estudos envolvendo essa nova categoria começaram em 2005/6, quando três grupos de pesquisadores teóricos independentemente propuseram uma generalização natural em três dimensões para

a caracterização topológica do efeito Hall quântico de spin (KANE; MELE, 2005b; MOORE, J. E.; BALENTS, 2007; ROY, 2009). Esses trabalhos estabeleceram que o aparecimento dos estados condutores na superfície de isolantes<sup>6</sup> era devido a própria ordem topológica<sup>7</sup> do *bulk*. O primeiro estudo experimental que relatou a descoberta de um isolante topológico ocorreu em 2006 em um semicondutor de HgTe/CaTe (BERNEVIG; HUGHES; ZHANG, 2006). Em 2008, o fenômeno fora verificado a partir de um composto de bismuto e antimônio, o  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$  (HSIEH; XIA; WRAY; et al., 2009). Entretanto, é possível encontrar também cristais naturais com essas características como a Jacutingáita ( $\text{Pt}_2\text{HgSe}_3$ ), um mineral descoberto no Brasil que também é classificado como isolante topológico (MARRAZZO et al., 2018; VYMAZALOVÁ et al., 2012).

Em termos de dimensões, há essencialmente dois tipos de isolantes topológicos, em 2D e 3D. Os isolantes topológicos 3D são materiais nos quais o volume (*bulk*) apresenta a estrutura de bandas de um material isolante, entretanto, também apresentam estados condutores na superfície. Os isolantes topológicos 2D apresentam esses estados condutores nas bordas da camada bidimensional.

Os estados condutores, ou metálicos, que aparecem na superfície dos cristais isolantes topológicos são resultado de uma inversão de bandas que ocorre no ponto  $\Gamma$ , da primeira zona de Brillouin, devido ao acoplamento spin-órbita. Essa inversão de bandas dá origem ao cone de Dirac, eliminado o gap, no centro da primeira zona de Brillouin (FRANZ; MOLENKAMP, 2015; MOORE, Joel E., 2010; ORTMANN et al., 2015). No centro desse cone, há o chamado ponto de Dirac que é o ponto onde ocorre o cruzamento das dispersões que formam o cone (Figura 2.12). Essas linhas que aparecem na Figura 2.12.c que formam o cone de Dirac são canais onde há polarização de spin. A interação spin-órbita é forte o suficiente para proporcionar o aparecimento desses estados de superfície, que por sua vez também preserva a

---

<sup>6</sup> No modelo Shockley, de 1947, com o Efeito Rashba também são previstos estados de superfície, porém estes aparecem desconectados na estrutura de bandas, enquanto o modelo baseado na topologia, os isolantes topológicos, prevê o aparecimento de estados de superfície a partir da própria simetria de bandas do *bulk*, o que justifica o tratamento a partir da topologia. Na referência (YAN, B. et al., 2015) é feita uma abordagem com as principais diferenças entre os dois modelos.

<sup>7</sup> Neste caso, usando o conceito de topologia da matemática, na qual existem conjuntos de sólidos determinados por um parâmetro  $g$  (genus). Esses sólidos são invariantes perante deformações contínuas que não quebrem a simetria do parâmetro  $g$ , como na mais conhecida transformação de um toroide em uma xícara (MOORE, Joel E., 2010).

simetria de reversão temporal (CHEN et al., 2010; FRANZ; MOLENKAMP, 2015; HASAN; KANE, 2009; REIS, 2014).

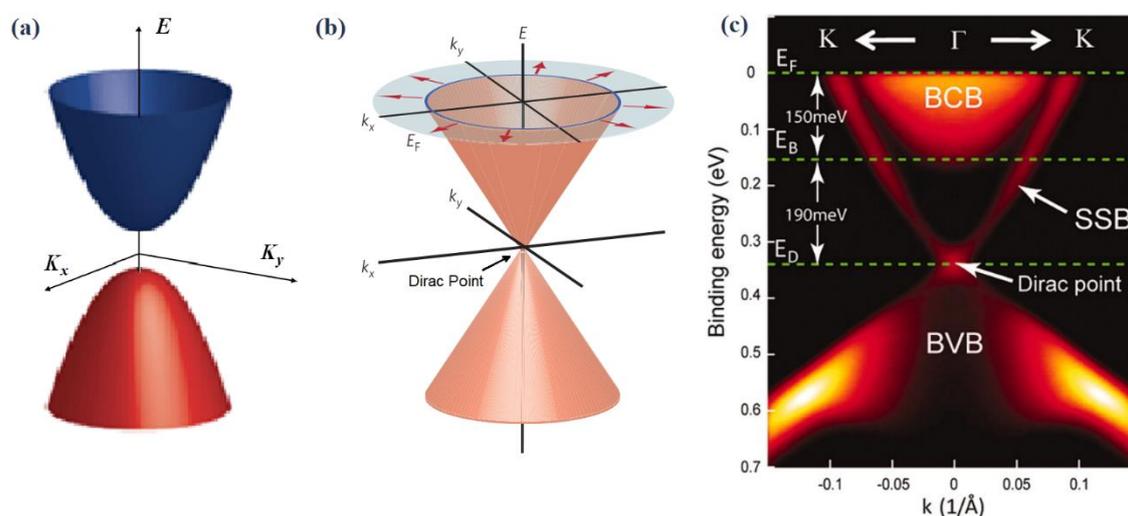


Figura 2.12 – Características principais da estrutura de bandas de um isolante topológico: a) Estrutura de banda típica de um isolante com o gap entre as bandas de valência e condução; b) imagem conceitual do cone de Dirac para um isolante topológico como o Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>, mostrando o grau de liberdade do spin (setas vermelhas); c) Estrutura de bandas do Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>, obtida por medidas de fotoemissão (ARPES), com destaque na figura para a banda de condução do *bulk* (BCB), a banda de valência do *bulk* (BVB), a banda dos estados de superfície (SSB) e o ponto de Dirac. Adaptada de (CHEN et al., 2010; MOORE, Joel E., 2010)

Essas propriedades especiais nas bandas dos isolantes topológicos os fazem materiais de grande interesse tecnológico para o desenvolvimento de sensores e dispositivos nas áreas de armazenamento e processamento de informações, e inclusive na spintrônica devido a propriedade de polarização (BERNEVIG; HUGHES, 2013; HASAN; KANE, 2010; MOORE, Joel E., 2010; WOLF, 2001; ZHANG, S., 2008).

Para identificar o fenômeno do aparecimento dos estados condutores de superfície do isolante topológico, basta obter as informações sobre energia e momento dos elétrons da superfície deste material. Desta forma, a espectroscopia de fotoemissão resolvida em ângulo (ARPES) é a técnica usualmente utilizada como será abordado nas seções 4.2.3 e 5.4.3.

## 2.5. O seleneto de Bismuto

### 2.5.1. Características e propriedades de $\text{Bi}_2\text{Se}_3$

O seleneto de bismuto é um composto de grande interesse tecnológico e industrial com diversas aplicações. O  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  possui propriedades termoelétricas que vêm sendo estudadas desde a década de 1970 (CUI; LIU; LI; et al., 2004; DEDI et al., 2021; HYDE et al., 1974b; KADEL et al., 2011; LE et al., 2013). Em 2009, este composto foi previsto teoricamente como isolante topológico (ZHANG, H. et al., 2009b) e no mesmo ano foi verificado experimentalmente como tal (HSIEH; XIA; QIAN; et al., 2009). Trabalhos recentes demonstram aplicações das propriedades termoelétricas do  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  como termo-refrigeradores (CHOWDHURY et al., 2016; VENKATASUBRAMANIAN et al., 2001), e propostas de aplicações diretas como isolante topológico na computação quântica em transistores (CHANG; REGISTER; BANERJEE, 2012) e baterias de spin (APPELBAUM; DREW; FUHRER, 2011).

O  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  possui dois tipos de estrutura cristalina, a menos comum é a ortorrômbica<sup>8</sup> (ATABAEVA; A.; V., 1973; CARACAS; GONZE, 2005), enquanto a mais comum é a romboédrica na fase hexagonal (NAKAJIMA, 1963b, a; SEMILETOV; PINSKER, 1955), com os parâmetros de rede para sua célula unitária de  $a = 4,143(5) \text{ \AA}$  e  $c = 28,636(2) \text{ \AA}$ , com o volume de  $V = 425,67 \text{ \AA}^3$  (NAKAJIMA, 1963a). Esta última também pode ser encontrada na natureza através do mineral *guanajuatite* (GRIGORE SIMON; ESSENE, 1996; WEBMINERALDATA, 2022). É possível identificar, através da Figura 2.13, um padrão de repetição de camadas intercaladas de selênio e bismuto compostas pelo empilhamento de cinco camadas atômicas. Esse padrão é chamado de camadas quádruplas (*Quintuple Layers - QLs*) e tem a forma de  $\text{Se}_1\text{-Bi-Se}_2\text{-Bi-Se}_1$ . Uma célula (supercélula) unitária é composta por 15 camadas atômicas, ou 3 camadas quádruplas. Na Figura 2.13-a é mostrado que uma *QL* interage com outra, ao longo do eixo  $z$ , através de planos de átomos de  $\text{Se}_1$ . Isso implica que há uma fraca ligação entre elas pois são separadas por um gap de van der Waals. Esse fato confere ao cristal a característica de ser facilmente clivado ao longo desses planos<sup>9</sup>.

<sup>8</sup> Quando na natureza, geralmente é associada a presença de impurezas de enxofre (GRIGORE SIMON; ESSENE, 1996)

<sup>9</sup> A fácil clivagem facilita o uso da técnica da fita adesiva (*Scotch tape method*) também muito utilizada com o grafeno. Entretanto, as ligações químicas do grafeno, dentro de uma mesma camada, são muito mais fortes que as do  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ , o que pode acarretar problemas experimentais associadas às medidas de superfície, as quais são facilmente danificadas (ORTMANN et al., 2015).

Dentro das camadas quintuplas a ligação entre os átomos é forte, do tipo covalente (MISHRA; SATPATHY; JEPSEN, 1997).

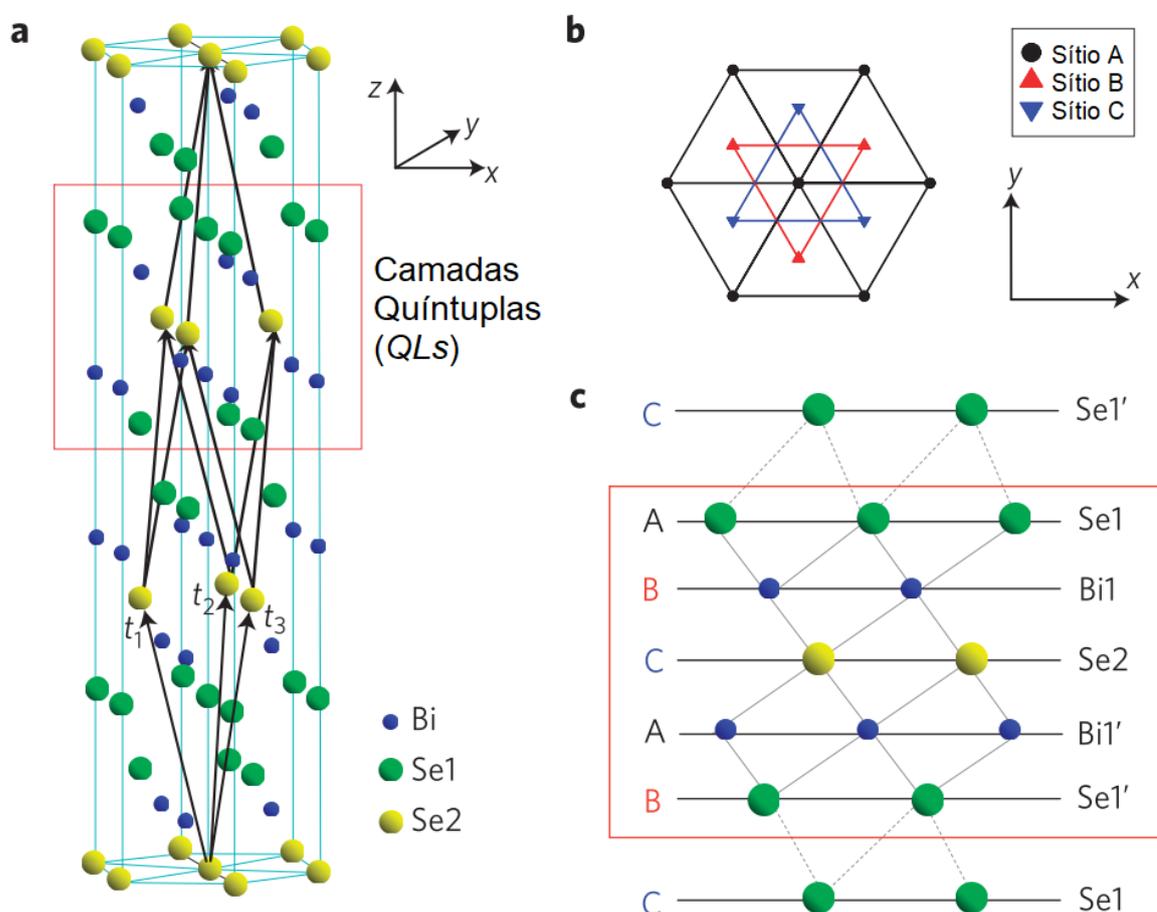


Figura 2.13 – Estrutura cristalina do  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ . (a) Estrutura hexagonal com destaque para uma camada quintupla (QL) com a estrutura Se1 – Bi1 – Se2 – Bi1 – Se1. Os vetores primitivos estão representados por  $t_1$ ,  $t_2$  e  $t_3$ . (b) Estrutura de distribuição triangular em uma vista superior ao longo da direção  $z$  de uma QL. (c) Vista lateral de uma QL com a ordem de empilhamento dos átomos de selênio e bismuto ao longo do eixo  $z$ . Fonte: adaptada de (CHEN et al., 2009)

O cristal puro, e perfeitamente estequiométrico, de  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  é teoricamente um semicondutor com um gap pequeno à temperatura ambiente, cerca de 0,3 eV, o que o faz como um dos mais promissores isolantes topológicos, juntamente com o  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , de gap de aproximadamente 0,2 eV (FRANZ et al., 2013; HASAN; KANE, 2010). Entretanto, alguns trabalhos experimentais relatam amostras com vacâncias de selênio, onde observa-se que a energia de Fermi está acima do fundo da banda de condução, exibindo o caráter condutor para o *bulk* (BIANCHI et al., 2011; WU et al., 2016; XUE, L. et al., 2013). A formação dessas vacâncias está ligada ao processo de síntese que é discutido adiante. A condição de semicondutor pode ser

recuperada/obtida mediante dopagem com elementos doadores de elétrons, com menor valência que a do Bi (HSIEH; XIA; QIAN; et al., 2009; REIS, 2014; SILVA, 2014; WIENDLOCHA, 2016). Esse fenômeno também é explorado nas próximas seções.

Zhang e colaboradores apresentaram em 2009 uma explicação para a inversão de bandas<sup>10</sup> que ocorre no  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ , a partir de um diagrama que representa os níveis de energia atômica onde o efeito aparece em três etapas (ZHANG, H. et al., 2009b). Na Figura 2.14, a primeira etapa (I) representa os efeitos na energia relativos às próprias ligações químicas entre o selênio e o bismuto. Uma vez que a distribuição eletrônica para o Se e o Bi são, respectivamente,  $([\text{Ar}] 3d^{10} 4s^2 4p^4)$  e  $([\text{Xe}] 4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^3)$ , a interação relevante ocorre entre os orbitais “p”, com a hibridização representada pelos estados  $P_0$ ,  $P_1^+$ ,  $P_1^-$ ,  $P_2^+$  e  $P_2^-$  na figura. A segunda etapa (II) mostra a abertura dos níveis de energia devido ao próprio campo cristalino, como explorado na seção 2.4.3, e a terceira etapa (III) mostra a contribuição do acoplamento spin-órbita, onde ocorre de fato o cruzamento das bandas, cruzando assim o nível de Fermi representado pela linha pontilhada. Esse cruzamento é derivado da repulsão entre os estados  $P_1^{+z}$ ,  $\uparrow$  e  $P_1^{+x+iy}$ ,  $\downarrow$  representados na segunda e quarta linhas, bem como nos demais estados análogos da terceira e quinta linha do diagrama.

---

<sup>10</sup> A referência (HYDE et al., 1974a) já apresentava um gráfico teórico da estrutura de bandas do  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ , onde propõem o efeito do cruzamento de bandas. Naquele momento, esse cruzamento de bandas não era associado à natureza topológica do fenômeno, apenas desenvolvida em 2009, mas sim a sítios com diferentes composições dentro do cristal.

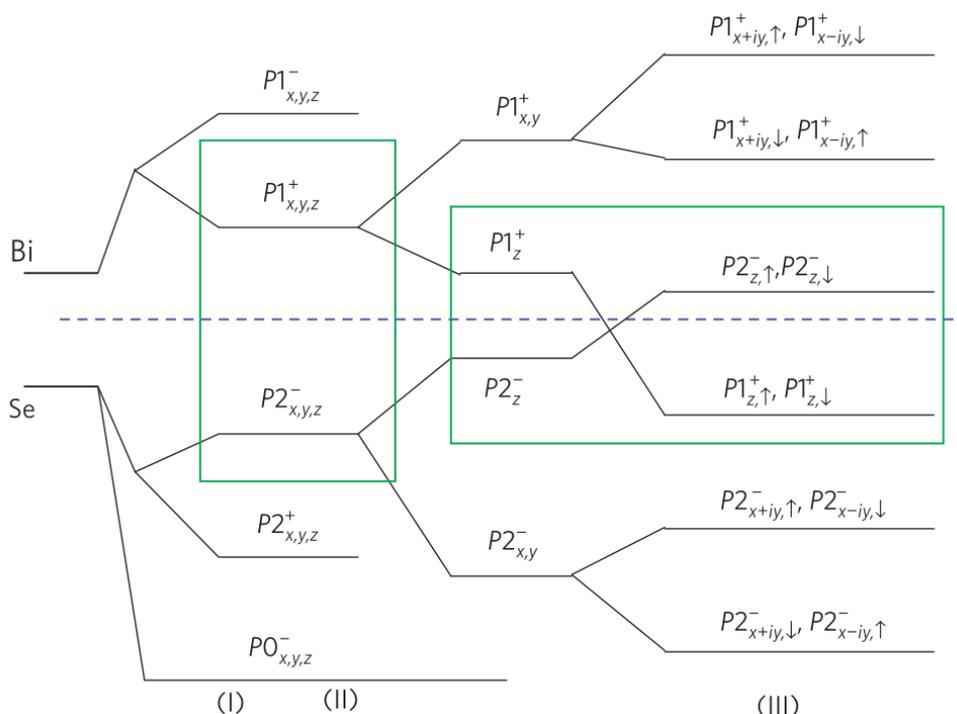


Figura 2.14 – Diagrama representativo da evolução dos orbitais atômicos responsáveis pelo aparecimento do efeito de cruzamento de bandas no  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ . A fase (I) representa os estados conforme interação química, a fase (II) representa os efeitos da rede cristalina sobre os estados e a fase (III) representa o cruzamento da energia devido ao acoplamento spin-órbita. A energia de Fermi é representada pela linha tracejada em azul. Fonte: (ZHANG, H. et al., 2009b).

Essa propriedade eletrônica de isolante topológico do  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  é melhor visualizada experimentalmente por medidas de ARPES como exibido na Figura 2.15.a, que também mostra um resultado de simulação computacional (Figura 2.15.b). Em (a) pode ser observado um resultado de uma medida de ARPES (intensidade de fotoemissão) para uma amostra de  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ , num gráfico de Energia de ligação ( $E_B$ ) por momento do elétron ( $k_y$ ), representando as bandas de energia do cristal. A intensidade, variando entre o vermelho e o amarelo, mostra as áreas onde estão as bandas de valência e condução. O cruzamento das linhas, em vermelho, das extremidades do cone ocorre em um único ponto no centro da zona de Brillouin, o ponto de Dirac. Essa é a principal característica que determina o material como um isolante topológico. Ainda na figura, as setas azuis na parte superior representam a polarização dos elétrons em cada canal de spin formado. O resultado da simulação computacional em (b) mostra a estrutura de bandas semelhante com o fenômeno dos estados de superfície destacados em vermelho, sobre os estados do *bulk*, representados pelas regiões em azul.

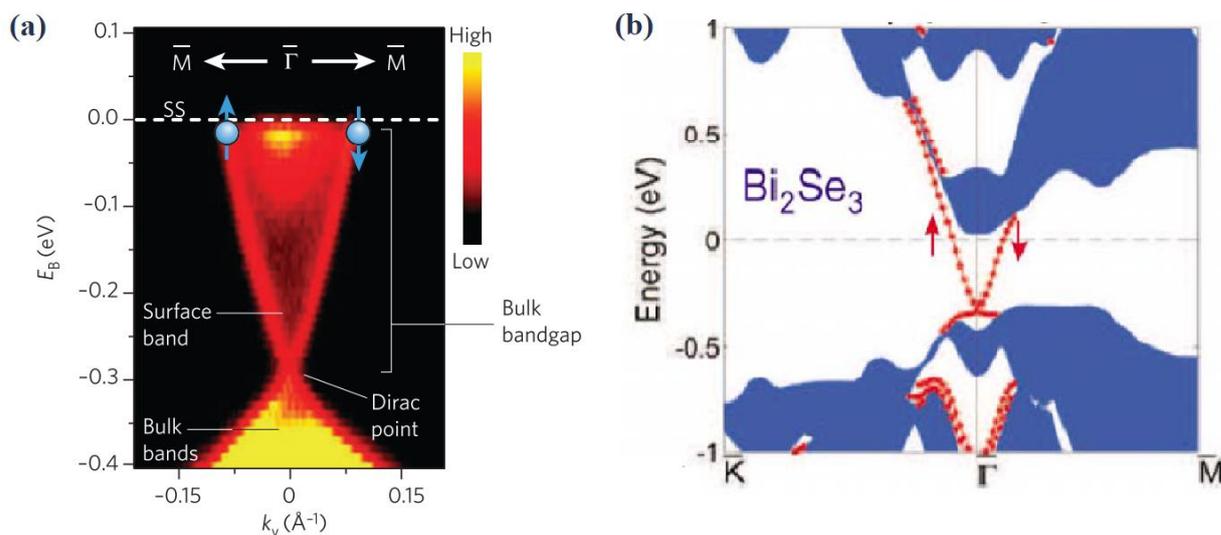


Figura 2.15 – Estrutura de bandas do  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ . (a) Medida de ARPES de uma amostra de  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  mostrando a estrutura eletrônica com a energia de ligação,  $E_b$ , em função do momento do elétron,  $k_y$ . O cruzamento das linhas que representam as bandas de superfície em um único ponto de Dirac mostra a característica de isolante topológico do cristal estudado. As setas azuis na parte superior indicam a direção dos spins dos elétrons. Fonte: adaptada de MOORE, Joel E. (2010). (b) Estrutura de bandas teórica calculada por simulação computacional (aproximação de densidade local). As regiões em azul representam os estados do *bulk* e as linhas pontilhadas em vermelho representam os estados de superfície. As setas indicam a orientação de spin assim como em (a). Fonte: adaptada de HASAN; KANE (2010)

### 2.5.2. Síntese do $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ - estado da arte

Existem diversos métodos de síntese do isolante topológico  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  relatados na literatura. Grande parte dos trabalhos mais recentes se concentram na síntese do composto bidimensional e, conseqüentemente, caracterização dos efeitos 2D sobre a amostra. Amostras de  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  bidimensionais podem ser sintetizadas a partir de vários métodos, como métodos sonoquímicos (*sonochemical methods*) (CUI; LIU; WANG; et al., 2004), síntese solvotérmica (*solvothermal synthesis*) (LIU, Y. et al., 2019), deposição física de vapor (*PVD - physical vapor deposition*) (BROM et al., 2016), ou deposição química de vapor (*CVD - chemical vapor deposition*) (PARK; LEE, 2014; YAN et al., 2020)<sup>11</sup>. Uma das técnicas mais aplicadas para esse tipo de síntese de amostras bidimensionais é a epitaxia por feixe molecular, ou MBE (Molecular Beam Epitaxy). Nesta técnica, o filme é fabricado depositando-se os elementos que compõem o material sobre um substrato monocristalino ordenado e aquecido

<sup>11</sup> A técnica de *melt spinning* também pode ser utilizada para obtenção de amostras de  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  preservando algumas características cristalinas (WANG, Shanyu et al., 2010).

(OKAZAKI, 2019). Este substrato deve possuir características da rede compatíveis com o sólido que se deseja obter. Características como periodicidade do arranjo cristalino, parâmetros de rede e coeficiente de expansão térmica. Desta forma, a deposição ordenada é estimulada pelo próprio substrato como nos processos de cristalização por semente abordados na seção 2.4.2. Contudo, como todas as outras técnicas relacionadas a produção de amostras 2D, essa também produz pequenas amostras e em pequenas quantidades, o que pode limitar a aplicação e, de certa forma, a caracterização das mesmas. Também é importante destacar que estruturas bidimensionais possuem diferentes coeficientes termodinâmicos das amostras 3D. Principalmente pelo fato de que esses coeficientes são derivados das interações intermoleculares do próprio composto (SCHROEDER, 2000). Assim, este trabalho dedica-se a produção e caracterização termodinâmica do processo de síntese de amostras 3D.

A caracterização das propriedades físicas em caráter tridimensional do  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  exige amostras grandes com estrutura cristalina bem definida. Para obtenção de um cristal policristalino ou monocristal, puro ou dopado de  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ , o método mais utilizado é a fusão dos reagentes sólidos em ampola de quartzo selada à vácuo (método comum de encapsulamento - MCE). As amostras podem ser submetidas ao tratamento térmico em forno estático (ADAM; LILOV; PETKOV, 2016; DOS REIS et al., 2013; NAKAJIMA, 1963b) ou em forno móvel utilizando a técnica de Bridgman ou semelhante (CHIATTI et al., 2016; DIMITROV et al., 2013; HRUBAN et al., 2011, 2014; MARTINEZ et al., 2017; WU et al., 2016). Na técnica de Bridgman a amostra é submetida a um gradiente de temperatura que pode ser induzido através do deslocamento horizontal ou vertical da amostra dentro de um forno com diferentes zonas de aquecimento, conforme pode ser observado na Figura 2.16.

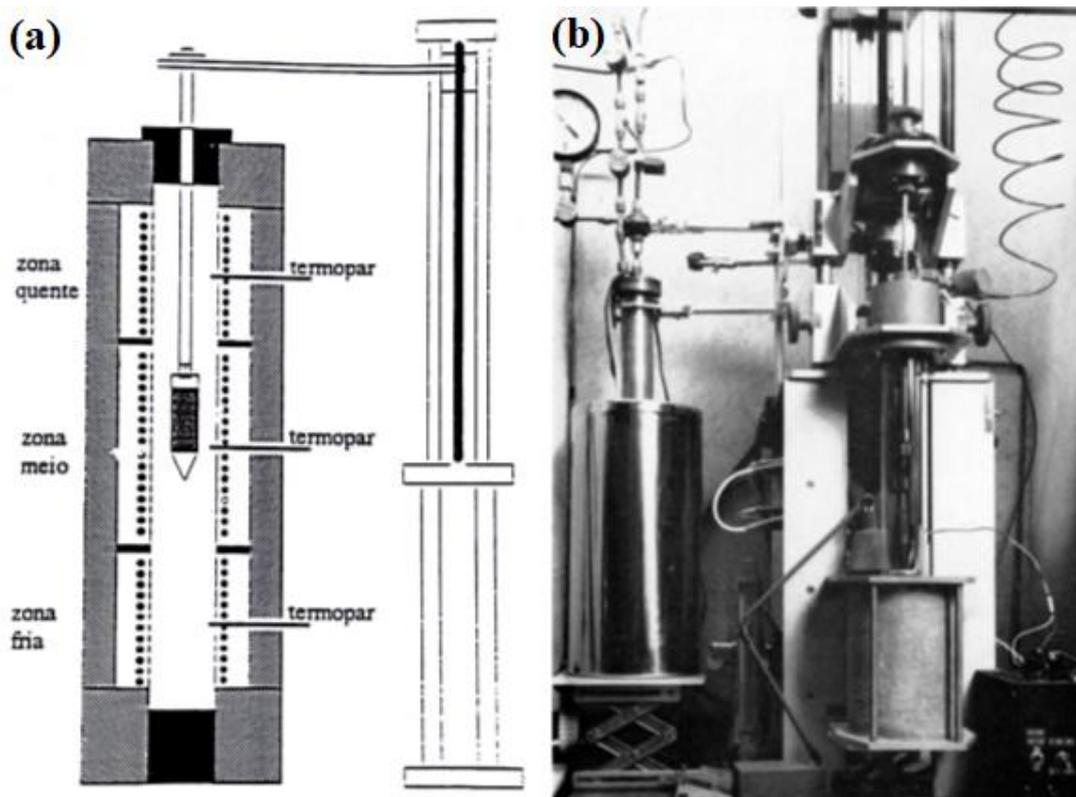


Figura 2.16 - Equipamento usado na técnica de Bridgman para crescimento de cristais. (a) Diagrama esquemáticos do forno em disposição vertical onde provoca-se um gradiente de temperatura com deslocamento do porta-amostras. (b) Fotografia de um equipamento composto por forno (esquerda) e controle de posição (direita). Fonte: (a) TEIXEIRA (1997), (b) STANLEY (1970).

Esses experimentos de síntese por fusão dos reagentes, seja por encapsulamento comum ou método de Bridgman, são relativamente simples e baratos e têm em comum a temperatura de tratamento térmico igual ou superior a 800 °C. Na literatura, encontram-se diversos procedimentos com diferentes temperaturas de tratamento térmico indicadas para as etapas do processo de síntese.

Nos procedimentos mais simples, os reagentes depositados numa ampola de quartzo, são submetidos à apenas uma temperatura de tratamento térmico, como indicado na referência (ADAM; LILOV; PETKOV, 2016), onde a amostra foi submetida a uma TTT de 1000 °C por 12 h, em seguida submetida ao processo de resfriamento livre. SULTANA e colaboradores utilizaram um procedimento semelhante, porém a TTT foi de 950 °C, por 12 h, seguida de um resfriamento de 2 °C/h até 650 °C (SULTANA et al., 2017). Em outro trabalho do mesmo grupo, a temperatura de 950 °C também foi utilizada, porém com 24 h de tratamento, seguido de um resfriamento de também 2 °C/h. Em outros trabalhos, como o de SOKOLOV et al. (2004), o composto foi obtido aquecendo os reagentes até 800 °C, depois a mesma ampola de reação foi submetida

à temperatura de 900 °C verticalmente até a fusão do composto seguido de resfriamento. Nesse trabalho foi relatado que a pressão de fechamento da ampola foi de  $10^{-6}$  bar. Huang e colaboradores propuseram o tratamento térmico de 850 °C, por 24h para homogeneização das amostras, e a solidificação, realizada através do método de Bridgman, é realizada com um gradiente de temperatura de 1 °C/cm em torno da temperatura de 705 °C (HUANG, F. T. et al., 2012). Este trabalho mostra que o houve uma preocupação com a temperatura na qual ocorresse a cristalização, entretanto, o sistema exige ainda mais etapas para a síntese em fase cristalina, devido aos fenômenos que ocorrem entre os reagentes, como ficará mais claro na seção de resultados da análise termobarométrica da reação. Nos experimentos de síntese onde há recozimento (*annealing*) da amostra, os tratamentos térmicos possuem duração total de no mínimo 6 horas (GUO et al., 2018; NAKAJIMA, 1963b; SULTANA et al., 2019; WU et al., 2016) podendo chegar a 7 dias (DE OLIVEIRA, 2020; REIS, 2014).

Um dos trabalhos mais completos, com diferentes tratamentos térmicos realizados para cada etapa do processo de síntese, é o de HRUBAN et al. (2014), no qual são produzidas amostras com dopagem de Cálcio, pelo método de Bridgman vertical, com um gradiente de temperatura entre 18 e 23 °C/cm. Neste trabalho as amostras são submetidas à temperatura de 700 °C para a etapa de fusão, 820 a 840 °C para homogeneização, 710 °C para cristalização e homogeneização do cristal realizada a 500 °C.

Como mencionado na seção anterior, o  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  é propenso a ter vacâncias de selênio em sua estrutura que, dependendo da concentração, pode transformá-lo (*bulk*) em um condutor. Esse fenômeno aparece devido a localização do defeito na estrutura (HUANG, F. T. et al., 2012; WANG, Shuangxi; ZHANG, 2020; WU et al., 2016; XUE, L. et al., 2013). Vacâncias de Bi, ou substituição entre o Se e o Bi, apesar serem defeitos muito menos comuns que as vacâncias de Se, também modificam a estrutura de banda deste composto, como pode ser observado nos resultados de simulação computacional exibidos na Figura 2.17. Esta figura mostra uma comparação entre as estruturas de bandas do *bulk* de um (a) cristal estequiométrico perfeito, (b) com defeitos induzidos por vacâncias de Se1, (c) com a substituição do Se no lugar do Bi e (d) com a substituição do Bi no lugar do Se1. Esses tipos de defeitos promovem o deslocamento da estrutura de bandas em relação a energia de Fermi do cristal perfeito.

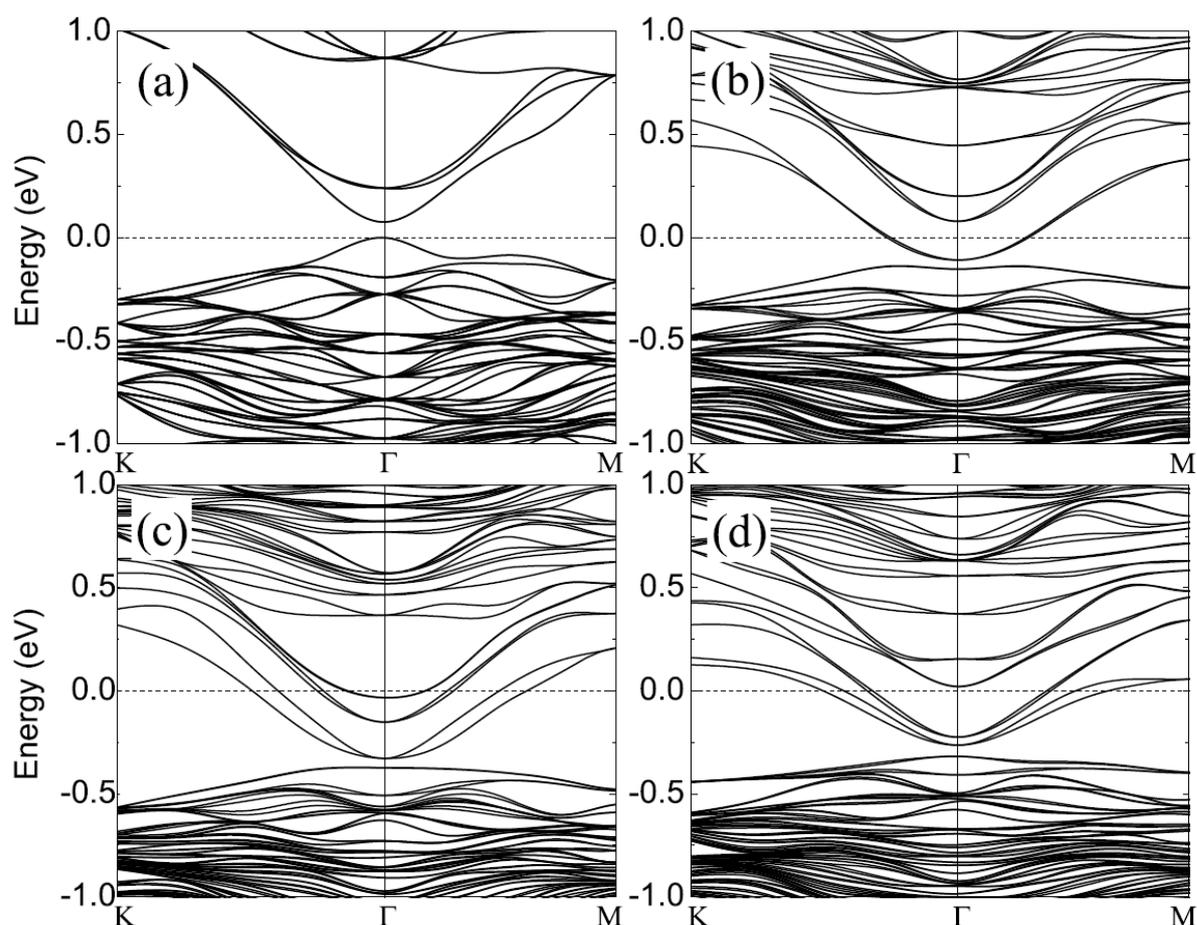


Figura 2.17 – Estrutura de bandas do  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  (*bulk*): (a) condição perfeitamente estequiométrica, (b) com vacâncias de Se1, (c) com a substituição  $\text{Se}_{\text{Bi}}$  e (d) com a substituição  $\text{Bi}_{\text{Se}1}$ . O ponto zero está ajustado ao nível de Fermi do  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  puro. Resultados obtido por simulação computacional por teoria funcional da densidade usando o pacote de simulação ab-initio de Viena. Fonte: WANG, Shuangxi; ZHANG, (2020).

Para reduzir os efeitos das vacâncias de Se na amostra, alguns autores realizam a síntese adicionando uma determinada proporção de forma que haja excesso do elemento selênio na ampola de reação (DOS REIS et al., 2013; HRUBAN et al., 2014; HYDE et al., 1974a; WU et al., 2016). Boa parte dos autores utilizam um acréscimo de 10 % de selênio na proporção para com o bismuto (2 : 3,3) (BIANCHI et al., 2012; KING et al., 2011; REIS, 2014; SILVA, 2014). O excesso ideal de selênio proposto por GOBRECHT; SEECK (1969) é de 6 %, sustentado pelo trabalho onde os autores avaliaram a densidade dos portadores de carga das amostras produzidas com diferentes proporções. A Figura 2.18 mostra um gráfico que indica que há uma estabilidade no comportamento da formação de vacâncias de Se por volta de 4 %, o que faz com que as amostras já apresentem estrutura de bandas de um semiconductor (ORTMANN et al., 2015).

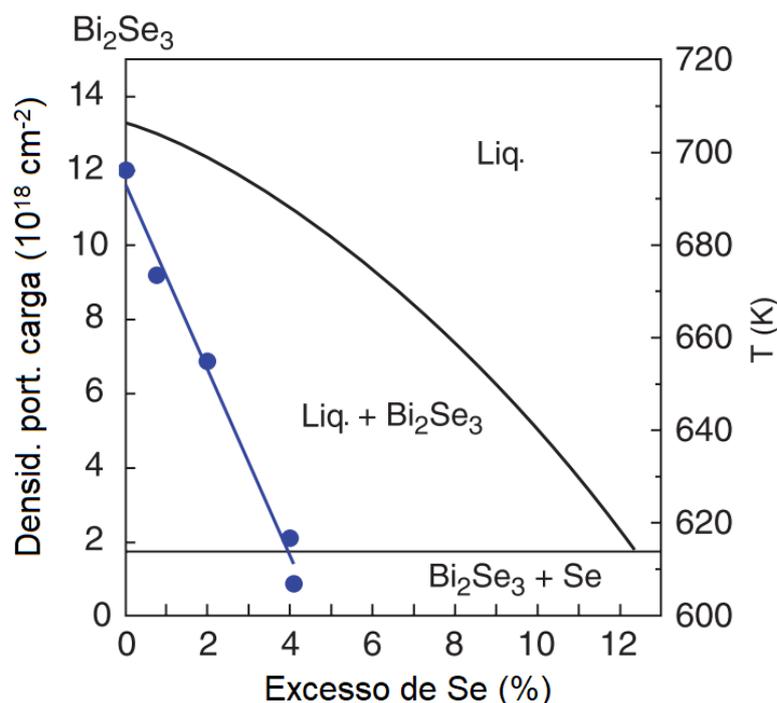


Figura 2.18 – Diagrama de fase termodinâmico (teórico) associado à densidade eletrônica (experimental) do  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ . A densidade de portadores de carga por excesso de selênio atômico utilizado na preparação das amostras está representada em azul. O  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  isolante pode ser obtido com relativo baixo excesso de Se, que naturalmente é alcançado na fase composta por  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  e Se líquido. Fonte: traduzida de ORTMANN et al. (2015).

HUANG e colaboradores em seu trabalho de 2012 concluíram que a vacância de Se é impossível de se evitar, sob a condição de crescimento utilizando-se o método de Bridgman, com uma pressão de vapor de Se limitada aos parâmetros iniciais. A proposta do autor é que o nível de vacância de Se deve ser determinado principalmente pela pressão parcial de Se, injetando-se o elemento no sistema fechado, durante o processo de crescimento do cristal (HUANG, F. T. et al., 2012). Essa afirmação será mais bem discutida quando comparada com os resultados deste trabalho nas seções 5.2.2 e 5.4.3. Além disso, no mesmo trabalho, os autores propõem que o Bi líquido, durante a fase de formação do composto, prefere se intercalar no gap de van der Waals após a solidificação do  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ , ao invés de formar uma camada quántupla de Bi-Se.

Mesmo com a tendência à formação das vacâncias supracitadas, é possível sintetizar o cristal de  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  com alta qualidade. Entretanto, estudos detalhados dessa síntese mostram que algumas fases competidoras podem ser formadas, além da  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  desejada, em baixas temperaturas quando os reagentes têm sua estequiometria 2:3

(ou 0,4:0,6) alterada (ANTIPOV; RUDNYI; DOBROKHOTOVA, 2001; GONÇALVES, 2018), como pode ser observado no diagrama de fases da Figura 2.19.

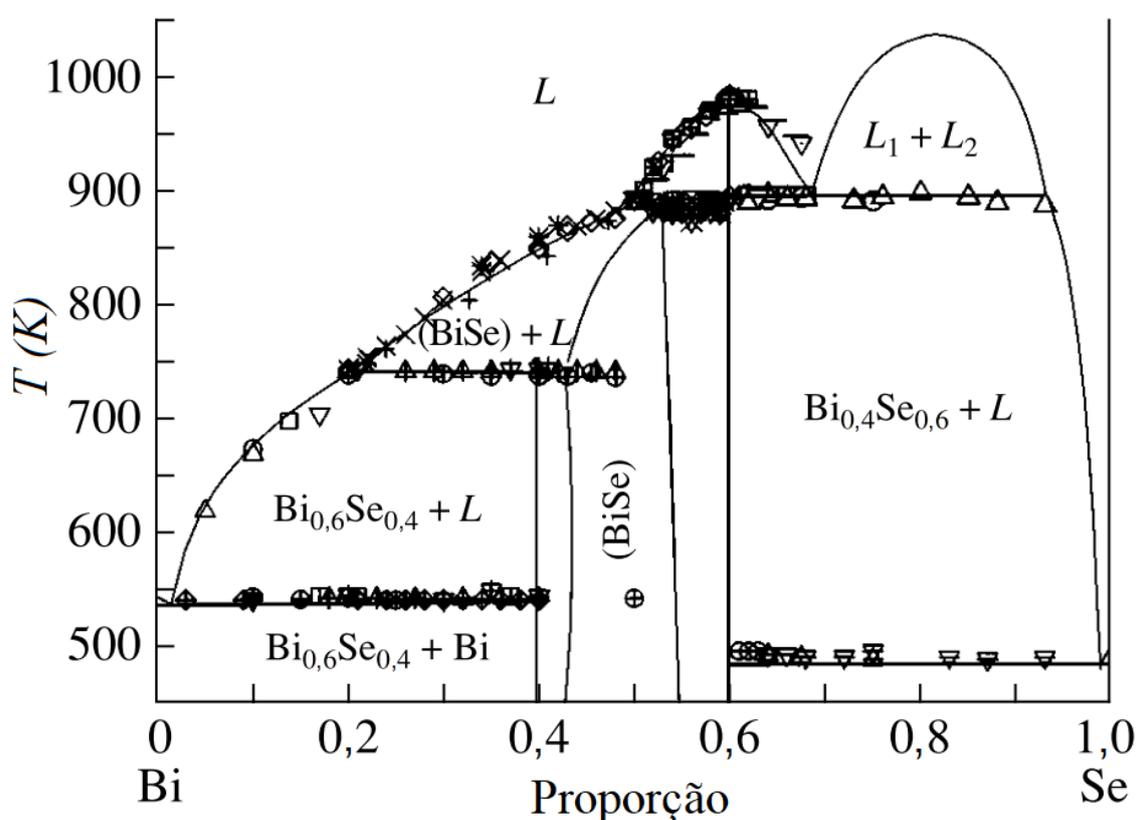


Figura 2.19 – Diagrama de fases para a reação entre Bi e Se. Formações de fases competidoras acontecem em baixas temperaturas e diferentes concentrações fora da razão esperada de 2:3, neste caso na notação unitária de 0,4:0,6. Pontos experimentais da referência estão destacados na imagem. Fonte: adaptada de ANTIPOV; RUDNYI; DOBROKHOTOVA (2001).

O presente trabalho também aborda a síntese de amostras dopadas com os metais Al e Ga, na tentativa de suprimir os efeitos causados pelas vacâncias de Se na rede e assim apresentar o padrão de semicondutor no *bulk* (seção 4.1.3). Normalmente os metais de substituição não são adicionados à mistura dos reagentes em proporções com excesso assim como acontece com o Se. Neste caso, o metal é posto na proporção estequiométrica, de acordo com o nível de dopagem, enquanto o selênio também é colocado em excesso como nos demais processos (DOS REIS et al., 2013; HRUBAN et al., 2014; SILVA, 2014).

### 3. OBJETIVOS

O objetivo principal deste trabalho é estudar a síntese do  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  medindo a pressão de equilíbrio em uma ampola de quartzo selada a vácuo, utilizando o TBDTA. Para tal é necessário o desenvolvimento de alguns objetivos específicos com relação ao desenvolvimento da técnica e a análise dos fenômenos envolvidos. O aparelho TBDTA e a própria técnica de análise termobarométrica ainda se encontram em aprimoramento. É necessário relacionar as mudanças implementadas no aparelho aos resultados obtidos com os experimentos. Assim os objetivos relacionados ao desenvolvimento da técnica são:

- Detalhar as implementações realizadas na nova versão do TBDTA;
- Exemplificar uma aplicação direta simples do aparelho com obtenção de resultados relevantes;
- Fundamentar a técnica de Análise Termobarométrica aplicada a síntese com fases gasosas de acordo com os princípios da termodinâmica;
- Verificar as Vantagens e possíveis limitações da técnica em questão quando aplicada a síntese do  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ .

Dentre os objetivos relacionados à experimentação e a própria síntese do  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  destacam-se:

- Detalhar com o TBDTA o processo de vaporização isocórica do reagente que atinge a fase gasosa durante a reação de síntese, neste caso o Selênio;
- Realizar experimentos de síntese do  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  variando os parâmetros experimentais (fator de preenchimento, razão estequiométrica e ciclos de tratamento térmico) e verificar as suas consequências;
- Comparar os resultados obtidos com experimentos semelhantes de outros trabalhos da literatura;
- Verificar a influência da pressão no processo de síntese e cristalização;
- Obter uma rota de síntese para uma amostra cristalina de  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ ;
- Caracterizar as amostras quanto à estrutura cristalina, composição química e configuração eletrônica de bandas;

## 4. MATERIAIS E MÉTODO EXPERIMENTAL

### 4.1. Os reagentes

#### 4.1.1. O bismuto

O bismuto é um metal representativo do grupo 15 (família VA), diamagnético, que possui naturalmente a estrutura cristalina romboédrica. Entretanto, possui um dos polimorfismos mais complexos da natureza no qual já foram encontradas faixas de estabilidade para oito fases sólidas diferentes, conforme mostrado na Figura 4.1. O bismuto apresenta um comportamento anômalo da expansão em baixas pressões, até aproximadamente 20 kbar, isso significa que, assim como a água, ele expande quando solidifica.

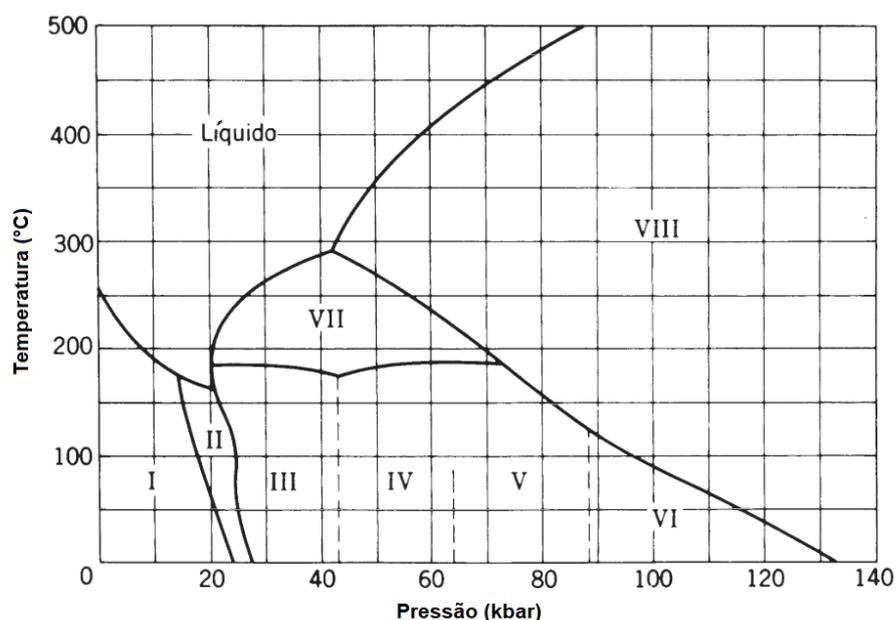


Figura 4.1 – Diagrama de fases no equilíbrio para o bismuto. As fases enumeradas estão no estado sólido. Fonte: adaptada de (ROSENBERGER, 1979)

O bismuto tem a configuração eletrônica  $[\text{Xe}] 4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^3$ , ou seja, a interação química relevante aos efeitos topológicos acontece, assim como o selênio, nos orbitais “p”, como foi discutido na seção 2.5.1, sobre as características do  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ . Este elemento é um dos mais densos da natureza com  $9780 \text{ kg/m}^3$ , e seu único isótopo natural é o  $^{209}\text{Bi}$  ( $m_a = 208,98040 \text{ u}$ ). À pressão ambiente, o bismuto tem o ponto de fusão a  $271,6 \text{ }^\circ\text{C}$  ( $544,7 \text{ K}$ ) e o ponto de ebulição a  $1563,9 \text{ }^\circ\text{C}$  ( $1837 \text{ K}$ ). Isso significa

que o bismuto participa da reação de síntese do  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  na fase líquida, pois normalmente os experimentos são realizados com temperatura máxima de 1000 °C.

O bismuto utilizado nos experimentos é da marca Sigma-Aldrich, com 99,99 % de pureza, metálico, em agulha (< 2 mm).

#### 4.1.2. O selênio

O selênio é um não metal do grupo 16 (família VIA), com configuração eletrônica  $[\text{Ar}] 4s^2 3d^{10} 4p^4$ . Este elemento possui duas formas cristalinas bem definidas quando no estado sólido, uma trigonal (hexagonal) cinza e outra monoclinica (ortorrômbica) vermelha. A fase hexagonal é estável até cerca de 220 °C, enquanto a ortorrômbica é metaestável e se funde por volta de 140 °C, à pressão ambiente. Além disso, o selênio líquido passa por uma transição vítrea em 30,3 °C, quando super-resfriado em situações de baixa pressão. À pressão ambiente, o selênio tem o ponto de fusão a 220,5 °C (493,65 K) e o ponto de ebulição a 684 °C (958 K).

A massa atômica média do Se é de 78,96 u e este elemento possui 28 isótopos, dos quais 6 são estáveis e 5 deles possuem abundância considerável na natureza (ÅKE OLIN et al., 2005; DEBONI, 2019; WEBELEMENTS, 2021), conforme pode ser observado na Tabela 4.1.

Durante um processo de aquecimento do selênio, a partir da temperatura ambiente, ocorrem processos de sublimação, fusão e vaporização (ÅKE OLIN et al., 2005). A técnica de espectrometria de massa indica a ocorrência de diferentes espécies de gases (BERKOWITZT; CHUPKA, 1966; HUANG, J. Y.-K.; GILLES; BENNETT, 1984; VISWANATHAN et al., 2014; YAMDAGNI; PORTER, 1968). Existem 12 espécies diferentes, todas já detectadas pela literatura, porém é mais comum experimentos que relatam espécies de um a oito átomos de selênio ( $\text{Se}_1$  a  $\text{Se}_8$ ) em baixas pressões e temperaturas até 1300 °C, como pode ser observado na Figura 4.2. Dados termodinâmicos de algumas dessas espécies gasosas, como capacidade térmica e entropia, ainda são desconhecidos na literatura, exceto para espécies  $\text{Se}_1$  e  $\text{Se}_2$ , e normalmente são estimados quando necessários para verificações que envolvem a segunda e a terceira Leis da Termodinâmica (ÅKE OLIN et al., 2005).

Tabela 4.1 - Principais isótopos do selênio com os respectivos tempos de meia-vida em horas (h), dias (d), meses (m) e anos (a).

Isótopo	Abundância natural (%)	Massa (u)	Meia-vida
<sup>70</sup> Se	-	69,9335	41,1 m
<sup>71</sup> Se	-	70,9319	4,7 m
<sup>72</sup> Se	-	71,9271	8,5 d
<sup>73</sup> Se	-	72,9268	7,1 h
<sup>74</sup> Se	0,89	73,9225	Estável (40 nêutrons)
<sup>75</sup> Se	-	74,9225	119,78 d
<sup>76</sup> Se	9,37	75,9192	Estável (42 nêutrons)
<sup>77</sup> Se	7,63	76,9199	Estável (43 nêutrons)
<sup>78</sup> Se	23,77	77,9173	Estável (44 nêutrons)
<sup>79</sup> Se	-	78,9185	6,5 10 <sup>4</sup> a
<sup>80</sup> Se	49,61	79,9165	Estável (46 nêutrons)
<sup>81</sup> Se	-	80,918	18,5 m
<sup>82</sup> Se	8,73	81,9167	Estável (48 nêutrons)
<sup>83</sup> Se	-	82,9191	22,3 m
<sup>84</sup> Se	-	83,9185	3,3 m

Fonte: (ÅKE OLIN et al., 2005; DEBONI, 2019; WEBELEMENTS, 2021)

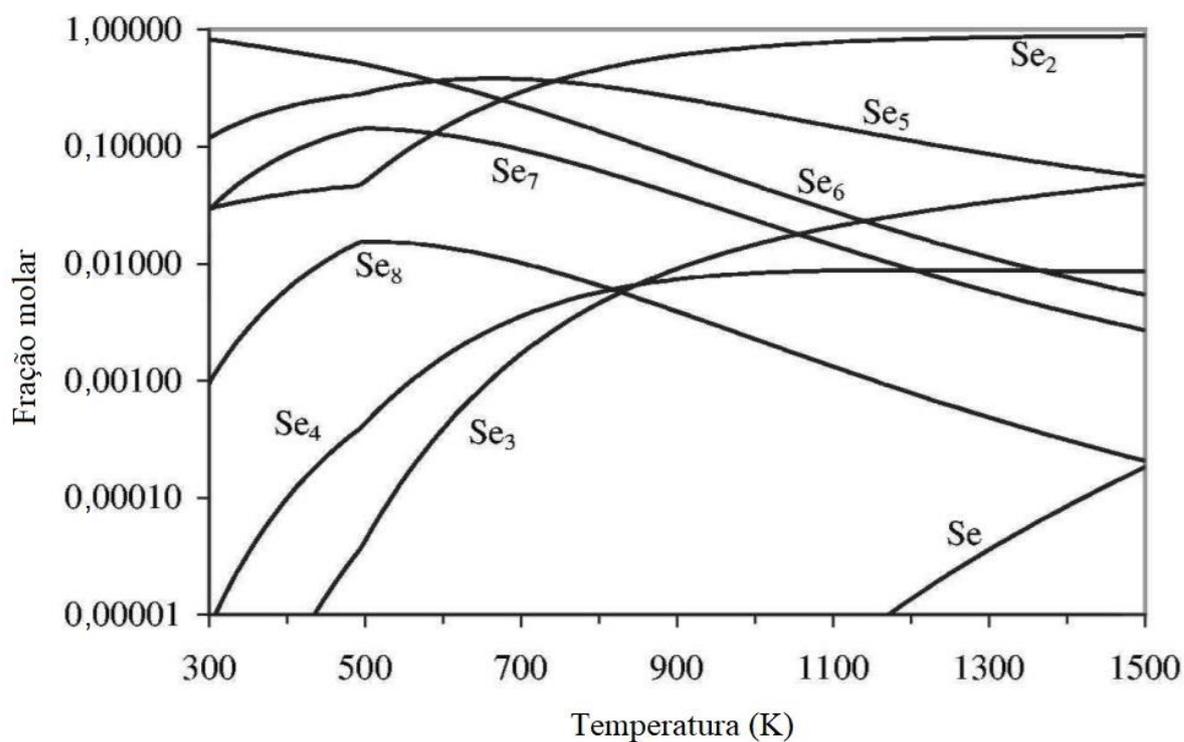


Figura 4.2 - Frações molares das espécies gasosas de selênio mais abundantes. Ocorrem variações abruptas no comportamento das frações molares próximo à temperatura de fusão em 494 K. Fonte: ÅKE OLIN et al. (2005)

Na Figura 4.3 é possível observar mudanças descontínuas nas pressões parciais de várias espécies ocorrendo próximo ao ponto de fusão 494 K (GRIGORE SIMON; ESSENE, 1996). Fato que corrobora com o comportamento das frações molares apresentado na figura anterior. Na mesma figura, é possível verificar que próximo à temperatura de síntese do  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ , em torno de 1000 K, as espécies com maiores valores de pressão parcial são a  $\text{Se}_2$  e  $\text{Se}_1$ , contudo este comportamento é relativo à pressão total de  $10^{-8}$  bar, como indicado no gráfico. Será visto adiante, no capítulo de resultados, que o valor da pressão total também interfere na abundância das diferentes espécies gasosas de selênio (seção 5.1).

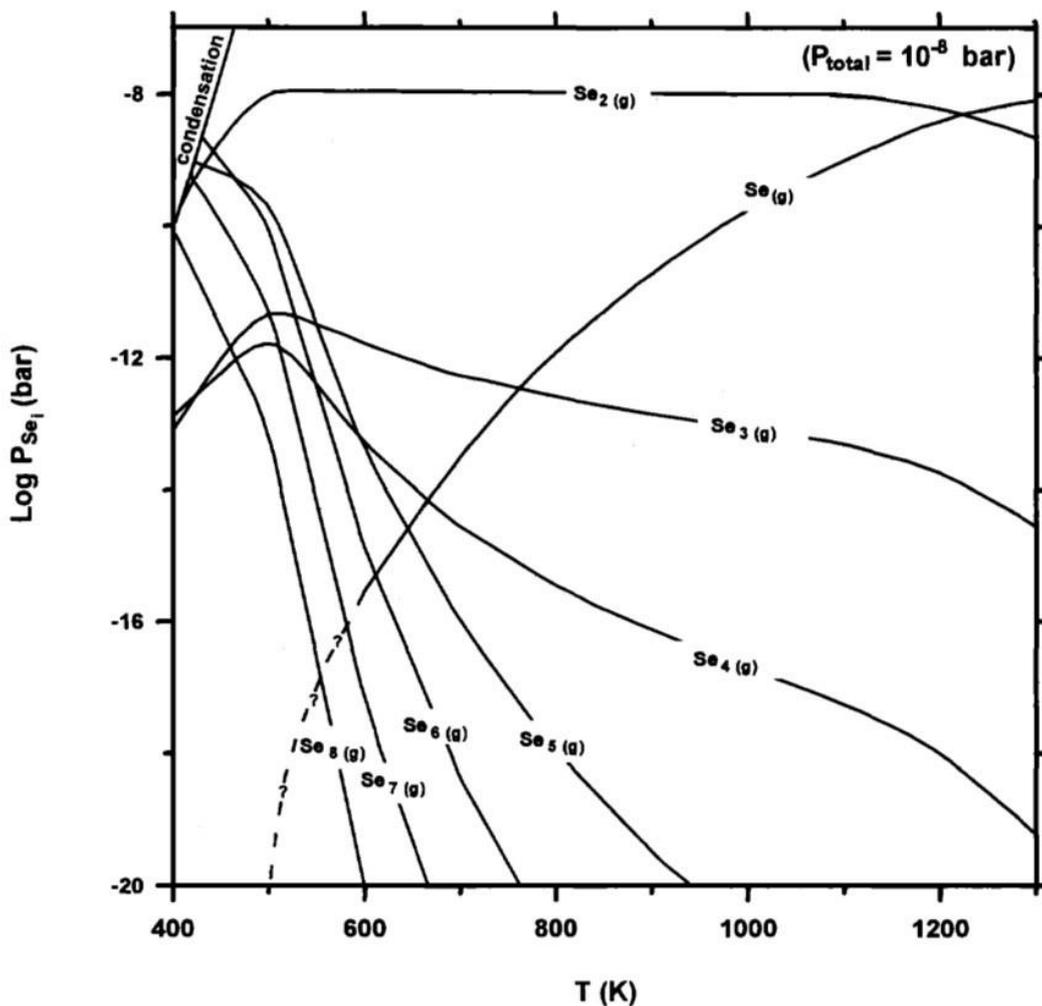


Figura 4.3 – Logaritmo das pressões parciais de diferentes espécies gasosas do selênio em função da temperatura, para sistemas à pressão total de  $10^{-8}$  bar. As linhas pontilhadas representam extrapolações. Fonte: GRIGORE SIMON; ESSENE (1996)

Os métodos experimentais mais utilizados para se obter informações a respeito das espécies gasosas do selênio são as medidas de pressão de vapor e os métodos espectroscópicos. Esse último é normalmente realizado a partir da técnica conhecida como efusão de Knudsen com auxílio de espectrometria de massas para a caracterização das espécies gasosas (BREBRICK; SU, 2002; DODD, 1920; PORTER, 1961; VISWANATHAN et al., 2014; YAMDAGNI; PORTER, 1968). Porém, há um problema relacionado a este método envolvendo a fragmentação da molécula que pode ser proporcionada pelo próprio espectrômetro de massas, uma vez que este equipamento ioniza a molécula, como próprio princípio de funcionamento. Este fato pode levar a uma interpretação equivocada se as moléculas maiores forem, por exemplo, quebradas para as espécies menores no processo.

Portanto, o selênio possui várias espécies gasosas com abundâncias distintas conforme a temperatura e pressão do sistema. Este trabalho também contempla experimentos de vaporização com decomposição gasosa do Se, em suas primeiras etapas, que serão discutidos posteriormente na seção 5.1.

O selênio utilizado nos experimentos de vaporização e síntese do  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  é da marca Sigma-Aldrich, com 99,99 % de pureza. Este reagente está na forma cinza (hexagonal) em pellets (< 5 mm).

#### **4.1.3. Reagentes utilizados nas dopagens**

Na seção 2.5, sobre o seleneto do bismuto, foi mencionado que este composto apresenta propensão a formação de vacâncias de Se na sua estrutura, levando o mesmo (*bulk*) a se comportar como condutor, ao invés de semicondutor (isolante de gap ~0,3 eV). Essa condição pode ser corrigida adicionando pequenas quantidades de determinados metais à reação, para que esses átomos substituam os átomos de bismuto atuando como doadores de elétrons na rede, por exemplo uma dopagem feita com cálcio (BIANCHI et al., 2012; HRUBAN et al., 2014). Este trabalho também mostra experimentos com dopagem metálica, inspirado no trabalho de simulação computacional de WIENDLOCHA (2016), neste caso, com o alumínio e o gálio (seção 5.3). A Figura 4.4, retirada do trabalho citado, mostra inclusive que a dopagem com esses metais apresentam picos ressonantes na densidade de portadores de carga: na borda da banda de condução para o Al, não alterando o nível de Fermi quando se altera a concentração; e mais próximo à banda de valência para o Ga, também não se alterando o nível de Fermi com a concentração. É importante ressaltar que nessa análise o autor não leva em consideração os estados de superfície, mas apenas do *bulk*. Devido às características experimentais, que serão abordadas nas próximas seções, este trabalho mostra as dopagens sugeridas de 1 %.

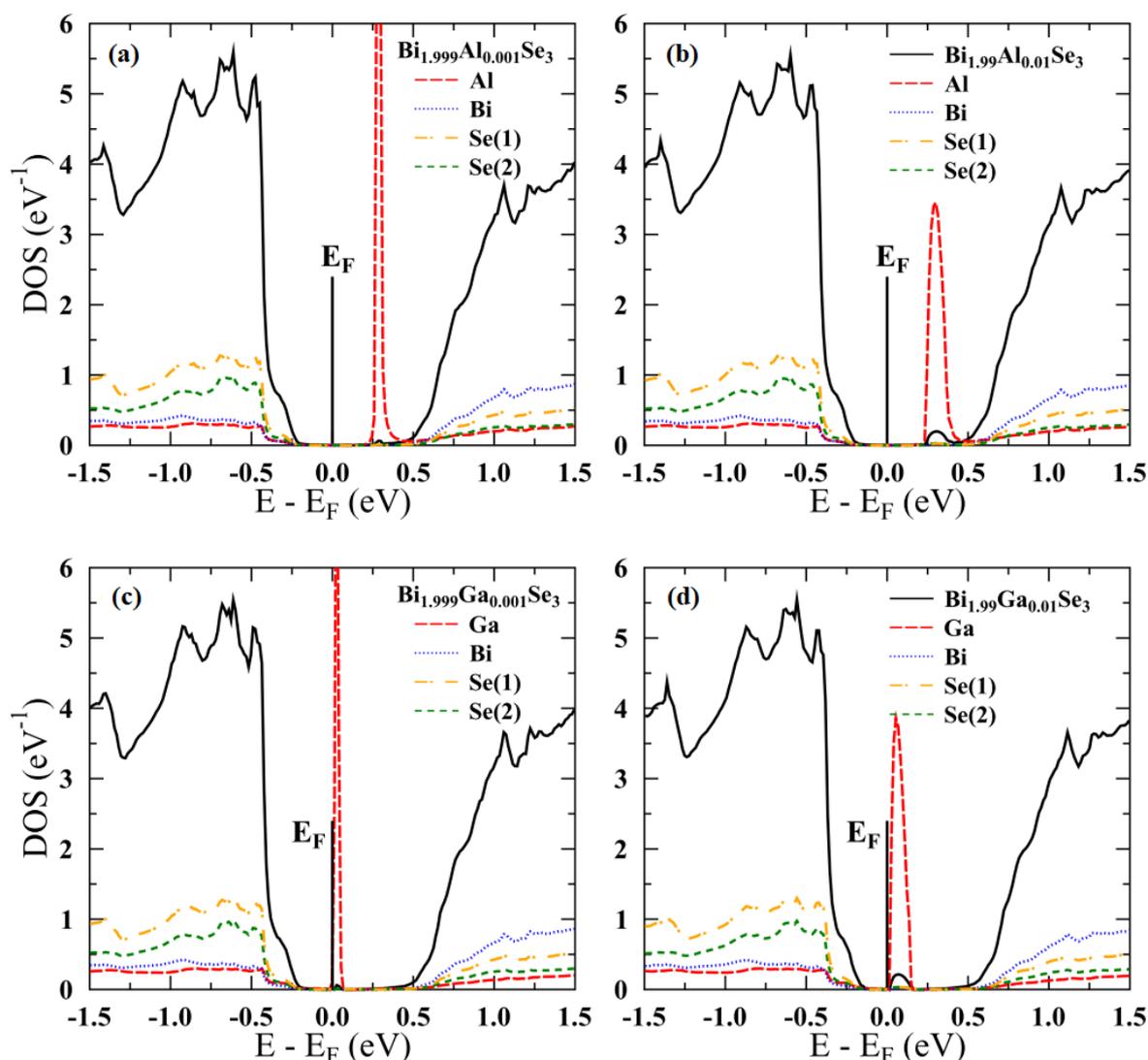


Figura 4.4 – Densidade de estados eletrônico (DOS) por energia relativa ( $E - E_F$ ) calculada para dopagens de alumínio a (a) 0,1 % e (b) 1 %, e gálio a (c) 0,1 % e (d) 1 %. As contribuições para cada átomo da rede estão destacadas como linhas tracejadas e pontilhadas coloridas. As contribuições do Se(1) e do Se(2) são diferentes devido às interações químicas de cada átomo (cf. Figura 2.13). Fonte: WIENDLOCHA (2016).

Tanto o Al quanto o Ga são metais representativos pertencentes ao grupo 13 (IIIA) com as configurações eletrônicas  $[\text{Ne}] 3s^2 3p^1$  e  $[\text{Ar}] 4s^2 3d^{10} 4p^1$  respectivamente. Ou seja, ambos metais possuem 3 elétrons na camada de valência, ao invés de 5 como ocorre com o Bi. Logo, a dopagem (tipo p) induz buracos de forma a deslocar o nível de Fermi do *bulk* em direção à banda de valência, quando comparado ao composto puro. Desta forma o efeito de condutividade do bulk provocado pelas vacâncias de Se na estrutura de bandas do  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  pode ser minimizado.

O alumínio e o gálio utilizados nos experimentos de síntese do  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  com dopagem são da marca Sigma-Aldrich, com 99,99 % de pureza, com Al disposto em fio e o Ga em pedaços.

## **4.2. Técnicas de caracterização utilizadas**

### **4.2.1. Difração de Raios-X**

As amostras de  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ , bem como os demais produtos sólidos de sua reação, foram caracterizadas com o auxílio de difração de raios-X (DRX). Todas as medidas de DRX foram realizadas com radiação  $\text{Cu-K}\alpha$  ( $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ) e varredura de ângulo de 10 a 80° em intervalos de 0,02°. Foi utilizado um difratômetro da marca Shimadzu, modelo XRD-600, localizado no Laboratório de Materiais Carbonosos (LMC) da UFES. Foram utilizadas amostras na forma de pó, mas também foram feitas análises a partir de folhas (cristais) orientadas, resultantes do processo de clivagem. Os parâmetros de rede foram obtidos com o auxílio dos softwares livres X'Pert HighScore e Unitcell.

### **4.2.2. MEV e EDS**

Para análises morfológicas e de composição química das amostras foi utilizado o Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) da Shimadzu, Superscan SS-550, equipado com um detector EDS, do Laboratório de Plasma Térmico (LPT). Com este equipamento foi possível identificar a formação de fases competidoras em determinados sítios de algumas amostras (seção 5.4.2).

### **4.2.3. Medidas de superfície – ARPES, LEED e XPS**

Para caracterizar as propriedades eletrônicas de bandas das amostras foi utilizada a técnica de espectroscopia de fotoemissão resolvida em ângulo (ARPES). De forma resumida, essa técnica consiste em analisar a direção na qual os elétrons são ejetados

da superfície da amostra a partir da incidência de uma determinada radiação<sup>12</sup>. Por conservação do momento, o ângulo de ejeção do elétron, em relação a superfície do cristal e à radiação incidente, traz informações sobre a energia do elétron na própria amostra. Esses níveis de energia associados à intensidade detectada recuperam as informações sobre a estrutura de bandas da amostra. Assim o resultado de uma medida de ARPES representa a própria estrutura de bandas do cristal analisado.

O equipamento de ARPES realiza as medidas em ambiente de ultra-alto-vácuo para que, preferencialmente, não haja interação dos fotoelétrons com átomos no caminho até o detector, mas, também para que não haja contaminação que possa interferir na integridade físico-química da amostra. Como as amostras não são produzidas, ou transportadas, em ambiente de ultra-alto-vácuo, é necessário que haja uma preparação da superfície dentro do próprio equipamento. Neste caso, os cristais são fixados no porta-amostras de forma que seja possível realizar uma intervenção mecânica no mesmo, clivando-o in-situ, através do método da fita adesiva (*Scotch tape method*). Esse procedimento é necessário não apenas por conta das possíveis contaminações, pois alguns trabalhos identificaram que o espectro de fotoemissão do Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> pode ser afetado pelo próprio tempo decorrido após a clivagem (BIANCHI et al., 2010; SILVA, 2014).

Neste trabalho, as medidas de ARPES foram realizadas em parceria com o Laboratório de Física de Superfície do Departamento de Física da UFMG<sup>13</sup> e com o Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), utilizando a linha de Luz PGM<sup>14</sup>.

No capítulo 5 será visto que as amostras produzidas apresentam, após clivagem, uma superfície com aspecto visual muito especular. Esse caráter indica que há homogeneidade da superfície, porém na escala do comprimento de onda da luz que está sendo refletida. Ou seja, da ordem de  $10^3 \text{ \AA}$ , muito maior que o a escala do arranjo atômico. Então para verificar a qualidade do ordenamento da superfície de dessas amostras pode-se utilizar a técnica de difração de elétrons de baixa energia (LEED). A imagem obtida do padrão LEED é semelhante à obtida através da técnica de padrão

---

<sup>12</sup> A fonte de radiação pode ser através de luz síncrotron (20 a 200 eV) como no LNS, descargas de plasma de Hélio (~ 20 eV) como na UFMG, ou ainda lasers (7 a 11 eV) presentes em equipamentos mais modernos (SILVA, 2014; VASCONCELOS, 2016).

<sup>13</sup> <https://www.fisica.ufmg.br/laboratorios/>

<sup>14</sup> <https://www.lnls.cnpem.br/linhas-de-luz/sxs/>

Laue por raios-X. Entretanto, o padrão LEED é resultado da interação de um feixe monocromático de elétrons com os átomos da rede. O baixo nível de energia dos elétrons, geralmente menor que 300 eV, garante que a interação ocorra apenas na superfície e assim o feixe não penetra muito na amostra. Ou seja, o padrão LEED obtido é referente à estrutura cristalina da superfície da amostra. A imagem é formada pelos elétrons retroespalhados que interagiram com a estrutura da amostra apresentando uma distribuição de pontos regulares na tela fluorescente do equipamento.

Para que seja garantida a pureza e homogeneidade da superfície, a amostra é clivada em ambiente de vácuo, in-situ, ou seja, dentro do próprio equipamento que contém o LEED e o ARPES. A caracterização química dessas amostras é realizada através de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS), também in-situ.

Este trabalho também contempla imagens de padrão LEED para algumas amostras de interesse (seção 5.4.3). Entretanto, os padrões não foram utilizados para obtenção de parâmetros da rede, uma vez que a DRX foi utilizada para este fim. Uma aplicação desta técnica é muito bem trabalhada na referência D. REIS (2014). As imagens foram obtidas em parceria com o Laboratório de Física de Superfície do Departamento de Física da UFMG.

### **4.3. Análise termobarométrica e o TBDTA**

#### **4.3.1. Desenvolvimento do TBDTA**

Na seção 2.3.1 foi visto que as medidas de pressão e temperatura durante experimentos isocóricos trazem informações importantes sobre os processos físico-químicos que ocorrem no sistema. A medida dessas variáveis intensivas são fundamentais para a compreensão das transições de fase que ocorrem em um experimento de síntese, decomposição ou mesmo estudos envolvendo uma substância pura. As medidas de temperatura podem ser obtidas através de vários métodos e sensores, entretanto as medidas de pressão demandam cuidados especiais, como visto na seção 2.2. Por exemplo, o sensor de pressão deve estar em equilíbrio térmico com a amostra para que o mesmo forneça medidas acuradas

(KOJIMA et al., 2005; PEGGS, 1980). Porém, as temperaturas atingidas em muitos tratamentos térmicos impedem o uso direto (in-situ) de vários sensores de pressão. Uma das soluções propostas para esse problema foi desenvolvida durante o doutorado do Prof. Dr. Alfredo Gonçalves Cunha (CUNHA, 1999; CUNHA et al., 2000), apresentada à comunidade científica em 1998 (SIN et al., 1998), onde foi desenvolvido um analisador para medir a pressão do gás in-situ na síntese de supercondutores cerâmicos de alta temperatura de transição da família  $(\text{Hg}_{1-x}, \text{Re}_x)\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+n}$ . Naquele momento, o analisador termobarométrico foi nomeado de TBA (*Thermobarometric Analyser*). Este analisador foi fundamental para encontrar rotas de síntese mais eficientes para os supercondutores estudados (BARROS, B. R. R. et al., 2004; CUNHA, 1999; CUNHA et al., 2000, 2001; SIN et al., 1998, 1999).

O forno tipo mufla utilizado nas análises termobarométricas do TBA era controlado independentemente dos sensores de pressão e temperatura. O controle de potência deste forno era realizado alterando-se o ângulo de disparo de um tiristor TRIAC, e esse tipo de controle às vezes causava ruídos elétricos indesejáveis no circuito eletrônico do sistema, o que podia interferir nas leituras dos sensores (de pressão e temperatura) devido a sua sensibilidade. Esse sistema possuía a incerteza na medida de pressão de cerca de  $\pm 0,1$  bar e a taxa de aquisição de dados era de 1 leitura por minuto.

O Analisador termobarométrico recebeu diversas melhorias nos últimos anos. Algumas dessas atualizações podem ser conferidas no trabalho desenvolvido no Mestrado de CEVOLANI (2017). Entretanto, naquele momento a técnica ainda estava em desenvolvimento e mesmo o aparelho sofreu algumas modificações durante o desenvolvimento desta pesquisa atual. Portanto, as seções que seguem descrevem em minúcias as características do novo equipamento. Durante o desenvolvimento desse trabalho, foram realizadas diversas melhorias no equipamento original, o TBA, que resultaram no aumento em 10 vezes na acurácia da medida de pressão e 120 vezes na velocidade de aquisição de dados (seção 4.3.6). Este novo aparelho, agora é denominado TBDA (*Thermobarometric Differential-Thermal Analyser*) devido a também adição do sistema de medidas diferenciais de temperatura da amostra em relação ao original (CUNHA et al., 2021).

O aparelho TBDTA desenvolvido realiza medidas de pressão in-situ e temperaturas absolutas e diferenciais em tratamentos térmicos em ampolas de quartzo seladas, de até 800 °C. O sistema também opera em temperaturas acima de 800 °C, até aproximadamente 1100 °C, porém, nesta faixa de temperatura o sensor de pressão não é perfeitamente linear, podendo sofrer deformações plásticas (CUNHA et al., 2021). Uma importante modificação realizada foi na forma como o TBDTA opera, um único software controla o forno e os sensores de pressão e temperaturas. O controle de potência do forno foi modificado para não gerar ruídos no circuito e assim não interferir nas leituras dos sensores. O TBDTA pode ser aplicado em processos de síntese, decomposição e em estudos termodinâmicos isocóricos de substâncias puras, conforme será discutido adiante.

A Tabela 4.2 apresenta uma comparação entre diversos sensores de pressão utilizados em aplicações similares às do TBDTA. Alguns sensores apresentados nesta tabela realizam medidas diretas de pressão (CHOI, I.-M.; WOO; KIM, 2011; LI et al., 2015; LIU, X. et al., 2016; LOURDIN et al., 1992), enquanto outros utilizam a variação da massa dos reagentes envolvidos para estimar a pressão atingida durante o experimento (ALYOSHIN; MIKHAILOVA; ANTIPOV, 1996; XUE, Y. Y. et al., 1997b). Os métodos para medir pressão também podem ser classificados como intrusivos ou não-intrusivos. Nos métodos não-intrusivos o sensor de pressão não fica dentro da ampola de reação ou em contato direto com a amostra, portanto não interfere na reação, o que pode ocorrer nos métodos intrusivos. É possível identificar três vantagens do TBDTA sobre os demais métodos apresentados nesta tabela: alta temperatura máxima de operação, medidas diretas de pressão e o fato de ser um método não-intrusivo (a medida de pressão é realizada sem nenhuma interferência com os reagentes dentro da ampola).

Tabela 4.2 – Comparação entre métodos de medidas de pressão e sensores de pressão utilizados para aplicações semelhantes ao TBDTA.

	Temperatura máxima (°C)	Pressão máxima (bar)	Medida direta	Método não-intrusivo
DSC termobarométrico (LOURDIN et al., 1992)	250	1200	sim	não
Técnica Estática de Medida de Peso - SWT (ALYOSHIN; MIKHAILOVA; ANTIPOV, 1996)	885	18.2	não	não
Quenching (XUE, Y. Y. et al., 1997b)	870	~ 6	não	sim
Sensores comerciais de pressão para alta temperatura A / B (CHOI, I.-M.; WOO; KIM, 2011)	300 / 400	350 / 7	sim	não
Silício em isolante – SOI (LI et al., 2015)	350	3	sim	não
Tubo de Bourdon com fibra ótica (LIU, X. et al., 2016)	150	256	sim	sim
TBDTA (CUNHA et al., 2021)	1100 <sup>a</sup>	32 <sup>b</sup>	sim	sim

<sup>a</sup> O sensor de pressão do TBDTA possui comportamento linear até 800 °C e não linear, porém aceitável até 1100 °C.

<sup>b</sup> É possível aumentar a pressão máxima suportada, como será abordado a seguir na seção 4.3.2. Em um trabalho realizado com a versão anterior deste aparelho (TBA) foram feitos experimentos até 50 bar (SIN et al., 1999).

#### 4.3.2. Características gerais do TBDTA

Na seção 2.2.1 foi visto que uma das técnicas mais utilizadas para experimentos de síntese ou decomposição de compostos, mediante tratamento térmico é a do encapsulamento em ampolas de quartzo seladas à vácuo (MCE). Técnicas como a SWT e muitos outros processos laboratoriais utilizam o vidro de quartzo devido às suas propriedades químicas e mecânicas. O quartzo possui a vantagem de possuir baixa reatividade química e um baixo coeficiente de dilatação linear (em torno de  $6 \times 10^{-7} \text{ m} \cdot \text{°C}^{-1}$ ). A baixa dilatação térmica deste material faz com que os experimentos que são realizados em ampolas possam ser considerados isocóricos. O TBDTA possui todas as peças estruturais e que exigem estabilidade química confeccionadas em quartzo devido as propriedades citadas.

O aparelho TBDTA é o principal componente do equipamento de análise termobarométrica. Este dispositivo é constituído de três sensores principais: o sensor de pressão in-situ (manômetro), o sensor de temperatura da amostra e o sensor de

temperatura diferencial (DTA). O sensor de temperatura diferencial foi adicionado pela primeira vez ao TBA original em 2002 (BARROS, B. R. R. et al., 2004)<sup>15</sup>.

A Figura 4.5 apresenta um diagrama da vista superior do TBDTA. O sensor de pressão, o principal sensor do aparelho, (Figura 4.5.d) é um manômetro do tipo Bourdon helicoidal feito em quartzo e é conectado diretamente à ampola que contém a amostra conforme Figura 4.5.b.

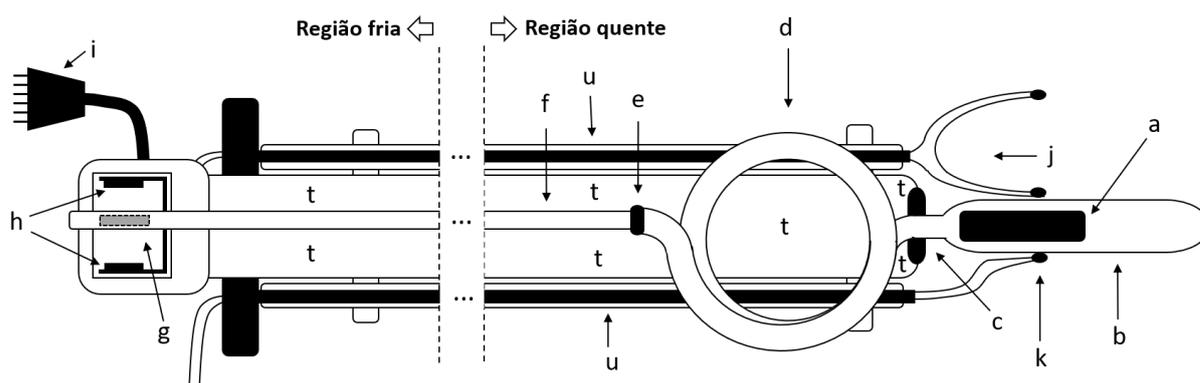


Figura 4.5 - Diagrama detalhado do TBDTA em uma vista superior. (a) Amostra; (b) ampola de reação; (c) região onde é fixado o sensor de pressão ao corpo do TBDTA; (d) espiral helicoidal; (e) extremidade fechada da espiral helicoidal; (f) ponteiro indicador; (g) ímã permanente; (h) sondas de efeito Hall; (i) conector do circuito das sondas Hall e do sensor de temperatura diferencial; (j) sensor de temperatura diferencial (DTA); (k) sensor de temperatura da amostra; (t) corpo do TBDTA; e (u) tubos guia de quartzo para proteção e posicionamento dos termopares.

O manômetro, ou espiral helicoidal, é fixado em um único ponto (Figura 4.5.c) em uma das extremidades do tubo que serve como corpo do TBDTA (Figura 4.5.t). A fixação em um único ponto garante que a deformação elástica do manômetro seja unicamente proporcionada pela variação da pressão in-situ. O tubo longo e fino da Figura 4.5.f também é feito de quartzo e serve como ponteiro indicador. Este ponteiro pode ter de 3 a 5 mm de diâmetro e é soldado à extremidade fechada da espiral helicoidal (Figura 4.5.e). O ponteiro de quartzo leva a informação da pressão in-situ para fora do forno. O sensor de temperatura da amostra é feito de um termopar do tipo K<sup>16</sup> (Cromel/Alumel) (Figura 4.5.k). A junção do termopar toca a ampola na região mais

<sup>15</sup> O Analisador Termobarométrico com o termômetro DTA foi apresentado pela primeira vez no Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada de 2002, em Caxambu, com o nome de Analisador Isocórico (BARROS, B. R. et al., 2002).

<sup>16</sup> O termopar do tipo K também é conhecido pelas ligas metálicas das quais são feitos seus filamentos: Cromel/Alumel. O Cromel (90% Ni, 10% Cr) é o termoelemento positivo e o Alumel (95% Ni, 2% Al, 2% Mn, 1% Si) é o termoelemento negativo. Este tipo de termopar é comumente aplicado à faixa de temperatura de -200 °C à 1200°C e sua sensibilidade, aproximadamente linear, é da ordem de 41 μV/°C. O intervalo da F.E.M. produzida é de -6,458 mV a 48,883 mV (SHTARGOT; MIRZA, 2011).

próxima o quanto possível da amostra. O sensor de temperatura diferencial (Figura 4.5.j) é feito também de um termopar tipo K, porém com duas junções para a configuração diferencial (Cromel/Alumel/Cromel). Uma das junções toca a ampola na região mais próxima quanto possível da amostra e outra é posicionada afastada da ampola (cerca de 50 mm).

O funcionamento do TBDTA, assim como o de um manômetro do tipo Bourdon, é baseado na deformação elástica do tubo usado como espira. Ou seja, uma variação da pressão interna na ampola da amostra (Figura 4.5.b) deforma elasticamente a espiral helicoidal (Figura 4.5.d), e o ponteiro indicador (Figura 4.5.f) se move lateralmente. O movimento da haste do ponteiro é detectado por duas sondas de efeito Hall<sup>17</sup> (Figura 4.5.h) devido ao ímã permanente de neodímio/boro (Figura 4.5.g), com dimensões 10 x 15 x 2 mm, preso à extremidade da haste do ponteiro. O sinal de tensão na saída do circuito da sonda Hall é enviado a um voltímetro de 6 ½ dígitos, conectado a um computador que possui um software que transforma esse sinal de tensão em valores de pressão. Esses valores de pressão dependem de uma calibração, que deve ser realizada antes de cada experimento (Seção 4.3.7).

O circuito das sondas Hall é construído de forma que a variação da posição do ímã forneça uma leitura linear de tensão, ao invés de quadrática como esperado para o uso de apenas uma sonda. As sondas utilizadas são do tipo A1302<sup>18</sup> e estão ligadas de forma diferencial, o comportamento linear desta leitura pode ser observado na seção dedicada à calibração (Seção 4.3.7). Para que a leitura das sondas não seja influenciada pela temperatura ambiente, elas são dispostas em contato térmico com um transistor BD135, para estabilização da temperatura. Assim, considerando o circuito e os medidores, a leitura de tensão (pressão) precisa de um tempo para estabilização inicial. Experimentos testes revelaram que a estabilização da leitura atinge um nível muito acurado após 32 minutos decorridos (Figura 4.6), normalmente utiliza-se o tempo de 1 hora.

---

<sup>17</sup> As sondas de efeito Hall geram uma diferença de potencial em seus terminais de saída quando imersas em um campo magnético e alimentadas por uma determinada corrente. A intensidade do sinal é proporcional ao campo magnético e a tensão varia com um valor máximo determinado pela tensão de alimentação (BRAGA, 2014).

<sup>18</sup> A primeira versão do aparelho, o TBA, utilizava as sondas Hall UGN3503 (CUNHA, 1999). Os capacitores de 68  $\mu\text{F}$  também foram substituídos por capacitores de 47  $\mu\text{F}$  para se adequar ao novo circuito.

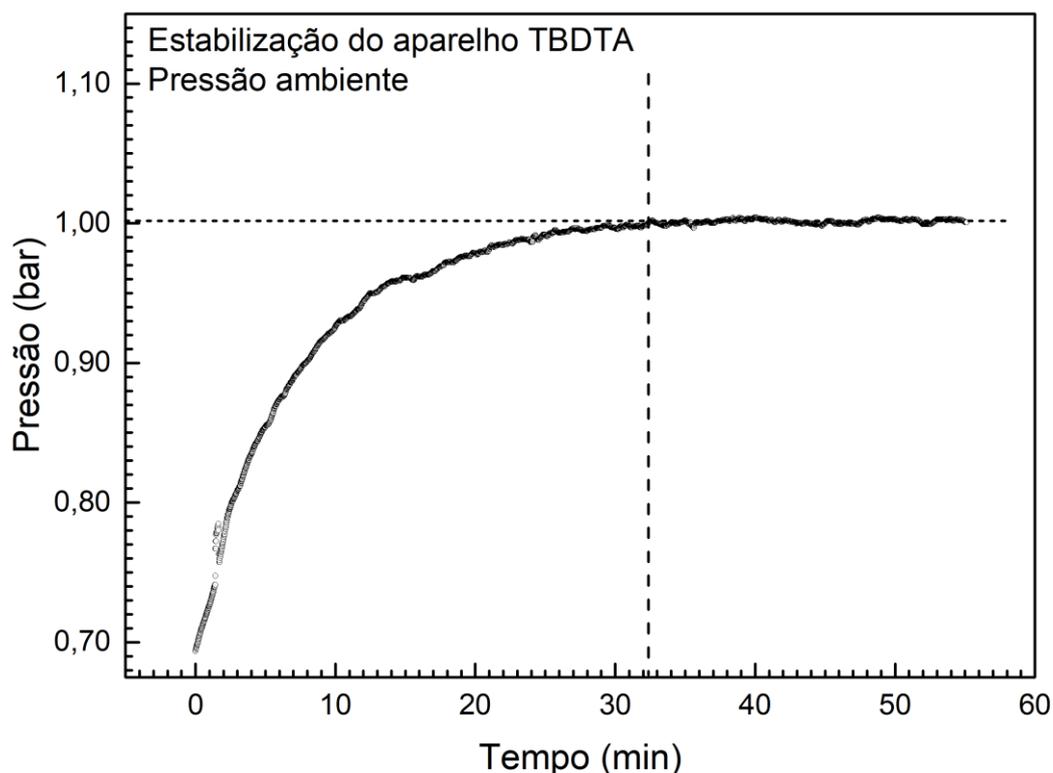


Figura 4.6 - Estabilização de leitura de pressão através das sondas de efeito Hall. A estabilização eletrônica neste experimento à pressão ambiente ocorre após 32 minutos decorridos.

A Figura 4.7 mostra, em vista lateral, como o TBSDTA é posicionado em relação ao forno mufla durante os tratamentos térmicos. A cor laranja foi utilizada esquematicamente para indicar a zona quente no interior do forno, onde a ampola com a amostra é submetida ao aquecimento. O corpo do TBSDTA (Figura 4.7.t) é feito de um tubo de quartzo longo e largo (25 ou 30 mm de diâmetro e 500 mm de comprimento). A estrutura de suporte do corpo do TBSDTA possui três pontos de apoio: um ponto dentro do forno (região quente), abaixo da região onde a espiral se conecta ao corpo (Figura 4.7.r); e outros dois pontos (Figura 4.7.s) fora do forno (região fria). A região vazia dentro do tubo do corpo TBSDTA (Figura 4.7.t) é preenchida com um isolamento de lã térmico (manta Kawool®) e folhas de alumínio, dispostas transversalmente para evitar a condução de calor por radiação e convecção dentro do tubo.

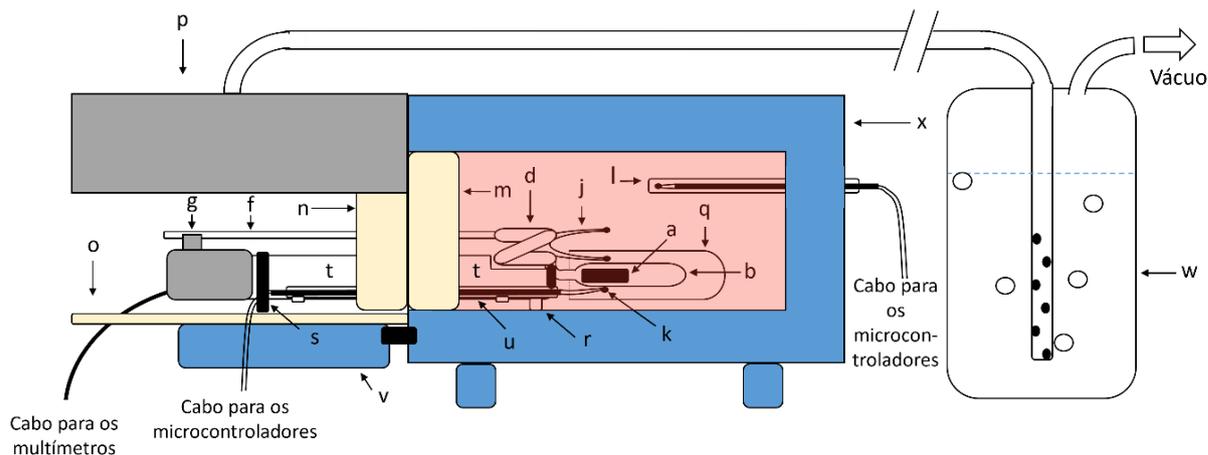


Figura 4.7 - Vista lateral do TBDTA instalado em um forno tipo mufla (x). A região destacada em laranja representa a zona quente dentro do forno onde a amostra é aquecida. (a) amostra; (b) ampola de quartzo; (d) espiral helicoidal de quartzo; (f) tubo longo e fino de quartzo que atua como ponteiro indicador; (g) ímã permanente; (j) sensor de temperatura diferencial; (k) sensor de temperatura da amostra; (l) termopar para controle de temperatura do forno; (m) tijolos refratários para fechamento da porta do forno; (n) cobertura de isolamento térmico (manta Kawool®); (o) placa de suporte de fibrocimento com amianto; (p) coletor de segurança para exaustão de gases; (q) tubo de quartzo auxiliar para fixação dos sensores de temperatura; (r) ponto de apoio na região quente; (s) pontos de apoio na região fria; (t) tubo de quartzo longo e largo que serve como corpo do TBDTA; e (u) tubos guia de quartzo para proteção dos termopares; (v) porta original do forno; e (w) filtro de gases.

Conforme é mostrado na Figura 4.7, a porta original do forno (Figura 4.7.v) deve permanecer aberta durante o experimento. Esta porta aberta suporta uma placa de material refratário (Figura 4.7.o) que é usada para nivelar a superfície externa com a parte interna do forno. Para fechar o forno, são utilizadas duas camadas de tijolos refratários (Figura 4.7.m e 8.2.n) e isolamento térmico. Isso deve ser feito com cuidado, pois os tijolos refratários não devem obstruir o movimento do ponteiro e não devem pressionar o corpo TBDTA (Figura 4.7.t). O forno é nivelado em uma bancada de madeira estável para evitar vibrações e/ou interferência magnética nas sondas Hall (Figura 4.7.h). O coletor para exaustão de gases (Figura 4.7.p) é ligado ao filtro de gases (Figura 4.7.w). Este filtro é composto por um tubo com orifícios, mergulhado em água, com elemento filtrante de nylon. O filtro por sua vez é conectado a uma bomba de vácuo que deve ficar ligada durante todo o experimento por questões de segurança.

#### 4.3.3. O Sensor de pressão helicoidal - características e confecção

O sensor de pressão helicoidal é o principal elemento do TBDTA, e o seu funcionamento é baseado no manômetro do tipo Bourdon. Porém ao invés de ser

confeccionado em metal, com as desvantagens abordadas na seção 2.2.2, o sensor de pressão do TBSDTA é construído em quartzo. O quartzo se apresenta como um material melhor para a construção do sensor de pressão do TBSDTA, porque possui baixa reatividade química (OISHI; KIMURA, 1969); possui alta temperatura de fusão (aproximadamente 1500 °C) (OISHI; KIMURA, 1969); apresenta um baixo coeficiente de expansão térmica<sup>19</sup> além de muito linear até 800 °C, e apresenta baixa condutividade térmica<sup>20</sup> (SERGEEV; SHASHKOV; UMANSKII, 1983).

A espiral helicoidal é feita de um tubo de quartzo com diâmetro interno de 8 ou 10 mm e espessura de parede de 1,0 mm. O tubo de quartzo precisa ser achatado e curvado utilizando a técnica *glassblowing* para formar a espiral helicoidal. Esta moldagem é feita manualmente e normalmente dura horas. Os procedimentos de moldagem através de *glassblowing*, as soldas e as conexões em quartzo são realizadas com o auxílio de um maçarico de oxigênio-acetileno, demandando habilidade do operador.

O diâmetro externo da espiral (40 a 60 mm) e o número de voltas (1,5 a 3,5) são definidos de acordo com o deslocamento máximo desejado do ponteiro. A pressão máxima que o TBSDTA indica está inversamente relacionada ao deslocamento máximo do ponteiro. O deslocamento máximo do ponteiro está diretamente relacionado ao diâmetro da espiral e ao número de voltas. Assim, usando-se um pequeno número de voltas e um pequeno diâmetro da espiral helicoidal, é possível obter um TBSDTA que mede grandes valores de pressão. Por outro lado, para obter maior sensibilidade nas medidas de pressão, é necessário aumentar o número de voltas e o diâmetro da espiral helicoidal, mas a pressão máxima que o TBSDTA indicará não será tão alta neste caso. A ponta superior da espiral helicoidal (Figura 4.5.e) deve ser fechada e então conectada ao ponteiro indicador (Figura 4.5.f). A outra extremidade da espiral helicoidal deve ter um pequeno comprimento livre de aproximadamente 20 mm, além da pequena região de fixação do manômetro helicoidal com o corpo TBSDTA (Figura 4.5.c). A extremidade deste comprimento livre será usada para fazer uma conexão apropriada com a ampola de reação.

---

<sup>19</sup> O coeficiente de expansão térmica do quartzo está em torno de  $0,6 \times 10^{-6} \text{ m}^{\circ}\text{C}^{-1}$  enquanto o do cobre é  $1,8 \times 10^{-5} \text{ m}^{\circ}\text{C}^{-1}$ .

<sup>20</sup> A condutividade térmica do vidro de quartzo é de  $1.4 \text{ W/m }^{\circ}\text{C}$  à 20 °C.

A espiral helicoidal e a ampola devem resistir à pressão máxima do experimento. Portanto, o analisador deve ser dimensionado de forma que o deslocamento máximo do ímã, na extremidade do ponteiro (Figura 4.5.g), na pressão máxima, não ultrapasse o limite espacial entre as duas sondas Hall (Figura 4.5.h). A Figura 4.8 mostra dois TBDTA feitos para diferentes pressões máximas. O TBDTA que suporta 32 bar (18 bar) possui uma espiral com 40 mm (50 mm) de diâmetro externo, e foi construído com um tubo de quartzo com diâmetro interno de 8 mm (10 mm). O número de voltas da espiral helicoidal de ambos os sensores de pressão é  $1\frac{1}{2}$ .



Figura 4.8 - Diferentes aparelhos TBDTA: (a) pressão máxima de 32 bar; (b) pressão máxima de 18 bar.

#### 4.3.4. Inserção da amostra no TBDTA

Parte do aparelho TBDTA é construída durante a própria inserção da amostra na ampola. Ou seja, a ampola de reação sempre é confeccionada novamente a cada experimento. A ampola, que também é construída a partir de um tubo de quartzo de 8 ou 10 mm, é soldada à extremidade do pequeno comprimento livre resultante da confecção da espiral helicoidal, próximo a ponto indicado na Figura 4.5.c. O diâmetro do tubo que a ampola é feita pode ser igual ao do tubo da espiral para facilitar a conexão, e o comprimento pode ser maior que 150 mm para facilitar o manuseio durante o processo de vácuo para o estreitamento e fechamento (selamento) do tubo. Eventualmente, outras dimensões podem ser usadas, especialmente se for necessário um fator de preenchimento maior (seção 4.3.8).

A amostra (reagentes) deve ser inserida no tubo do qual a ampola é feita e colocada próximo à junção ampola-espiral. A princípio, a ampola pode ser selada a vácuo ou em uma determinada atmosfera de gás específico. Este trabalho trata especificamente de ampolas seladas a vácuo. Uma vantagem desse caso é que o comportamento da pressão in-situ se deve apenas aos gases gerados na reação. O tubo (que contém a amostra e formará a ampola) deve ser estreitado (*necked*) a uma distância de 60 a 80 mm da região da junção ampola-espiral. Esta distância de 60 a 80 mm é necessária para evitar o aquecimento indesejável dos reagentes da amostra. Com isso a ampola de reação terá o comprimento padrão de  $l = 65(2) \text{ mm}^{21}$ . Considerando os comprimentos da ampola, do sensor de pressão e da conexão entre estes obtemos um volume médio de aproximadamente  $3,3(3) \times 10^{-6} \text{ m}^3$ , para o caso de a confecção ser realizada com tubos de quartzo de 8 mm, e  $5,1(4) \times 10^{-6} \text{ m}^3$ , para o caso de 10 mm. Entretanto, esses valores podem ser variados de acordo com a necessidade do experimento.

O estreitamento do tubo deve ser o máximo possível, sem obstruir a passagem por onde será feito o bombeamento (vácuo). A bomba de vácuo deve ser conectada por mangueiras com a parte aberta do tubo. O tempo de vácuo depende do material da amostra. Por exemplo, materiais voláteis devem ter um tempo de vácuo mais curto do que materiais não voláteis. Com a bomba de vácuo ligada, a selagem do tubo é feita aquecendo-se a pequena região estreitada com uma pequena chama do maçarico de oxigênio-acetileno. Durante o selamento, resfria-se a ampola na região da amostra para que não ocorra acidentalmente o processo de evaporação dos reagentes ou reações químicas indesejáveis.

Após o fechamento da ampola com a amostra (reagentes) em seu interior, o TBDTA é instalado no forno seguindo o diagrama mostrado na Figura 4.7. Os sensores de pressão e temperatura, e todos os dispositivos eletrônicos e controles devem estar ligados, em um intervalo de tempo de aproximadamente 1 h. Deve-se aguardar este tempo para que as leituras dos sensores se estabilizem, antes de iniciar os tratamentos térmicos. No intervalo de tempo de estabilização, e até o final dos tratamentos térmicos, a sala do forno fica fechada e isolada.

---

<sup>21</sup> O espaço interno do forno e o posicionamento do aparelho limitam o comprimento das ampolas a aproximadamente 100 mm.

#### 4.3.5. Medidas de temperatura da amostra e temperatura diferencial

O sensor de temperatura absoluta da amostra é feito de um termopar tipo “K” (Figura 4.5.k). Este termopar é introduzido em um tubo de quartzo para que seja sustentado e isolado até a região próxima da ampola de reação (Figura 4.5.u). Este termopar é conectado a uma placa módulo sensor de temperatura MAX31856, que é conectada a um microcontrolador (seção 4.3.6). O módulo MAX31856 possui uma compensação eletrônica interna de junta fria. Embora as leituras de temperatura apresentem resolução de 0,1 °C, a incerteza das medidas foi considerada maior. Segundo o fabricante, ao utilizar o módulo MAX31856 em um ambiente de temperatura entre - 20 °C e 85 °C, a incerteza nas medições da temperatura devido à junta fria é de  $\pm 0,7$  °C. Levando em consideração este valor de  $\pm 0,7$  °C e outras características eletrônicas da placa do módulo e do microcontrolador, aqui é assumido que as leituras de temperatura da amostra no TBDTA têm uma incerteza de  $\pm 1$  °C.

O sensor de temperatura diferencial (DTA) é confeccionado a partir de um termopar tipo K (Figura 4.5.j), na configuração Chromel/Alumel/Chromel, e também é apoiado por um tubo de quartzo (Figura 4.5.u) possibilitando que uma das junções do termopar toque a ampola de reação na região perto da amostra, a outra junção fica distante da amostra submetida a temperatura do forno. Este termopar possui um baixo sinal de tensão e necessita de uma boa resolução do multímetro ao qual ele é conectado. Por isso o sensor DTA é conectado a um voltímetro de 6 ½ dígitos e então a um computador (seção 4.3.6). A incerteza na medida de temperatura diferencial é de cerca de  $\pm 0,02$  °C devido ao procedimento utilizado. Conforme explicado na seção 2.1, esta configuração de sensor de temperatura é muito útil na identificação de transições de fase (SKOOG; HOLLER; NIEMAN, 2002). A precisão na observação das transições de fase é maior quanto maior for a massa da amostra, porém isso implica que amostras com pouca massa podem proporcionar um sinal de tensão baixo o suficiente para que não seja corretamente medido pelo multímetro.

#### 4.3.6. Aquisição de dados, controle do forno e processamento

Os voltímetros de 6 ½ dígitos utilizados para as leituras do sensor de pressão e do DTA são da marca Agilent, modelo 34401A. Ambos estão conectados a um computador desktop (Core 2 duo com 2 GB de RAM e 256 GB de HD) via portas RS232, através de duas Placas PCI. O sensor de temperatura da amostra e o termopar para o controle de temperatura do forno são conectados a um microcontrolador do tipo ATmega328 com placas *shields* apropriadas, que é conectado ao computador também por meio de uma porta RS232, conforme pode ser visualizado no diagrama de ligações da Figura 4.9. Portanto, o computador lê simultaneamente as medidas de pressão, temperatura da amostra, temperatura diferencial e controla o aquecimento e resfriamento do forno (através do microcontrolador ATmega328). As leituras são realizadas enquanto não há aplicação de potência no forno. Os equipamentos eletrônicos (o computador, o microcontrolador e os voltímetros de 6 ½ dígitos) estão dispostos em um rack em um ambiente externo à sala do forno, para que o operador não interfira no ambiente ao redor do experimento (Figura 4.10.a).

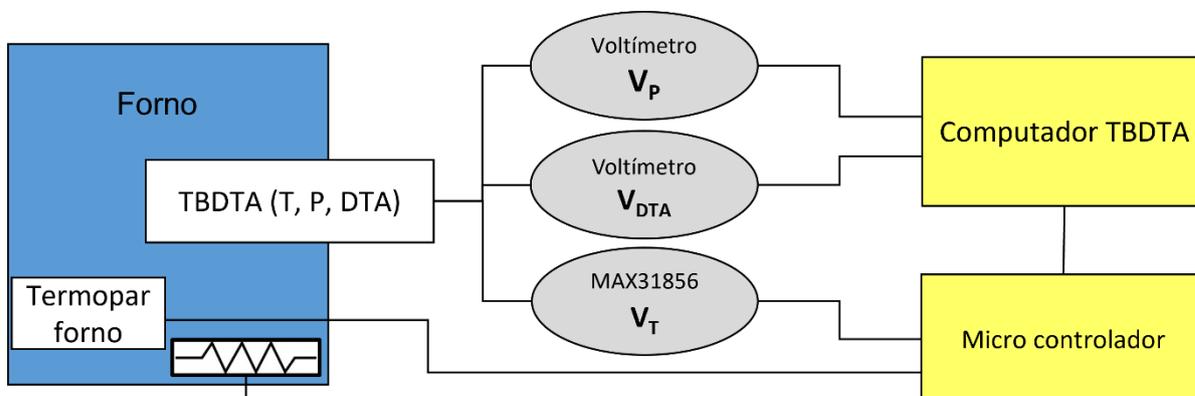


Figura 4.9 - Diagrama das ligações entre os aparelhos envolvidos na Análise Termobarométrica. O TBDTA parcialmente introduzido no forno envia os sinais de tensão aos voltímetros de 6 ½ dígitos e ao módulo MAX31856 destinados às medidas de pressão ( $V_P$ ), DTA ( $V_{DTA}$ ) e temperatura absoluta ( $V_T$ ), respectivamente. O Módulo de temperatura absoluta é ligado ao microcontrolador e este por sua vez é ligado ao computador, juntamente com os multímetros. O computador também realiza o controle do forno com auxílio do microcontrolador.

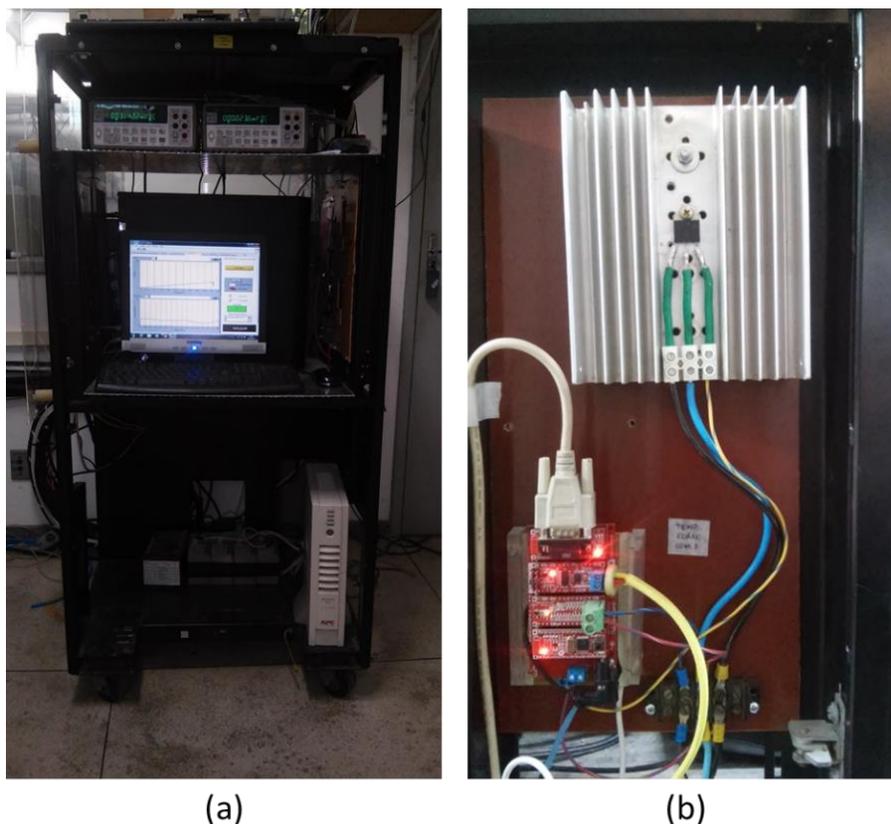


Figura 4.10 - (a) Rack dedicado a análise termobarométrica que contém os aparelhos eletrônicos. (b) Placa do microcontrolador utilizado (abaixo), com o TRIAC de controle do forno em um dissipador de calor de alumínio (acima), ambos instalados na lateral esquerda do rack, sob uma proteção de acrílico.

O fornecimento da potência elétrica ao forno (para o tratamento térmico programado) é feito através do microcontrolador ATmega328 (Figura 4.10.b). Isso é feito por meio do processo de detecção de passagem por zero (*zero crossing detection* - ZCD) da corrente em um tiristor Triac (BTA 26-600), empregando 120 níveis de potência. Este método evita distúrbios elétricos no circuito eletrônico, como os que estavam presentes na versão anterior do analisador (CUNHA et al., 2000).

Foi desenvolvido um software para leitura dos sinais de tensão dos sensores, controle dos tratamentos térmicos e registro das medições<sup>22</sup>. É possível programar os tratamentos térmicos com até 5 rampas de aquecimento ou resfriamento, com taxas de 1 °C/min a 10 °C/min, e até 4 TTT (patamares). O software possui uma interface dinâmica com diferentes telas para programar o tratamento térmico (Figura 4.11) e acompanhar as medidas em tempo real na forma de gráficos, como os de pressão e

<sup>22</sup> O programa de controle do forno foi desenvolvido no próprio laboratório LPT-LMC, através do Eng. Carlos Willian Cremasco, e segue o padrão PID (Proporcional, Integral e Derivativo).

DTA em função da temperatura da amostra exibidos na Figura 4.12. Também é possível acompanhar a temperatura da amostra e do forno em relação à temperatura esperada de acordo com a programação do tratamento térmico, além de realizar leituras de experimentos gravados.

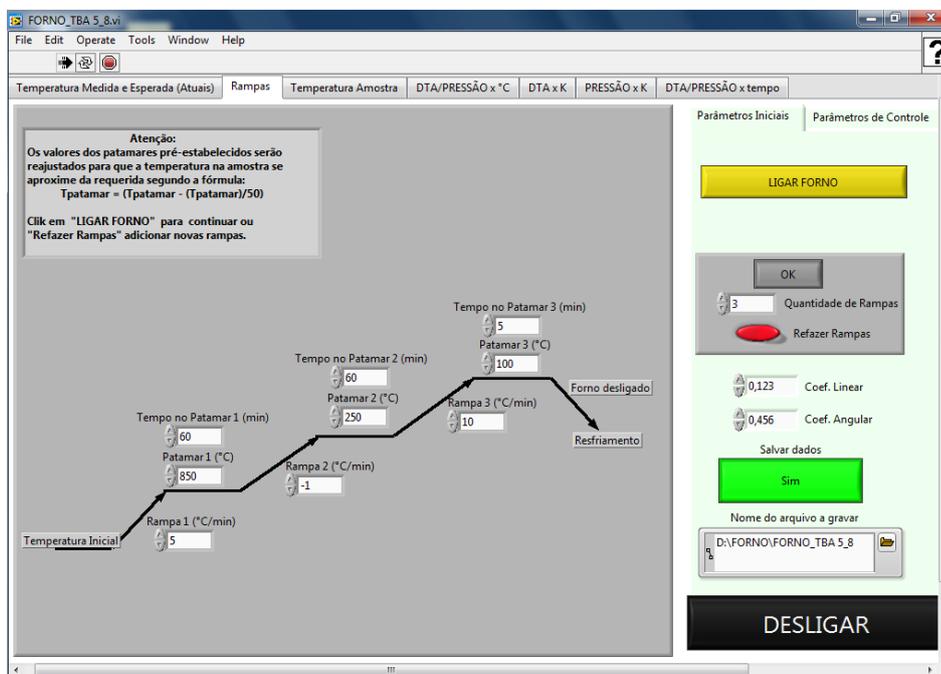


Figura 4.11 - Tela de programação do tratamento térmico do software do TBDTA. É possível programar até 5 rampas de aquecimento/resfriamento com 4 TTT diferentes.

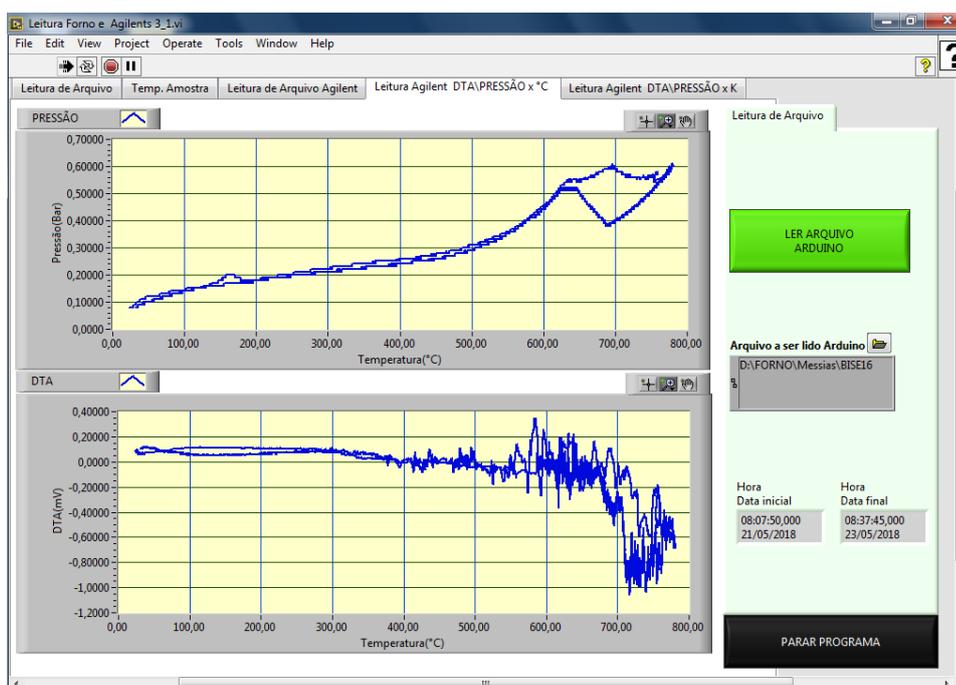


Figura 4.12 - Tela com os gráficos de pressão e DTA em função da temperatura da amostra na tela de leitura de arquivos do software do TBDTA. O experimento nesta imagem é referente a síntese do  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ .

O programa de leitura dos sensores suaviza pequenas flutuações nas leituras de DTA, temperatura da amostra, temperatura do forno e pressão. O programa coleta 2 leituras por segundo (para cada parâmetro medido) e os valores registrados são a média das últimas 12 leituras. Ao final do experimento, o programa fornece um arquivo em formato “.dat” com uma planilha contendo os dados de tempo (min), pressão (bar), temperatura da amostra (°C), temperatura diferencial (°C), temperatura do forno (°C), status do forno elétrico (ligado ou desligado), e potência elétrica aplicada (W), além das medidas originais de tensão (pressão, temperatura absoluta e DTA) sem transformações. Embora o hardware possa atingir uma maior velocidade na aquisição de dados, o uso de 2 leituras por segundo está relacionado principalmente ao controle de potência do forno, que foi otimizado para esta taxa. A inércia térmica do forno tipo mufla contribuiu para esse procedimento.

Um segundo microcontrolador ATmega328 poderia ser usado para obter uma taxa de leitura mais alta para o TBDTA. Porém, no caso deste trabalho, a utilização de uma taxa de leitura maior não é, a princípio, necessária pois a dinâmica dos processos de tratamento térmico utilizados é de apenas alguns °C/min. Além disso, como os experimentos usando o TBDTA podem durar várias horas ou dias (incluindo o tempo de aquecimento e resfriamento), este fato implica em arquivos muito grandes, o que pode dificultar o processamento dos dados. No caso deste trabalho, utilizando uma taxa de aquisição de 2 leituras por segundo, os experimentos geraram arquivos de dados com tamanhos da ordem de dezenas a centenas de megabytes, muitos deles com mais de 100 mil pontos (leituras). Esses arquivos são grandes, porém foi possível realizar de forma satisfatória o processamento dos dados durante o experimento. O processamento dos dados para a construção dos gráficos após o experimento foi feito em outro computador (i7 8ª geração com 8 GB de RAM e 1 TB de HD), que funcionou no limite do processamento da memória para a realização do trabalho.

O sinal de tensão do DTA é mais sensível às oscilações eletrônicas do sistema, principalmente para amostras de baixo valor de massa. Então, ocasionalmente é necessário aplicar um tratamento de suavização aos dados de DTA. O número de pontos por janela dessa suavização deve ser o mais baixo possível. Esse procedimento deve ser realizado de forma a não eliminar pequenas mudanças reais nos valores de temperatura diferencial em função do tempo ou da temperatura da amostra. As curvas de  $dP/dT$  podem também necessitar desse procedimento de

suavização dependendo da massa da amostra e do próprio comportamento da pressão em função da temperatura.

#### **4.3.7. Calibração do TBDTA**

É fundamental que o TBDTA seja calibrado antes de cada experimento, pois a temperatura do tratamento térmico, especialmente em experimentos realizados com temperaturas acima de 800°C, pode proporcionar pequenas deformações que influenciarão na acurácia do aparelho. Mas além disso, é o procedimento de calibração que transforma efetivamente os sinais de tensão gerados pelas sondas de efeito Hall em medidas de pressão. O procedimento de calibração é realizado com o auxílio de um manômetro analógico (Bringer, modelo Z7002EO) com fundo de escala de 10,000 bar e precisão de 5 mbar, e um voltímetro de 6 ½ dígitos (Agilent, modelo 34401A) com fundo de escala de 200,0000 mV e precisão de 0,5  $\mu$ V.

A calibração é feita com o TBDTA dentro de um recipiente de segurança, em uma bancada estável construída para este fim, como exibido na Figura 4.13. O recipiente de segurança é feito com tijolos retangulares e coberto com uma tampa acrílica transparente de 15 mm de espessura. O TBDTA, sem a ampola, é conectado a uma linha de ar comprimido usando uma mangueira de silicone e a pressão é controlada com uma válvula agulha. O manômetro analógico é inserido entre o TBDTA e a válvula. O sistema possui uma válvula de purga entre o TBDTA e a válvula agulha para reduzir a pressão interna no TBDTA após o processo de calibração.

O TBDTA depois de ligado deve ficar em repouso por uma hora, para estabilizar a temperatura das Sondas Hall e consecutivamente as leituras de tensão. Durante o procedimento, o TBDTA é submetido a diferentes níveis de pressão. Abre-se cuidadosamente a válvula agulha até uma determinada pressão e em seguida a válvula é fechada. Toma-se então, sucessivamente, os valores de pressão e de tensão para cada nível aplicado.

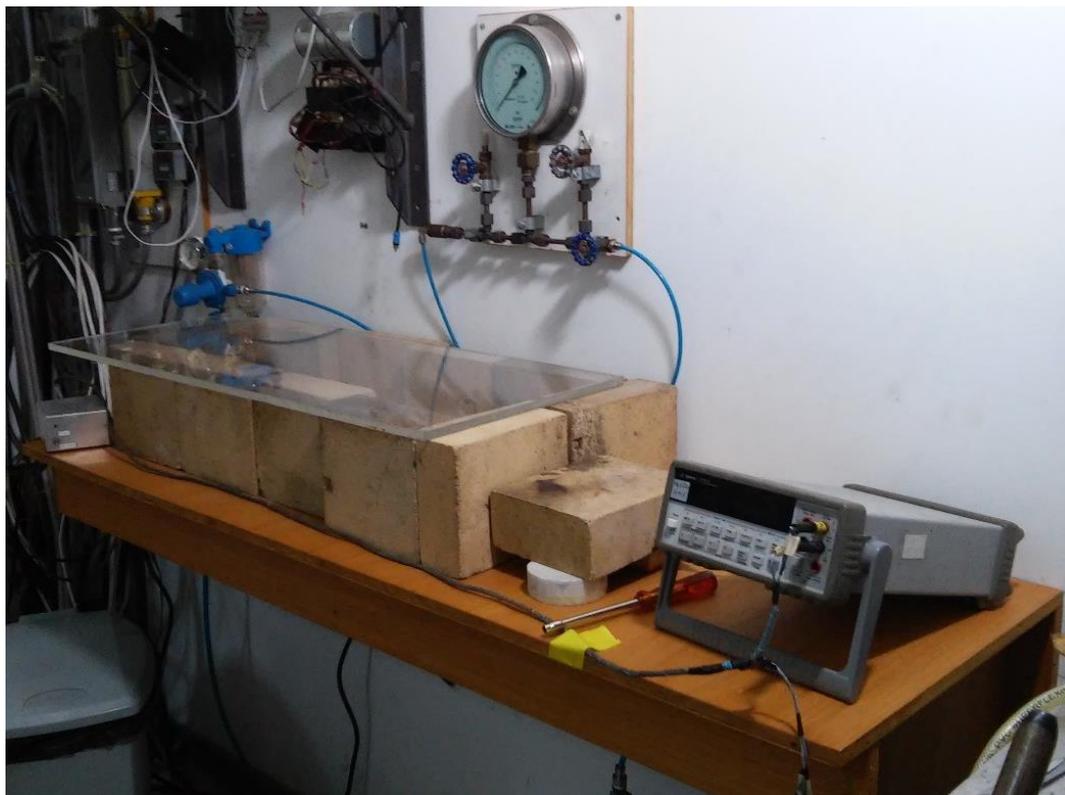


Figura 4.13 - Bancada de calibração do TBDDTA com o recipiente de segurança (centro) e o conjunto de válvulas com o manômetro de precisão (acima). A placa de acrílico e os tijolos são utilizados para a segurança do operador. O voltímetro de 6 ½ dígitos (Direita) é o mesmo modelo utilizado nos experimentos.

Os valores de pressão em função da tensão fornecem uma reta, como pode ser observado na Figura 4.14. Este comportamento aparece devido, principalmente, a dois fatores: A dilatação térmica do quartzo além de baixa é muito linear-elástica e a configuração diferencial do circuito das sondas Hall fornece um comportamento linear por toda a extensão do deslocamento do ímã. Os coeficientes linear e angular dessa reta obtida com a calibração são utilizados como dados iniciais no programa de leitura. A partir das incertezas desses coeficientes e da precisão dos medidores, a incerteza estimada nas medidas de pressão do TBDDTA é da ordem de 0,01 bar.

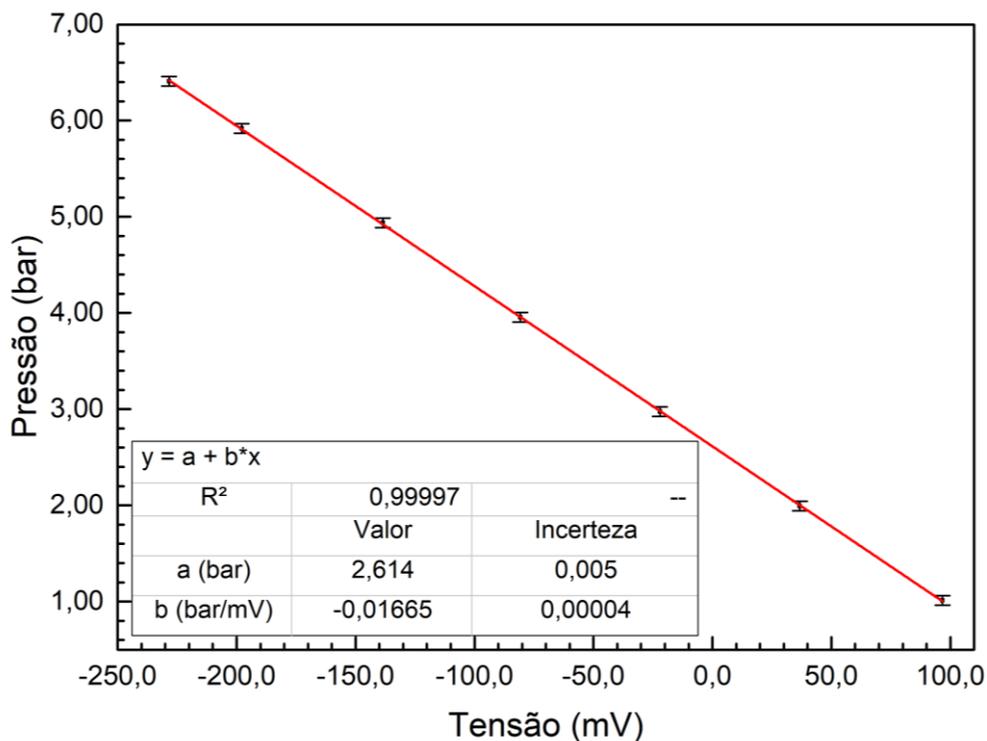


Figura 4.14 - Exemplo de Calibração do aparelho TBDTA. O ajuste linear realizado nesta calibração forneceu um coeficiente de determinação  $R^2 = 0,99997$ .

#### 4.3.8. O fator de preenchimento e análise termobarométrica

O fator de preenchimento ( $ff$ ) é um parâmetro muito relevante durante a síntese de amostras. Ele é definido como a razão entre massa da amostra e o volume total disponível para a reação. Entretanto o volume total disponível para a reação no TBDTA não é dado apenas pelo volume da ampola de reação, pois o elemento sensor de pressão, a espiral helicoidal, também faz parte deste conjunto, conforme pode ser observado na Figura 4.15.

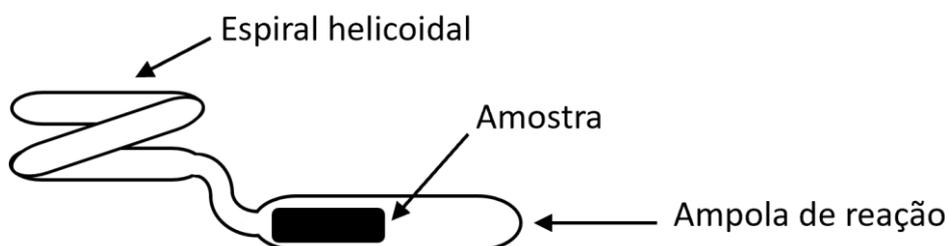


Figura 4.15 - O volume total disponível é composto pelo volume da ampola de reação, da espiral helicoidal e do tubo de conexão entre esses dois componentes.

O parâmetro  $ff$  influencia na cinética de reação do composto durante o experimento. No caso de uma evaporação de substância pura, influencia na pressão máxima do experimento (que não deve superar a pressão máxima suportada pelo aparelho). Para alguns experimentos de síntese é necessário utilizar um  $ff$  mínimo para se obter a reação desejada (SIN et al., 1998). Às vezes, a massa de alguns reagentes pode ser maior do que a estipulada na estequiometria da reação, porque parte de algum gás formado pode ficar fora da amostra, mantendo a pressão de equilíbrio do composto que está sendo formado (CUNHA et al., 2021; ORLANDO et al., 2000; SIN et al., 1998). Será visto na seção de resultados que experimentos de síntese geralmente podem utilizar um  $ff$  muito maior que experimentos de evaporação sem risco de ruptura da ampola. Isso acontece com a síntese do  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  e a evaporação do Se, sendo que nos dois casos o mesmo elemento atinge a fase gasosa (seção 5.2.1).

#### **4.3.9. Exemplo de análise Termobarométrica e determinação dos parâmetros termodinâmicos**

Como exemplo de uma análise termobarométrica, será mostrado um breve resultado para evaporação de uma substância pura: a água (CUNHA et al., 2021). A Figura 4.16 mostra a pressão (curva em preto) dentro da ampola do TBDTA, com 60(3) mg de água pura, em função da temperatura, na faixa de 200 °C a 300 °C. A parte omitida compreendida entre a temperatura ambiente até 200 °C possui um comportamento bem específico, e uma análise mais detalhada pode ser encontrada no APÊNDICE A. A parte curva do gráfico (até aproximadamente 230 °C e 13,0 bar) indica um aumento exponencial da pressão quando há a vaporização progressiva da água líquida. Neste trecho observa-se o equilíbrio entre a fase líquida e a fase gasosa. Acima de 230 °C, o comportamento da pressão em função da temperatura mostra uma linha reta, cuja parte tracejada passa pelo ponto [-273 °C; 0,00 bar], indicando assim, um comportamento muito semelhante ao de um gás ideal ( $PV = nRT$ ). Ou seja, a partir de aproximadamente 230 °C e 13,0 bar, a amostra está completamente em fase gasosa. O fato desse comportamento ser comparável ao dos gases ideais justifica a utilização dessa equação no tratamento dos dados. De fato, esse comportamento é observado em muitos gases na faixa de pressão de trabalho do TBDTA (ATKINS; DE PAULA, 2010; CEVOLANI, 2017; NAVE, 2012). É importante ressaltar que os valores de temperatura e pressão onde ocorre a transição dependem do fator de preenchimento

utilizado. A figura também mostra a derivada de primeira ordem da pressão in situ em relação à temperatura ( $dP/dT$ ) (curva em vermelho). A região de transição de uma fase líquido-gasosa para uma fase gasosa pode ser observada pela grande variação de  $dP/dT$  próxima a 230 °C.

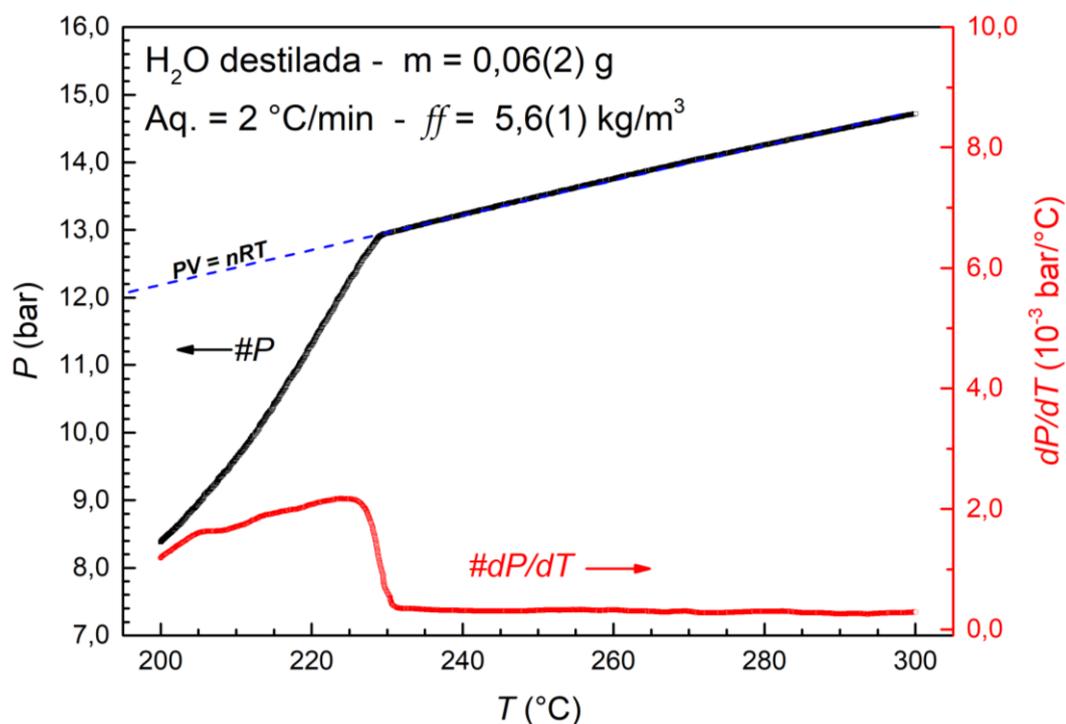


Figura 4.16 – Comportamento da pressão ( $P$ ) em função da temperatura ( $T$ ) (curva em preto) usando o TBSDTA para uma vaporização isocórica de 60(3) mg de água destilada, com  $ff = 5,6(6)$  kg/m<sup>3</sup>, para uma taxa de aquecimento de  $2$  °C/min. Os valores de  $(dP/dT)$  em função da temperatura (curva vermelha) destacam a transição entre a fase líquida e a gasosa.

Uma vez que os experimentos realizados no TBSDTA são aproximadamente isocóricos, é possível determinar alguns parâmetros termodinâmicos a partir de equações como a de Clausius-Clapeyron (2.16) ou a equação de Van't Hoff (eq. (2.29)), descritas na seção 2.3.3. A primeira é comumente utilizada para obter a entalpia de uma reação enquanto a segunda, além da entalpia, também fornece a entropia da reação, ambas utilizando apenas os parâmetros mensuráveis de pressão ( $P$ ) e temperatura ( $T$ ). Para tal demonstração será utilizada apenas a determinação da entalpia de reação. Assim, utiliza-se a equação de Clausius-Clapeyron modificada para a forma integral (eq. (2.16)).

$$\frac{d(\ln p)}{dT} = \frac{\Delta_{tr}H}{RT^2}$$

$$\ln \frac{P}{P_0} = \frac{-\Delta H}{R} \left( \frac{1}{T} \right) - \frac{-\Delta H}{R} \left( \frac{1}{T_0} \right) = \frac{-\Delta H}{R} \left( \frac{1}{T} \right) + C \quad (4.1)$$

Onde  $\Delta H$  é a variação da entalpia da reação, (ATKINS; DE PAULA, 2010),  $R$  é a constante dos gases ideais ( $R = 8,314462 \text{ J/K.mol}$ ),  $P_0$  e  $T_0$  são a pressão e temperatura fixas em um estado "0" (neste caso o estado padrão), e  $C$  é uma constante de integração (que na equação de Van't Hoff aparece como o termo  $\Delta S/R$ ). Nesta demonstração, foi tomado o estado padrão onde  $P_0 = P^\circ = 1,00 \text{ bar} = 1,00 \times 10^5 \text{ Pa}$ .  $T_0$  é a temperatura correspondente à pressão igual a 1,00 bar. A vantagem dessa escolha é que o valor  $P$  na unidade "bar" tem o mesmo valor numérico que a pressão relativa ( $P/P_0$ ), além de ser possível comparar com dados presentes na literatura que geralmente usam esta pressão como padrão. Fazendo-se um gráfico de  $\ln (P/P_0)$  em função de  $(1/T)$  em torno de uma determinada temperatura, é possível obter através do coeficiente angular ( $b$ ) da equação da reta a variação da entalpia de reação ( $\Delta H = -R.b$ ), em torno de uma determinada temperatura, neste exemplo,  $220 \text{ }^\circ\text{C}$ .

A partir dos dados de temperatura e pressão mostrados na figura anterior, elabora-se o gráfico exibido na Figura 4.17. O ajuste linear para os pontos mostra que o coeficiente de determinação é de  $R^2 = 0,9997$ . A entalpia de vaporização da água a  $220 \text{ }^\circ\text{C}$  pode ser determinada usando o coeficiente angular do ajuste ( $b = -3,97(6) \times 10^3 \text{ K}$ ), onde encontramos o valor de  $33,0(5) \text{ kJ/mol}$ , o que é compatível com o valor de  $33,42 \text{ kJ/mol}$  relatado na literatura (LIDE, 2005).

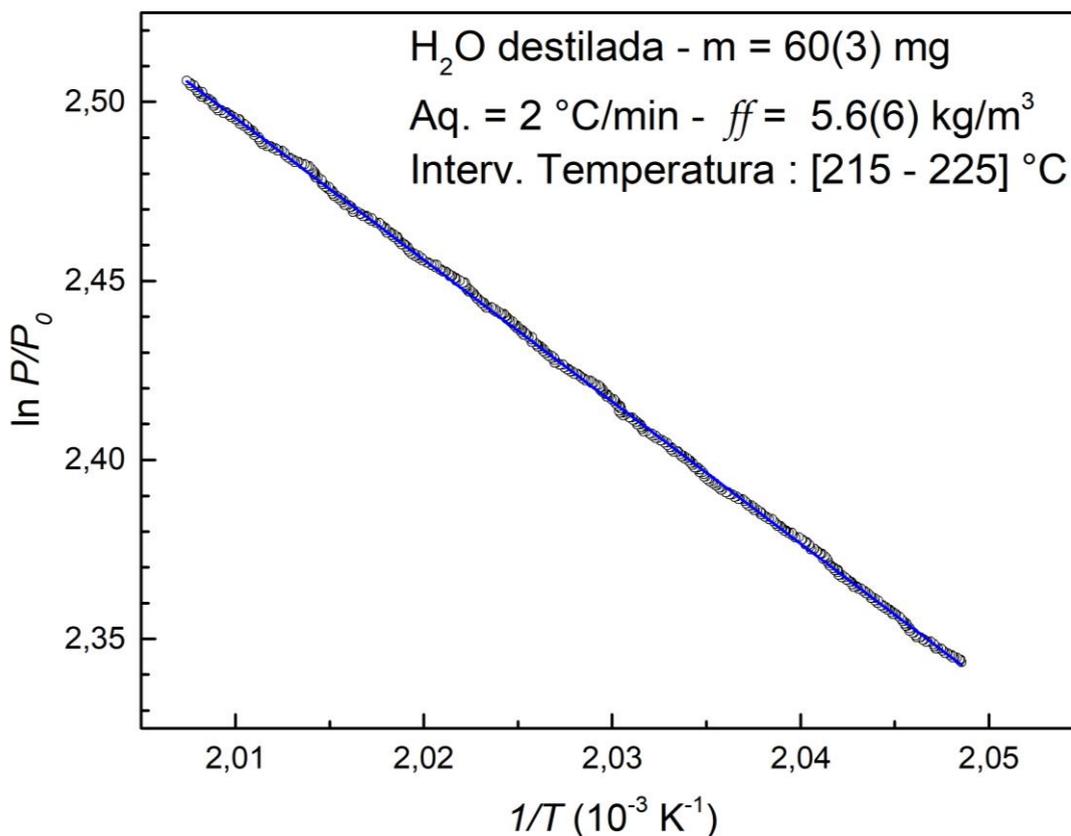


Figura 4.17 - Gráfico de  $\ln P/P_0$  versus  $1/T$  para uma vaporização isocórica de 60(3) mg de água destilada com  $ff = 5,6(6)$  kg/m<sup>3</sup>, no intervalo de temperatura de 215 °C a 225 °C. A taxa de aquecimento aplicada foi de 2 °C/min.

Este exemplo foi escolhido devido a simplicidade do procedimento. Entretanto a baixa massa da amostra não mostra variações significantes em DTA. Esse comportamento é esperado devido as características do aparelho, como discutido na seção 4.3.5. Contudo, a análise da temperatura diferencial em uma análise termobarométrica fornece, qualitativamente, informações importantes sobre as transições de fase, especialmente onde não é possível identificá-las apenas com a variação da pressão. Esse aspecto será explorado no capítulo seguinte.

#### 4.4. Cuidados e procedimentos experimentais

Alguns procedimentos devem ser adotados para executar os experimentos com TBDA, para que sejam seguros e forneçam resultados acurados. No capítulo anterior, foram abordadas algumas características do aparelho que justificam esses procedimentos. O principal deles é relativo à própria confecção do sensor de pressão

que deve ser dedicado a um determinado experimento de forma que a reação não faça a pressão exceder o limite máximo suportado pelo aparelho, ou seja, o sensor é dimensionado para que sua oscilação não ultrapasse o limite de leitura imposto pela localização das sondas Hall. Além disso, cada sensor de pressão confeccionado só poderá ser aplicado a um determinado conjunto de experimentos da mesma reação, para que não haja contaminação da amostra. Ou seja, para experimentos da mesma natureza onde não há deposição dos elementos envolvidos na espiral helicoidal, pode-se aproveitar o sensor de pressão trocando-se apenas as ampolas de reação. Contudo, as evaporações e reações de síntese estudadas neste trabalho são realizadas com o elemento selênio que pode depositar-se nas paredes da espiral helicoidal e/ou ampola de reação durante o resfriamento. Assim, foi necessária a troca de ambos os componentes a cada experimento.

A estequiometria da reação é um parâmetro fundamental para o experimento. Através do cálculo estequiométrico se obtém a quantidade de amostra (reagente) necessária para que a pressão durante o tratamento térmico não supere a pressão máxima suportada pelo aparelho. No caso do seleneto de bismuto, será visto que mesmo variando a razão estequiométrica da reação não há risco de ruptura da ampola devido à baixa pressão, esse fato será discutido melhor na seção 5.2. Contudo, o software desenvolvido possui um sistema de segurança que pausa o funcionamento de todo o aparato quando há uma variação brusca de pressão, o que pode indicar a ruptura da ampola.

Também no capítulo anterior foi mencionado que o fechamento da ampola é realizado mediante fusão do tubo de quartzo do qual ela é feita. Para que o aquecimento provocado por esta fusão não impeça o selamento da ampola, devido a expansão do gás nela contido, deve-se reduzir a pressão desta, a fim de selá-la à vácuo. Assim, o tempo com que é realizado esse procedimento pode interferir diretamente na atmosfera inicial do experimento, que pode ser composta por gases do ar atmosférico ou até mesmo moléculas de selênio provenientes de sublimação. O comportamento desta atmosfera residual pode ser facilmente identificado nos experimentos com o TBDA.

Outro procedimento que deve ser observado diz respeito à própria segurança na manipulação das amostras produzidas. Como mencionado na seção 4.1.1, o selênio

utilizado como reagente possui baixo risco à saúde humana, entretanto sua fase alotrópica coloidal (vermelha), puro ou em óxido, possui risco alto. Assim, quando necessário, faz-se o uso de caixa de luvas, como a presente no laboratório, mostrada na Figura 4.18.



Figura 4.18 - Caixa de luvas para manipulação de amostras do LPT.

#### 4.5. Metodologia dos experimentos realizados

O uso da técnica de Análise Termobarométrica para a síntese de compostos possibilita o acompanhamento em tempo real da evolução da pressão e temperatura durante um tratamento térmico. Desta forma, já nos primeiros experimentos de tentativa de síntese do  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ , foi possível identificar vários processos termodinâmicos que ocorriam durante o processo. Este fato é abordado na seção 5.2.1, que mostra os experimentos referentes à investigação inicial desta síntese.

Trabalhos anteriores realizados com o TBA (BARROS, B. R. R. et al., 2004; CUNHA et al., 2000; SIN et al., 1998) e o TBDTA (CEVOLANI, 2017; CUNHA et al., 2021) mostraram que o fator de preenchimento aparece como parâmetro fundamental na variação de diversas propriedades das amostras, quando em processos isocóricos.

Portanto, este foi o principal parâmetro variado afim de se obter um padrão referente as propriedades das amostras. Em contrapartida, o excesso 10 % de selênio também foi testado simultaneamente para verificar a sua influência sobre a formação estrutural da amostra, como sugerem vários trabalhos na literatura (seção 2.5.2).

O número de tratamentos térmicos foi testado como parâmetro experimental com auxílio do TBDTA a fim de se determinar a evolução térmica da amostra. Para todas as amostras de seleneto de bismuto há um grupo de 4 tratamentos térmicos monitorados e relacionados. Esses tratamentos térmicos (HT1, HT2, HT3 e HT4) foram definidos a partir das condições apresentadas pelos experimentos iniciais referentes à síntese em questão. O procedimento detalhado para a sua definição é apresentado na seção 5.2.1. Cada tratamento térmico de cada amostra gera um conjunto completo de dados independentes de pressão, temperatura da amostra e temperatura diferencial, através do TBDTA.

Na Tabela 4.3 são apresentados os procedimentos e as funções de cada tratamento térmico. As amostras com dopagem metálica sugeridas pela literatura (cf. seção 2.5.2) também foram produzidas com o TBDTA, com os 4 tratamentos térmicos e caracterizadas de acordo com as propriedades de interesse.

As amostras produzidas com o TBDTA que apresentaram as propriedades desejadas de cristalinidade e estados topológicos de superfície foram reproduzidas mediante MCE, como em boa parte da literatura, para que se testasse a hipótese de que o  $ff$  fosse o fator relevante para a síntese. Neste caso, foram testadas duas condições: o fator de preenchimento da amostra ( $ff_a$ ) e o fator de preenchimento do excesso de selênio ( $ff_{xs}$ ), que é a porção de matéria em fase gasosa que compõe efetivamente a atmosfera da ampola durante a reação, fornecendo as condições ideais de pressão para a síntese do  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ .

Tabela 4.3 – Tratamentos térmicos para a produção de amostras de  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  com detalhamento dos procedimentos de aquecimento, resfriamento e patamares de temperatura.

Função	Tratamento Térmico	Procedimento	Tempo (min)
Homogeneização	HT1, HT2 e HT3	Aq.: 2 °C/min	-
		Pat. Temp.: 800 °C	10
		Resf.: - 2 °C/min	-
		Pat. Temp.: 590 °C	2
		Resf.: livre	-
		Aq.: 2 °C/min	-
Síntese e cristalização	HT4	Pat. Temp.: 760 °C	720
		Aq.: 2 °C/min	-
		Pat. Temp.: 780 °C	2
		Resf.: - 0,2 °C/min	-
		Pat. Temp.: 590 °C	2
		Resf.: livre	-

A preparação das amostras foi pensada de forma a dinamizar as análises dos experimentos, assim como na análise multivariada<sup>23</sup>, devido às possibilidades de variação de parâmetros experimentais apresentadas. Contudo, cada parâmetro também foi analisado e discutido separadamente. A Tabela 4.4 mostra as amostras de  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  que são utilizadas neste trabalho. O valor de massa de aproximadamente 4 g apresentou o tamanho de amostra mais adequado à configuração convencional de confecção do TBDTA, conforme visto na seção 4.3.4. Estas amostras foram elaboradas para ter uma razão estequiométrica e um fator de preenchimento diferentes. Sendo que a BISE20 possui um fator de preenchimento muito superior as demais, enquanto a BISE24 foi elaborada a partir da proporção estequiométrica, sem excesso de Se. Ao longo da discussão dos resultados, as referências das amostras

<sup>23</sup> A análise multivariada permite a análise de duas ou mais variáveis simultaneamente para um grupo amostral (FERREIRA, 1996).

poderão ser suprimidas, quando conveniente, em prol da análise da variação de parâmetro em questão.

Tabela 4.4 - Amostras de  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  com diferentes massas, proporções estequiométricas e fator e preenchimento, indicadas pela referência<sup>24</sup>.

Ref. amostra	Massa ref. <sup>25</sup> Amost. (g)	Massa Bi (g)	Massa Se (g)	Excesso Se (%)	Volume Ampola (ml)	$ff_a$ (kg/m <sup>3</sup> )	$ff_{xs}$ (kg/m <sup>3</sup> )
BISE4	0,25	0,1514(5)	0,0951(5)	10,8 (1)	14(2)	17(3)	0,7(1)
BISE8	1,00	0,6191(5)	0,3842(5)	11,0 (1)	14(2)	72(10)	2,4 (4)
BISE12	4,00	2,4637(5)	1,5594(5)	11,7(1)	14(2)	287(41)	10,4(9)
BISE16	4,02	2,4639(5)	1,5357(5)	10,0(1)	14(2)	286(41)	9,6(9)
BISE24	4,00	2,5541(5)	1,4474(5)	0,00(1)	14(2)	286(41)	0,0(1)
BISE20 <sup>a</sup>	4,14	2,5522(5)	1,5919(5)	10,1(1)	2,8(4)	1480(212)	52(7)
BISE28 <sup>a</sup>	4,01	2,5508(5)	1,4941(5)	3,3 (1)	4,7(2)	860(123)	10(1)
BISEAL <sup>b</sup>	4,14	2,5598(5)	1,5876(5)	9,4(1)	14(2)	296(42)	10(1)
BISEGA <sup>c</sup>	4,14	2,5354(5)	1,5832(5)	9,3(1)	14(2)	295(42)	10(1)

<sup>a</sup> Realizada sem o uso do TBDTA, com ampola simples de quartzo selada a vácuo (MCE)<sup>26</sup>.

<sup>b</sup> Amostra preparada com dopagem de 1% alumínio (5,6 mg);

<sup>c</sup> Amostra preparada com dopagem de 1% gálio (26,6 mg).

Já nos primeiros experimentos de síntese, na seção 5.2.1 também ficou claro a dependência da síntese do  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  com o processo complexo de vaporização do Se. Portanto, foram executados experimentos de vaporização do Se variando-se alguns parâmetros experimentais, especialmente o fator de preenchimento. Todos os parâmetros são relacionados de alguma forma com os usados na síntese do  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ . Os parâmetros relacionados ao tratamento térmico, como a taxa de aquecimento e a temperatura final, são úteis para verificar o comportamento do gás especialmente no resfriamento, que ocasionalmente não possuem os mesmos valores de pressão que

<sup>24</sup> As amostras de  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  puro monitoradas com o TBDTA possuem seu nome de referência de acordo com o último experimento de tratamento térmico aplicado. Assim, a amostra de referência BISE4 é resultado dos experimentos BISE1 (HT1), BISE2 (HT2), BISE3 (HT3) e BISE4 (HT4) e assim por diante. A estratégia foi adotada para dinamizar a apresentação dos dados.

<sup>25</sup> A massa de referência da amostra não representa a massa da amostra obtida após o procedimento de síntese, mas sim o valor aproximado da soma das massas dos reagentes. Parte dos reagentes, especialmente o Se, se solidifica em regiões ligeiramente mais frias da espiral helicoidal durante o resfriamento, e, portanto, não participa da composição final da amostra (cf. seção 5.2.2).

<sup>26</sup> Ampola feita com de tubo de 10,0(5) mm com 60(1) mm de comprimento. Para BISE1M são as mesmas dimensões, porém com redutor de volume (corpo de volume morto) de 9,7(5) mm x 25(1) mm, totalizando o volume de ampola de 2,8(7) x 10<sup>-6</sup> m<sup>3</sup> (Figura 5.15.a);

os processos de aquecimento, para um determinado valor de temperaturas. Os experimentos estão relacionados na Tabela 4.5. A massa limite de 0,2316 g foi imposta a partir da estimativa de pressão que seria alcançada para o caso de o Se atingir a fase gasosa monoatômica, para não exceder a pressão máxima suportada pelo aparelho usado. A massa mínima de 0,0933 g foi utilizada para simular o fator de preenchimento de selênio das menores amostras da Tabela 4.4.

Tabela 4.5 - Experimentos realizados no estudo de vaporização do Se.

Ref. Experimento	Massa Se (g)	Vol. amp. $V_a$ (ml)	$ff$ (kg/m <sup>3</sup> )	Aq. (°C/min)	$T_f$ (°C)	Tempo em $T_f$ (min)	Resf. (°C/min)
TBASE1	0,2316(5)	14(2)	17(1)	5	800	5	livre
TBASE2	0,2316(5)	14(2)	17(1)	2	800	5	livre
TBASE3	0,2316(5)	14(2)	17(1)	2	800	5	2
TBASE4	0,2316(5)	14(2)	17(1)	2	950	10	livre
TBASE5	0,1174(5)	17(2) <sup>a</sup>	7(1)	2	1000	1	livre
TBASE6	0,1174(5)	17(2) <sup>a</sup>	7(1)	2	1000	1	2
TBASE7	0,0933(5)	17(2) <sup>a</sup>	5(1)	2	800	2	livre

<sup>a</sup> Volume de ampola ( $V_a$ ) obtido com aumento do comprimento padrão para  $l = 100$  mm.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1. A vaporização do selênio

#### 5.1.1. Análise termobarométrica

A síntese do seleneto de bismuto envolve aquecimento dos reagentes em uma ampola de quartzo selada a vácuo. Como visto na seção 2.5.2, normalmente esse experimento envolve um tratamento térmico que aquece os reagentes até 800 °C. O selênio possui um ponto de ebulição menor que o do bismuto, portanto, durante o tratamento térmico apenas o selênio participa da reação na fase gasosa, enquanto o bismuto na fase líquida. Assim, deve-se saber qual será o comportamento do selênio mediante as condições de temperatura da síntese, uma vez que essa acontece em ambiente fechado de volume considerado constante. Também foi abordado na seção 2.3, que a temperatura de uma transição (principalmente a líquido-vapor) pode ser alterada de acordo com a pressão em processos isocóricos. Portanto, é esperado um deslocamento nas temperaturas de evaporação do Se quando submetido a esse processo.

A princípio, no primeiro grupo de experimentos apresentados, é submetida uma quantidade de selênio de forma que, durante a temperatura máxima do tratamento térmico, atingisse um valor próximo da pressão máxima suportada pelo aparelho construído (sem excedê-la), para um volume de ampola padrão. Dessa forma seria possível verificar o comportamento da pressão em função da temperatura para o selênio em uma situação limite. O gráfico da Figura 5.1 apresenta o comportamento de pressão ( $P$ ) em função da temperatura da amostra ( $T$ ) para a vaporização de 0,23 g de Selênio 99,99%, com taxa de aquecimento de 2 °C/min e  $\rho = 17 \text{ kg/m}^3$  (curva em preto). As curvas de  $dP/dT$  (em vermelho) e DTA (em azul) também aparecem no gráfico. A temperatura final desse experimento em questão é de 950 °C, superior a faixa de temperatura em que o aparelho TBDA garante a acurácia das medidas de pressão (cf. seção 4.3.2), porém é possível identificar o comportamento térmico da amostra em todas as faixas de temperatura. O comportamento exponencial da pressão indica que a evaporação se intensifica com a temperatura, como esperado. Não há inflexões relevantes como indica a curva de  $dP/dT$ . Porém, neste gráfico não verificamos o comportamento de gás ideal semelhante ao da água, apresentado no

exemplo da seção 4.3.9 (Figura 4.17). A temperatura de ebulição do Selênio à pressão ambiente é de 684 °C, entretanto, o comportamento deste gráfico sugere que, devido a quantidade de massa usada, a vaporização continua ocorrendo até a temperatura limite do experimento.

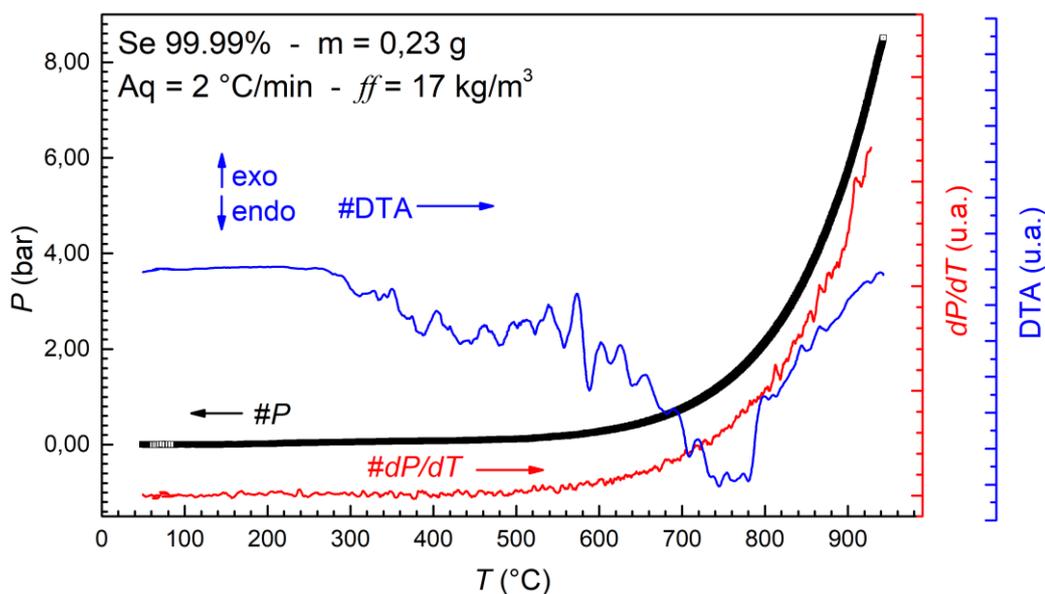


Figura 5.1 - Comportamento da pressão ( $P$ ) em função da temperatura ( $T$ ) (curva em preto) usando o TBDTA para uma vaporização de 0,23 g de selênio, com  $ff = 17 \text{ kg/m}^3$  para uma taxa de aquecimento de  $2 \text{ °C/min}$ . Os valores de  $(dP/dT)$  e DTA em função da temperatura também são fornecidos na figura (curvas em vermelho e azul, respectivamente).

A curva de DTA deste experimento indica que o processo de fusão da amostra ocorre entre  $250^\circ\text{C}$  e  $540^\circ\text{C}$ , não havendo variação perceptível na pressão nessa transição. No intervalo de  $540^\circ\text{C}$  até a temperatura limite do experimento, há um outro processo endotérmico presente na curva de DTA, o que representa a evaporação acontecendo, que possui sua intensidade máxima em torno de  $760^\circ\text{C}$ . Mesmo que esta curva demonstre uma tendência de estabilização, reduzindo a inclinação em torno de  $900^\circ\text{C}$ , a curva de pressão não mostra o comportamento esperado de uma transição líquido-gás observado no exemplo da seção 4.3.9. Assim foi necessário a análise de uma amostra com massa menor do que a utilizada nesse experimento, para que o fator de preenchimento possa garantir que as transições, principalmente a líquido-gás, possam ser interpretadas de maneira inequívoca também pela curva de pressão (barograma). Também foi possível verificar várias oscilações ao longo da curva de DTA. Isso pode indicar que há pequenas transições, de segunda ordem, ocorrendo junto com as mudanças de estado.

No segundo grupo de experimentos, foi feita uma ampola com um maior comprimento que permitiu mudar o fator de preenchimento ( $ff$ ) de  $17 \text{ kg/m}^3$  para  $7 \text{ kg/m}^3$ , a fim de mostrar o efeito da redução de massa. A Figura 5.2 mostra  $P$ ,  $dP/dT$  e DTA em função de  $T$  para o aquecimento e vaporização de  $0,12 \text{ g}$  de selênio até  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ , utilizando o TBDTA. A boa precisão das medidas de pressão permitiu observar alguns detalhes dos processos de aquecimento e vaporização que corroboram algumas informações da literatura.

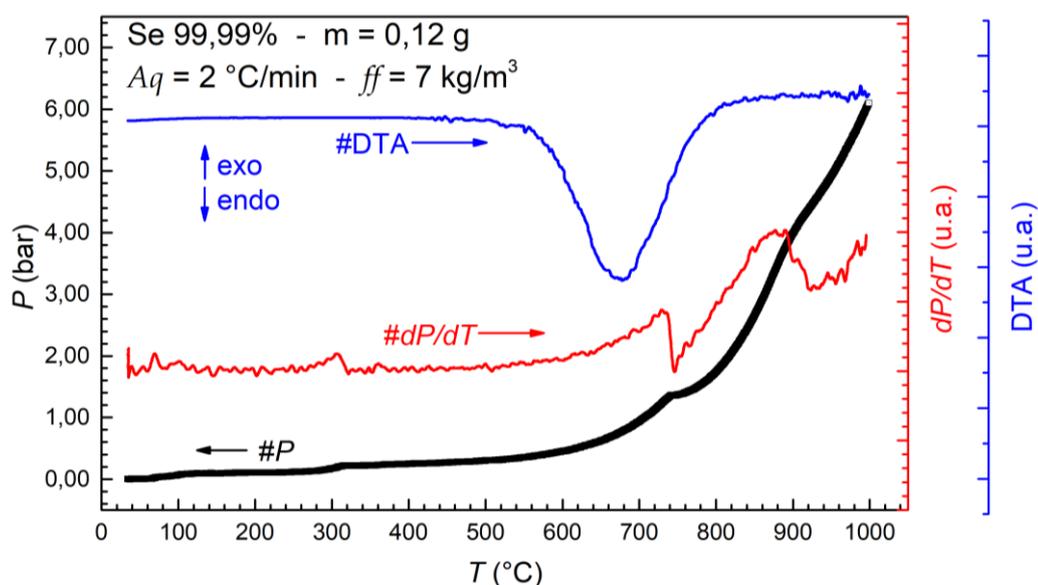


Figura 5.2 - Comportamento da pressão ( $P$ ) em função da temperatura ( $T$ ) (curva em preto) usando o TBDTA para uma vaporização de  $0,12 \text{ g}$  de selênio, com  $ff = 7 \text{ kg/m}^3$  para uma taxa de aquecimento de  $2 \text{ }^\circ\text{C/min}$ . Os valores de  $(dP/dT)$  e DTA em função da temperatura também são fornecidos na figura (curvas em vermelho e azul, respectivamente).

Em primeiro lugar, não há uma região de reta, ou curva muito suave, na pressão aumentando com a temperatura na região de temperaturas mais altas, assim como na análise anterior. Isso indica que o comportamento semelhante ao de um gás ideal também não foi alcançado. Em segundo lugar, o pico de transição da curva DTA caiu de  $760 \text{ }^\circ\text{C}$ , da análise anterior, para  $675 \text{ }^\circ\text{C}$ , e a partir de  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  não indícios de evaporação ocorrendo. A variação de pressão em  $890 \text{ }^\circ\text{C}$  mostra apenas uma pequena mudança na concavidade da curva  $dP/dT$ .

As variações bruscas de pressão (mostradas nos gráficos  $P$  e  $dP/dT$ ), em torno de  $305 \text{ }^\circ\text{C}$  e  $735 \text{ }^\circ\text{C}$ , juntamente com variação em torno de  $890 \text{ }^\circ\text{C}$ , indicam o favorecimento da formação, decomposição e/ou recombinação de novas espécies gasosas, o que está de acordo com a perspectiva fornecida pelas técnicas de

vaporização (e/ou efusão) acompanhadas por espectroscopia de massas (BERKOWITZT; CHUPKA, 1966; HUANG, J. Y.-K.; GILLES; BENNETT, 1984; VISWANATHAN et al., 2014; YAMDAGNI; PORTER, 1968) citadas na seção 4.1.2 sobre o elemento selênio. À medida que a temperatura aumenta, as espécies gasosas se decompõem em espécies com número de átomos por molécula menor, o que faz com que o número de moléculas ( $n$ ) aumente, por conservação da massa. Com um número maior de moléculas, devido ao fato de o processo ser isocórico, a pressão aumenta consideravelmente e repentinamente. Vale ressaltar que a curva DTA, que aponta qualitativamente os processos endotérmicos, indica que no intervalo entre 540 °C e 780 °C há uma vaporização mais intensa na amostra, que fica no intervalo onde se localiza a variação mais abrupta da pressão (em 735 °C e 1,32 bar). Como a temperatura de ebulição do selênio à pressão atmosférica (1,01 bar) é de 685 °C (LIDE, 2005), em pressões superiores a 1,01 bar, são esperadas temperaturas de ebulição mais altas. O fato sugere que a temperatura de 735 °C corresponde à temperatura de ebulição do selênio à pressão de 1,32 bar (CUNHA et al., 2021).

Apenas os experimentos realizados com menor  $ff$  geram gráficos  $P \times T$  onde é possível identificar, por meio da pressão, as decomposições gasosas do selênio. Contudo, as oscilações na curva de DTA destes experimentos sugerem que ocorrem pequenas transições durante o processo de aquecimento. De fato, a literatura supracitada mostra que em qualquer faixa de temperatura é possível haver uma determinada quantidade de qualquer espécie gasosa de Se, por menor que seja esta quantidade (p. 79).

Na Figura 5.3 é mostrada uma terceira amostra, com um fator de preenchimento menor que as anteriores  $ff = 5 \text{ kg/m}^3$ , juntamente com as duas anteriores, onde a variação do fator de preenchimento proporciona comportamentos distintos nas curvas de pressão em função da temperatura. Nos três experimentos destacados a pressão para cada valor de temperatura é menor quanto maior for o fator de preenchimento. É um comportamento inverso do esperado para uma substância pura comum. Entretanto, como o selênio possui a propriedade de se decompor em diferentes espécies gasosas, uma análise do gráfico sugere que para um fator de preenchimento menor, as espécies gasosas com menor número de átomos são predominantes já em baixas temperaturas, já sob o processo de sublimação. Ou seja, se as moléculas são

menores, há um número maior de partículas na atmosfera da ampola, sob forma de gás, o que faz com que o nível de pressão aumente. Este fato é inclusive corroborado pelo ajuste linear realizado a seguir.

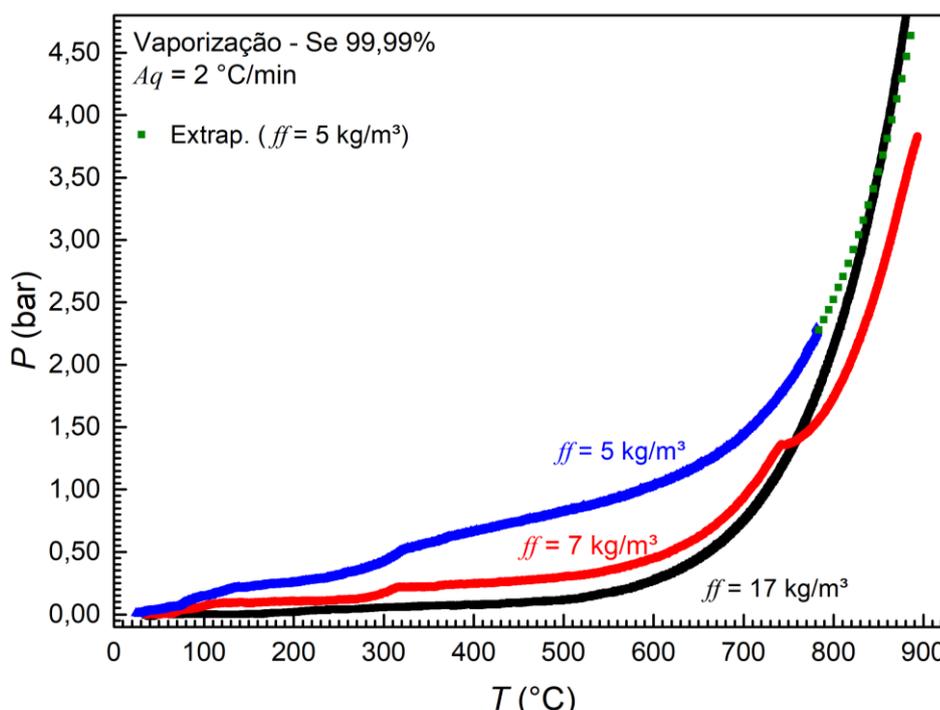


Figura 5.3 – Vaporização de Se 99,99%, com taxa de aquecimento  $A_q = 2 \text{ } ^\circ\text{C}/\text{min}$ , para diferentes fatores de preenchimento ( $ff$ ).

Contudo, esse comportamento só está presente até um determinado valor de temperatura. Para este exemplo, a pressão da amostra com  $ff = 7 \text{ kg}/\text{m}^3$  só é maior que a de  $17 \text{ kg}/\text{m}^3$  até cerca de  $740 \text{ } ^\circ\text{C}$ . A curva  $P \times T$  da amostra de  $5 \text{ kg}/\text{m}^3$  não cruza a da amostra de  $17 \text{ kg}/\text{m}^3$  dentro do limite de temperatura do aparelho, mas uma extrapolação dos pontos sugere que isso ocorra (no máximo) por volta dos  $850 \text{ } ^\circ\text{C}$ .

Outra característica que pode ser obtida através da análise termobarométrica do Se diz respeito ao próprio comportamento da pressão em função da temperatura. A Figura 5.4 retoma a curva  $P \times T$  da amostra de  $ff = 5 \text{ kg}/\text{m}^3$ . Esta amostra possui uma massa de  $9,33(5) \times 10^{-2} \text{ g}$ , o que corresponde a  $n = 1,18(1) \times 10^{-3} \text{ mol}$  de átomos de selênio. É possível observar na figura que a atmosfera da ampola apresenta um caráter semelhante ao de um de gás ideal no intervalo “A” destacado. A partir de um ajuste linear foi obtido o valor de  $n = 1,1(2) \times 10^{-4} \text{ mol}$  de moléculas de Se no estado gasoso, mostrando que no máximo 5% da amostra sublimou até esse intervalo de temperatura, para o caso de todas as moléculas serem de  $\text{Se}_2$ . Esse percentual

reduziria para cerca de 1% se todas as moléculas forem de  $\text{Se}_8$ , numa situação de mínimo. O mesmo ajuste feito para as amostras de  $ff$  iguais a 7 e 17  $\text{kg/m}^3$ , obtém os valores de  $n$  iguais a  $6,30(9) \times 10^{-5}$  e  $5,38(1) \times 10^{-5}$  mols respectivamente, mostrando que quanto maior o fator de preenchimento, menor é o número de moléculas na atmosfera da ampola na região, como já estimado pela análise da Figura 5.3.

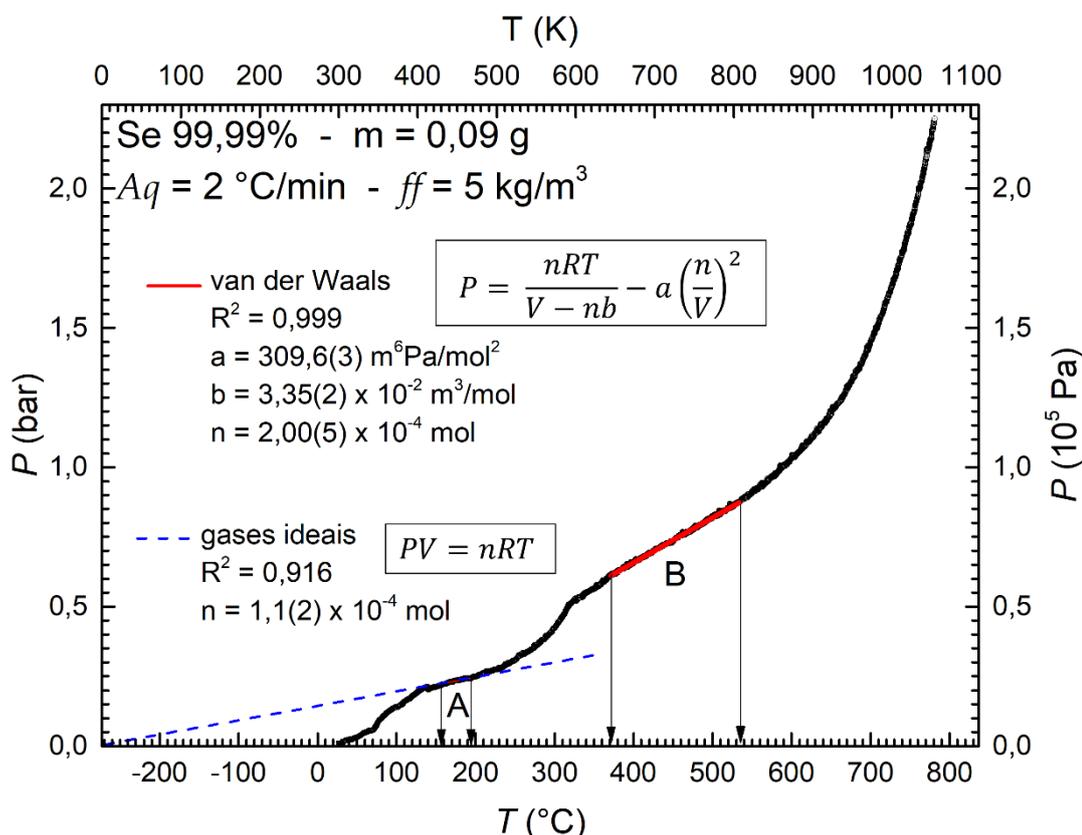


Figura 5.4 - Comportamento da pressão ( $P$ ) em função da temperatura ( $T$ ) usando o TDDTA para uma vaporização de 0,0933(5) g de selênio, com  $ff = 5$   $\text{kg/m}^3$  para uma taxa de aquecimento de 2 °C/min. Os ajustes de regressão linear foram realizados nos trechos onde a pressão [Pa] varia linearmente com a temperatura [K]. O intervalo A [430;470] K (~ [157;197] °C) possui comportamento semelhante ao de um gás ideal enquanto o intervalo B [650;810] K (~ [377 ;537] °C) possui um comportamento de um gás de van der Waals, com parâmetros  $a = 309,6(3)$   $\text{m}^6\text{Pa/mol}^2$  e  $b = 3,35(2) \times 10^{-2}$   $\text{m}^3/\text{mol}$ .

O comportamento linear no intervalo “B” mostra que não há sublimação acontecendo em uma quantidade relevante para o experimento, pois uma sublimação, assim como a evaporação, provoca um aumento exponencial da pressão em relação a temperatura, devido ao aumento de partículas na atmosfera da ampola. Da mesma forma, não é possível observar decomposições devido ao comportamento muito linear do intervalo, que é garantido pelo  $R^2 = 0,999$  do ajuste linear, também destacado na figura. Ou seja, assim como no caso anterior, a atmosfera neste intervalo possui um número aproximadamente fixo de moléculas gasosas, com  $n = 2,00(5) \times 10^{-4}$  mol

correspondendo a aproximadamente o dobro do intervalo linear “A”. Então, o intervalo pôde ser ajustado linearmente à equação dos gases de van der Waals para serem obtidos os parâmetros  $a = 309,6(3) \text{ m}^6\text{Pa/mol}^2$  e  $b = 3,35(2) \text{ m}^3\text{/mol}$ . O parâmetro “b” mostra que a interação de repulsão das moléculas gasosas de Se se aproxima ao da maioria dos gases encontrado na literatura (LIDE, 2005), porém o parâmetro “a” mostra uma interação de atração muito forte entre as moléculas, de acordo com a relação desses parâmetros abordados na seção 2.3.7. Nesta seção, também é discutido que um dos grandes problemas da equação de van der Waals é o fato de surgirem valores de pressão negativa para valores baixos de temperatura, como indicaria uma projeção do ajuste feito no gráfico. Mas é importante destacar que nesse intervalo de temperatura não há apenas uma espécie gasosa e sim um conjunto dessas espécies que leva o gás a ter esse comportamento. E ainda, assim que o gás atinge um nível de pressão próximo à pressão ambiente, aceleram-se os processos de evaporação e decomposição gasosa que retoma o comportamento exponencial da curva  $P \times T$ .

Todos esses fenômenos observados na evaporação do Se são fundamentais para compreender as diferentes etapas que ocorrem durante a síntese e cristalização do  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ .

### **5.1.2. Sobre os parâmetros relacionados à energia do sistema**

A técnica de análise termobarométrica permite a obtenção de parâmetros relacionados a energia, conforme demonstrado no exemplo da seção 4.3.9. Entretanto, há uma grande dificuldade em se determinar esses parâmetros quando relacionados reação de vaporização e decomposição das espécies gasosas do selênio. Como visto na seção 2.3.6, é possível se determinar, por exemplo, a energia livre de Gibbs da reação, ou mistura, a partir das informações de temperatura e pressão, porém esta última corrigida pela constante de equilíbrio  $k$ , que é função dos coeficientes estequiométricos. Contudo, durante a vaporização do selênio acontecem mudanças de estado e decomposições relacionadas a todas as espécies gasosas. Isso, na verdade, é resultado de várias reações químicas acontecendo simultaneamente, em determinados níveis de temperatura e pressão. Por exemplo,

apenas para a temperatura de 127 °C (400 K), à  $10^{-8}$  bar, é possível haver reações de sublimação e decomposição gasosa envolvendo as espécies  $Se_2$ ,  $Se_8$ ,  $Se_4$  e  $Se_3$ , em ordem de probabilidade (Figura 4.3). O que pode gerar 4 reações de sublimação e no mínimo 6 de decomposição, com a mais provável sendo:  $Se_8(g) \rightarrow 4 Se_2(g)$ . Nessas condições de temperatura e pressão do gráfico citado, o  $Se_8$  e o  $Se_2$  podem ser até 1000x mais abundantes que as demais espécies, porém esse quadro não permanece quando o nível de pressão é alterado. A Figura 5.2, por exemplo, mostra claramente pelo menos 3 transições de primeira ordem resultantes de decomposições gasosas, em diferentes temperaturas. Se o comportamento de frações molares por temperatura, em  $10^{-8}$  bar, se mantivesse para todos os níveis de pressão, essas transições seriam imperceptíveis num gráfico  $P \times T$  como esse; só haveria contribuições da espécie  $Se_2$ .

Assim, a determinação dos parâmetros termodinâmicos relacionados à energia para a evaporação/decomposição do Se não fazem parte do escopo deste trabalho, porém trabalhos futuros sobre o tema podem ser realizados utilizando métodos espectroscópicos, que possam auxiliar na determinação das proporções das espécies gasosas que compõe o gás.

## 5.2. Síntese do $Bi_2Se_3$ com o TBDTA

### 5.2.1. Investigações iniciais sobre o processo de síntese do composto utilizando o TBDTA

Conforme abordado na seção 2.5.2, a síntese do  $Bi_2Se_3$  pode ser realizada através do aquecimento dos reagentes em ampola selada à vácuo até 800 °C, com alguns trabalhos variando o tempo de permanência e/ou ciclos. Assim, nas investigações iniciais, os reagentes foram aquecidos a 2 °C/min até a temperatura sugerida de 800 °C, seguido de um resfriamento máximo controlado em  $-2$  °C/min<sup>27</sup>, utilizando o modelo de estequiometria 2:3.3 (Bi:Se), como indicado por alguns trabalhos da literatura (DOS REIS et al., 2013; HRUBAN et al., 2014; WU et al., 2016). Utilizando-

---

<sup>27</sup> O resfriamento é dito máximo de  $-2$  °C/min devido a própria inércia termodinâmica do forno tipo mufla utilizado. Durante o processo de resfriamento, abaixo de 590 °C o resfriamento ocorre com queda de temperatura inferior a 2 °C/min, o que torna o processo ainda mais lento, o que favorece o processo de cristalização (cf. seção 2.4.2).

se essa razão estequiométrica compensa-se a tendência de formação de vacâncias de selênio na amostra (cf. seção 2.5.2). As primeiras investigações buscaram a formação de uma amostra de aproximadamente 0,25 g, para isso foram utilizados 151,4 mg de bismuto e 95,1 mg de selênio (9,8 mg de excesso)<sup>28</sup>. O gráfico com a evolução de  $P$  em função de  $T$  para este experimento é mostrado na Figura 5.5. O resfriamento, omitido nessa figura, será tratado separadamente a diante. É possível verificar uma instabilidade na pressão até aproximadamente 200 °C já esperada para experimentos dessa natureza, porém por volta de 470 °C aparece uma transição que é evidenciada pelas curvas de  $dP/dT$  e DTA. Uma comparação com experimentos posteriores mostra que esses fenômenos são causados principalmente pela não uniformidade da amostra durante o início do tratamento térmico.

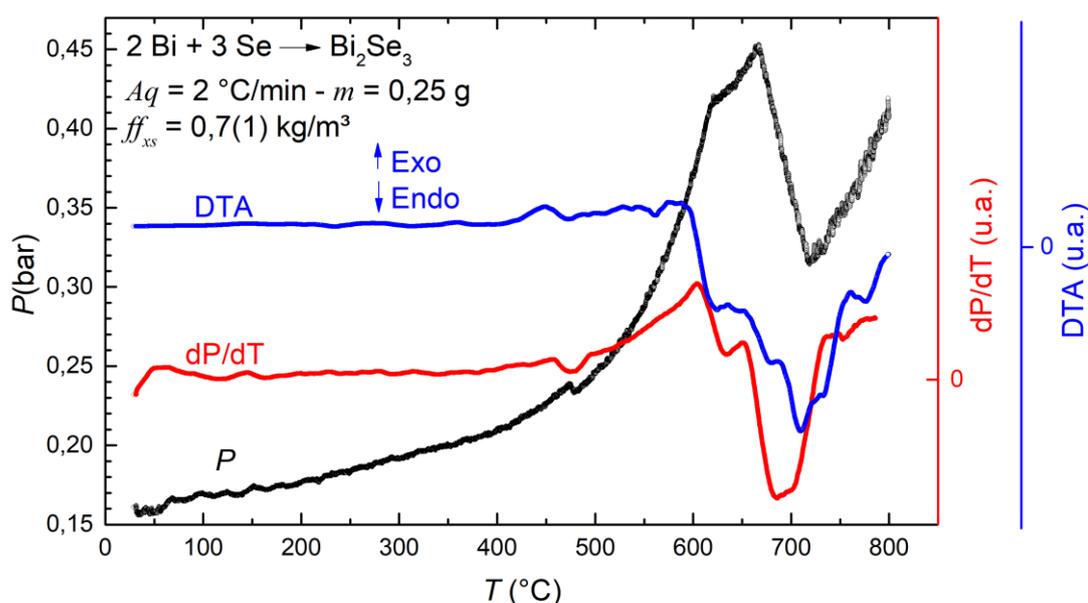


Figura 5.5 – Comportamento da pressão ( $P$ ) em função da temperatura ( $T$ ) (curva em preto) utilizando o TBDTA para síntese  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  com 0,25 g de massa,  $\rho_{\text{xs}} = 0,7(1) \text{ kg/m}^3$  no tratamento térmico HT1 (BISE1). Os valores de  $dP/dT$  e DTA em função da temperatura também são fornecidos na figura (curva em vermelho e curva em azul respectivamente).

Torna-se necessário então submeter a amostra a mais tratamentos térmicos para favorecer a homogeneização. Esses tratamentos térmicos consecutivos de homogeneização foram chamados de HT1, HT2 e HT3. Todos com as mesmas características de aquecimento a 2 °C/min até 800 °C e resfriamento máximo

<sup>28</sup> A estequiometria exata requerida para a proporção (2:3:3) é impossibilitada pelas formas com as quais se encontram os reagentes (cf. seção 4.1).

controlado em  $-2\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . A Figura 5.6 mostra o comportamento da pressão em função da temperatura durante estes tratamentos térmicos. O intervalo de temperatura mostrado foi reduzido para melhor visualização da diferença entre as curvas. O nível de pressão máxima alcançado pelos experimentos foi cada vez menor, sendo o mais alto o experimento submetido a HT1 e o mais baixo atribuído ao experimento submetido ao HT3. Verifica-se que a transição que ocorreu por volta de  $470\text{ }^{\circ}\text{C}$  durante HT1 já não ocorre em HT2 e HT3. Assim, o experimento submetido ao HT3, mais homogêneo e com um nível menor de pressão de equilíbrio, será utilizado a seguir para analisar os fenômenos termodinâmicos ocorridos com o  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  durante o processo de síntese isocórica.

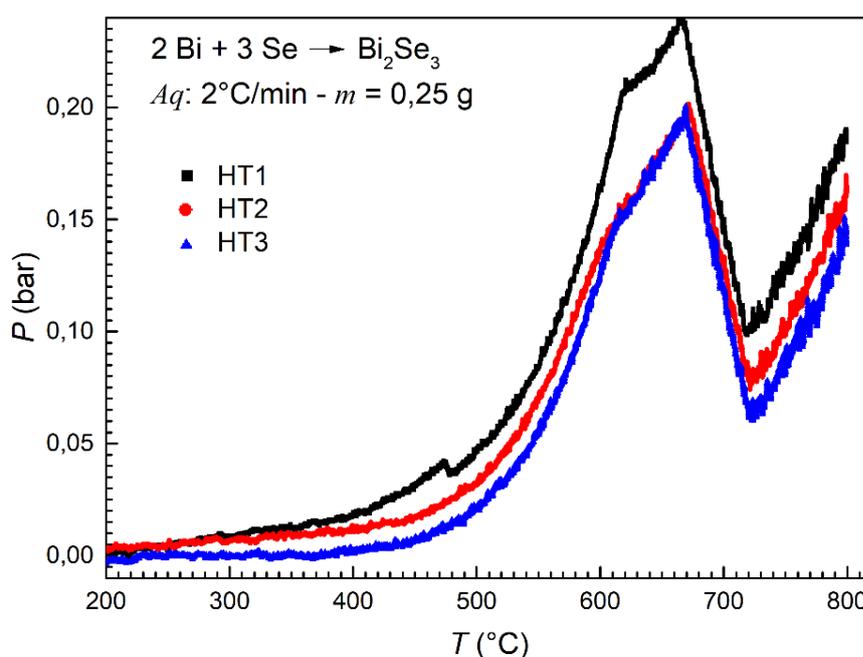


Figura 5.6 - Amostra de  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  submetida aos tratamentos térmicos consecutivos de homogeneização HT1, HT2 e HT3, mostrando eu há uma redução, inclusive, da pressão máxima.

O gráfico da evolução da pressão em função da temperatura, juntamente com as curvas de  $dP/dT$  e DTA<sup>29</sup>, da amostra de  $0,25\text{ g}$ , durante o tratamento térmico HT3, é mostrada na Figura 5.7. É possível identificar então, através dos comportamentos da pressão ( $P$ ), derivada primeira da pressão ( $dP/dT$ ) e temperatura diferencial (DTA), as transições de fase que ocorrem com a amostra durante o tratamento térmico. As

<sup>29</sup> Os valores e unidade de  $dP/dT$  e DTA foram destacados nesse gráfico e no seguinte apenas para reforçar a análise termodinâmica, e omitidos nos demais. Como a posição do termômetro de DTA não é fixa ao corpo da ampola pela própria natureza do aparelho, os valores absolutos de DTA não trazem informações físicas relevantes, pois podem variar de acordo com a confecção e posicionamento da ampola.

regiões de interesse (I, II, III, IV e V) são destacadas nas respectivas faixas de temperaturas. O aumento linear da pressão na região I indica o comportamento típico de aumento de pressão de um gás ideal, devido aos estágios iniciais da evaporação do Se e atmosfera residual da ampola. Uma reta auxiliar, passando pelo ponto  $-273^{\circ}\text{C}$  e  $0,00\text{ bar}$  pode ser traçada junto a curva de pressão para esta região, até  $400^{\circ}\text{C}$ , representando o comportamento de um gás ideal ( $PV = nRT$ ). A região II, entre  $400$  e  $610^{\circ}\text{C}$ , demonstra o comportamento exponencial da evaporação do Selênio onde um número cada vez maior de moléculas passam a compor a atmosfera da ampola de reação. Essas duas primeiras regiões são compatíveis com o comportamento exibido nos experimentos de vaporização do selênio da seção anterior. Ainda baseado nos experimentos com o Se puro, pode-se identificar uma reta na região III, com  $dP/dT$  constante, que mostra o aumento linear da pressão em função da temperatura. Isso indica que durante esse intervalo não há uma mudança significativa no número de moléculas gasosas na atmosfera da ampola.

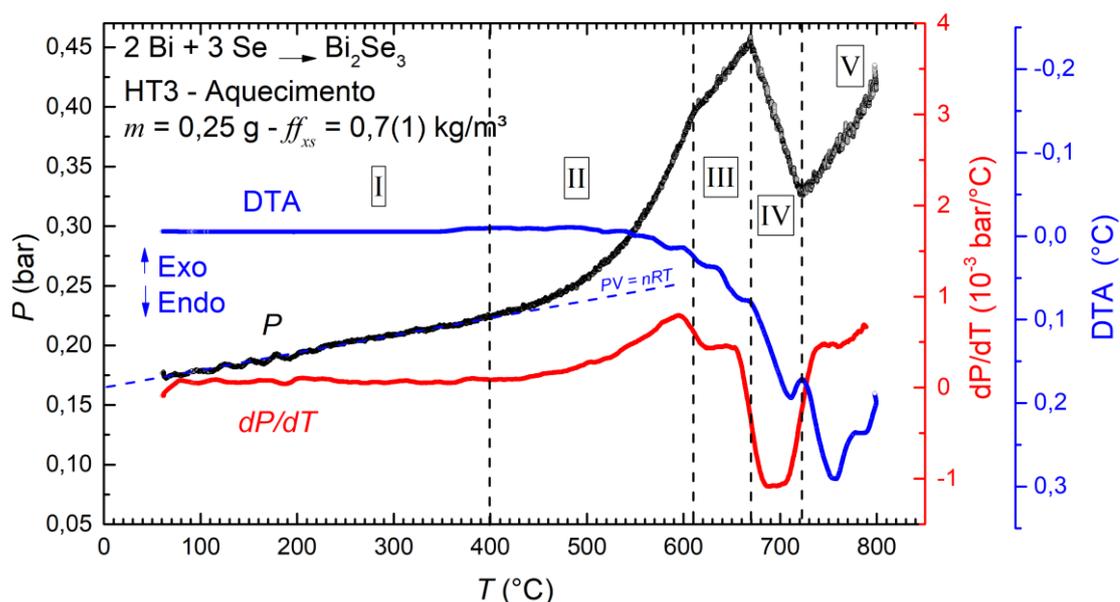


Figura 5.7 - Comportamento da pressão ( $P$ ) em função da temperatura ( $T$ ) (curva em preto) utilizando o TBDTA para síntese Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> com 0,25 g de massa, no tratamento térmico HT3 (BISE3), durante o aquecimento. Os valores de  $dP/dT$  e DTA em função da temperatura também são fornecidos na figura (curva em vermelho e curva em azul respectivamente).

É importante destacar que os intervalos da curva  $P \times T$  nos quais há coexistência das fases gasosa líquida, em proporções semelhantes, são delimitados por inflexões na curva de DTA. Onde há um pico ou vale, o processo está sob mudança de fase pois parte da energia está sendo empregada para alterar as interações intermoleculares,

e não apenas variar a pressão variando-se a energia interna do gás através da variação de temperatura (cf. seção 2.3). A curva de DTA mostra que uma reação endotérmica se inicia em torno de 550 °C, ou seja, a evaporação do Se. Aqui vale destacar novamente que devido a massa da amostra apenas a reação de evaporação é observada na curva de DTA, por ser mais energética que a de fusão, levando em consideração as características físicas do aparelho. Essa reação de evaporação é intercalada com algumas decomposições gasosas, devido às oscilações que ocorrem na curva de DTA. Devido a todas essas reações, a pressão deveria apresentar um comportamento exponencial, e não é isso que ocorre. O comportamento linear positivo da curva de pressão neste intervalo sugere que a reação entre o Se e o Bi começa a ocorrer por volta dos 610 °C, capturando as moléculas para a fase condensada, porém está em equilíbrio difusivo com a fase gasosa até aproximadamente 670 °C.

A queda da pressão com o aumento da temperatura presente na região IV, a partir de 670 °C, indica a reação de síntese do composto  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  sendo favorecida, onde as moléculas de selênio que estavam presentes na atmosfera são incorporadas à fase condensada, aumentando a cinética da reação, reduzindo assim a pressão total do experimento. A reação de síntese também pode ser identificada com o auxílio do DTA, que a partir de 705 °C mostra um comportamento ascendente, exotérmico, característico. A fusão do  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  é reportada na literatura, ocorre a 705 °C (ATUCHIN et al., 2011). A partir de aproximadamente 725 °C, na região V, o composto atinge o equilíbrio entre as fases líquida e gasosa, igualando a taxa de entrada e saída de Se no composto, voltando a exibir o comportamento de linha de equilíbrio entre as fases.

Após atingir a temperatura máxima programada de 800 °C, durante o HT3, o experimento é submetido ao resfriamento que pode ser observado na Figura 5.8. Novamente as regiões destacadas (VI, VII, VIII, IX, X) indicam processos termodinâmicos que ocorrem com a amostra durante o tratamento térmico. A região VI mostra a redução da pressão devido à redução da temperatura até cerca de 730 °C, sendo análoga à região V durante o aquecimento, com o equilíbrio entre as fases líquida e gasosa do composto. A região VII, entre 730 °C e 630 °C, também mostra a redução de pressão devido à redução da temperatura, contudo menos intensa, como destacado pela curva  $dP/dT$ , com inversão da concavidade da curva de pressão em relação a região VI. A curva de DTA indica um processo exotérmico, o que é característico do processo de cristalização (ROSENBERGER, 1979; SKOOG;

HOLLER; NIEMAN, 2002). O processo exotérmico também é observado na região VIII seguinte, porém com um aumento de pressão, mesmo com a redução da temperatura até 575 °C. Esse fato sugere que parte do selênio que estava na amostra, passa agora a compor a atmosfera dando lugar à formação mais ordenada da fase condensada do composto.

A partir da temperatura de 575 °C, na região IX, a pressão é reduzida exponencialmente até aproximadamente 400 °C, indicando a condensação do selênio. A região X mostra o resfriamento da ampola de reação com a redução linear da pressão, analogamente ao comportamento observado na região I.

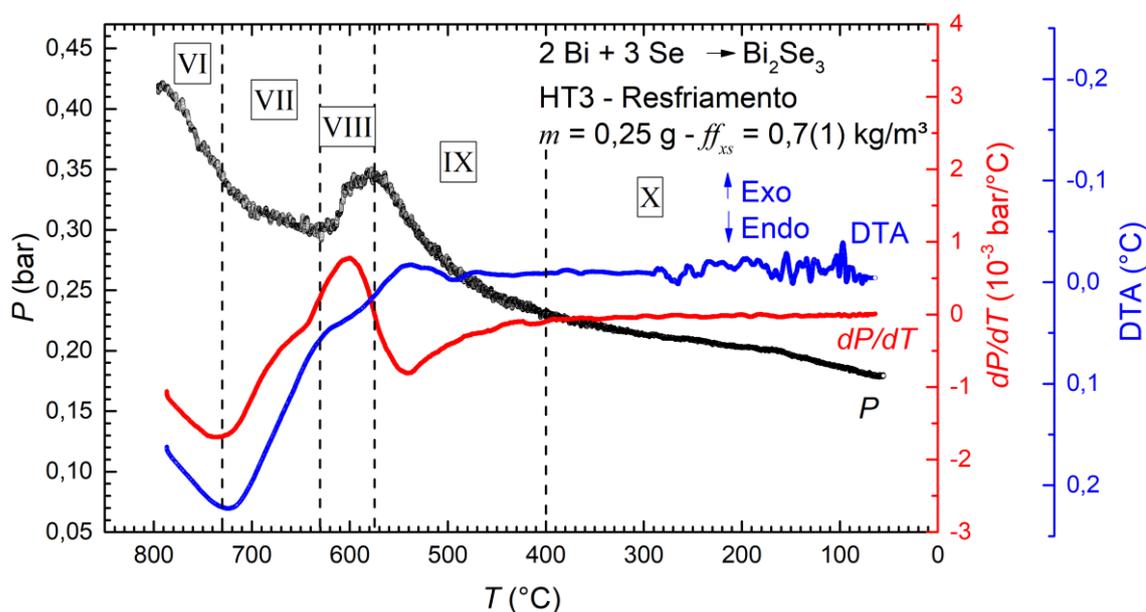


Figura 5.8 - Comportamento da pressão ( $P$ ) em função da temperatura ( $T$ ) (curva em preto) utilizando o TBDTA para síntese  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  com 0,25 g de massa, no tratamento térmico HT3, durante o resfriamento. Os valores de  $dP/dT$  e DTA em função da temperatura também são fornecidos na figura (curva em vermelho e curva em azul respectivamente).

A partir dos processos termodinâmicos observados durante o processo de síntese do  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ , mostrados nas figuras anteriores, foi possível então elaborar um tratamento térmico HT4, com rampas e patamares de temperatura e tempo específicos, privilegiando a formação do composto e consecutivamente a sua cristalização. O HT4 consiste em aquecer a amostra à 2 °C/min até 760 °C, acima da temperatura de fusão, em seguida manter em 760 °C por 12 horas, depois a amostra é novamente aquecida à 2 °C/min até a temperatura máxima de 780 °C onde mantêm-se essa temperatura por 2 min. Este procedimento de aquecimento acima dos 760 °C estimula o Se a migrar para a fase gasosa, homogeneizando a fase condensada. Em seguida o

resfriamento é controlado em 0,2 °C/min até a temperatura de 590°C, limite da cristalização indicada pela região VIII, onde permanece por 2 min e a partir dessa temperatura a amostra é submetida ao resfriamento livre.

O experimento com a amostra de 0,25 g submetido ao HT4 é retratado na Figura 5.9 e Figura 5.10, em função da temperatura para o aquecimento e resfriamento respectivamente. Ainda no aquecimento, após o intervalo no qual a amostra permanece por 12 h na temperatura de 760 °C, é possível notar uma diminuição do nível de pressão provocada pela reação mais adequada entre o selênio e o bismuto. A Figura 5.11, retrata o mesmo experimento em função do tempo. Este comportamento indica mais uma vez que a formação e cristalização do composto ocorre, reduzindo então a pressão total por capturar o selênio gasoso do sistema.

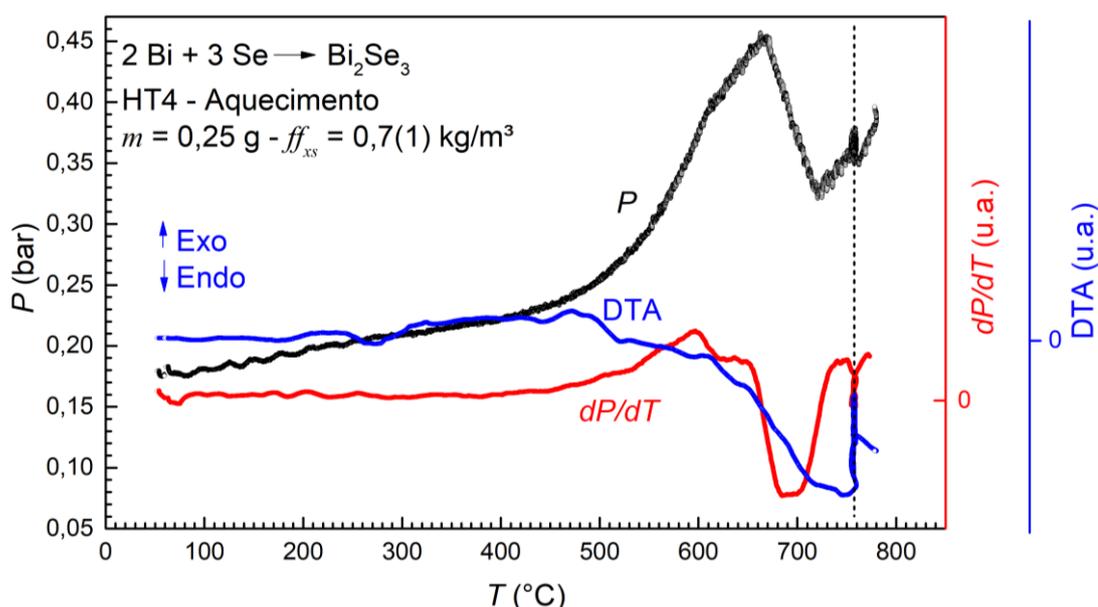


Figura 5.9 - Comportamento da pressão ( $P$ ) em função da temperatura ( $T$ ) (curva em preto) utilizando o TBDTA para síntese Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> com 0,25 g de massa, no tratamento térmico HT4, durante o aquecimento. Os valores de  $dP/dT$  e DTA em função da temperatura também são fornecidos na figura (curva em vermelho e curva em azul respectivamente). A linha tracejada representa a temperatura de tratamento térmico onde a amostra permanece por 12 horas.

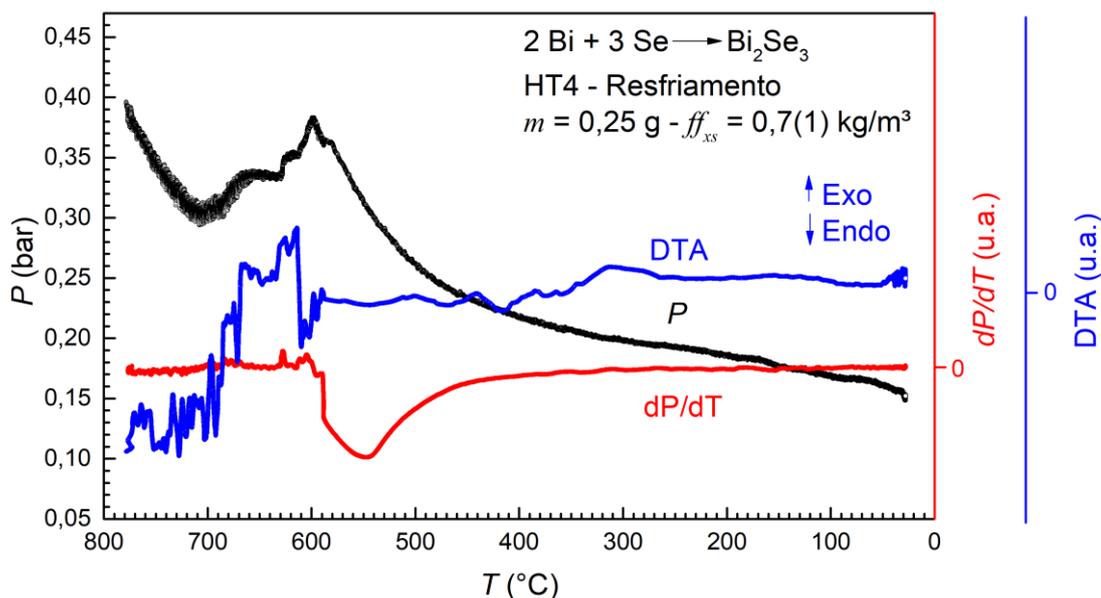


Figura 5.10 - Comportamento da pressão ( $P$ ) em função da temperatura ( $T$ ) (curva em preto) utilizando o TBDTA para síntese  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  com 0,25 g de massa, no tratamento térmico HT4, durante o aquecimento. Os valores de  $dP/dT$  e DTA em função da temperatura também são fornecidos na figura (curva em vermelho e curva em azul respectivamente).

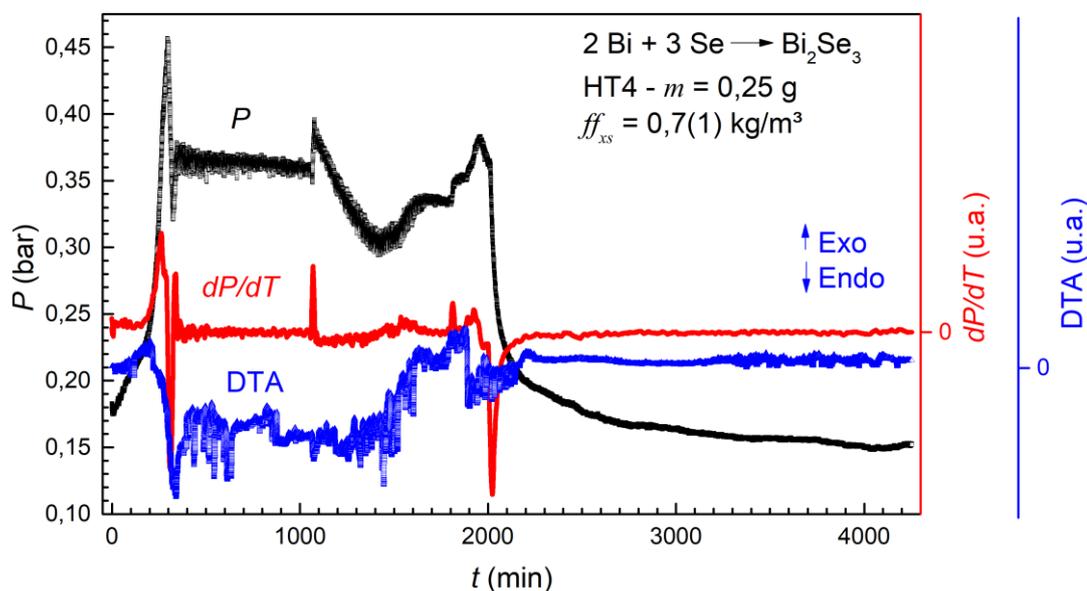


Figura 5.11 - Comportamento da pressão ( $P$ ) em função tempo ( $t$ ) (curva em preto) utilizando o TBDTA para síntese  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  com 0,25 g de massa, no tratamento térmico HT4. Os valores de  $dP/dT$  e DTA em função da temperatura também são fornecidos na figura (curva em vermelho e curva em azul respectivamente).

Considerando os resultados das análises termobarométricas obtidos com os tratamentos térmicos consecutivos, foi possível então elaborar uma rota de síntese para o composto  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  utilizando os três tratamentos de homogeneização (HT1, HT2

e HT3) seguido pelo tratamento HT4 que privilegia a formação e cristalização. Os tratamentos térmicos estão esquematizados no diagrama da Figura 5.12.

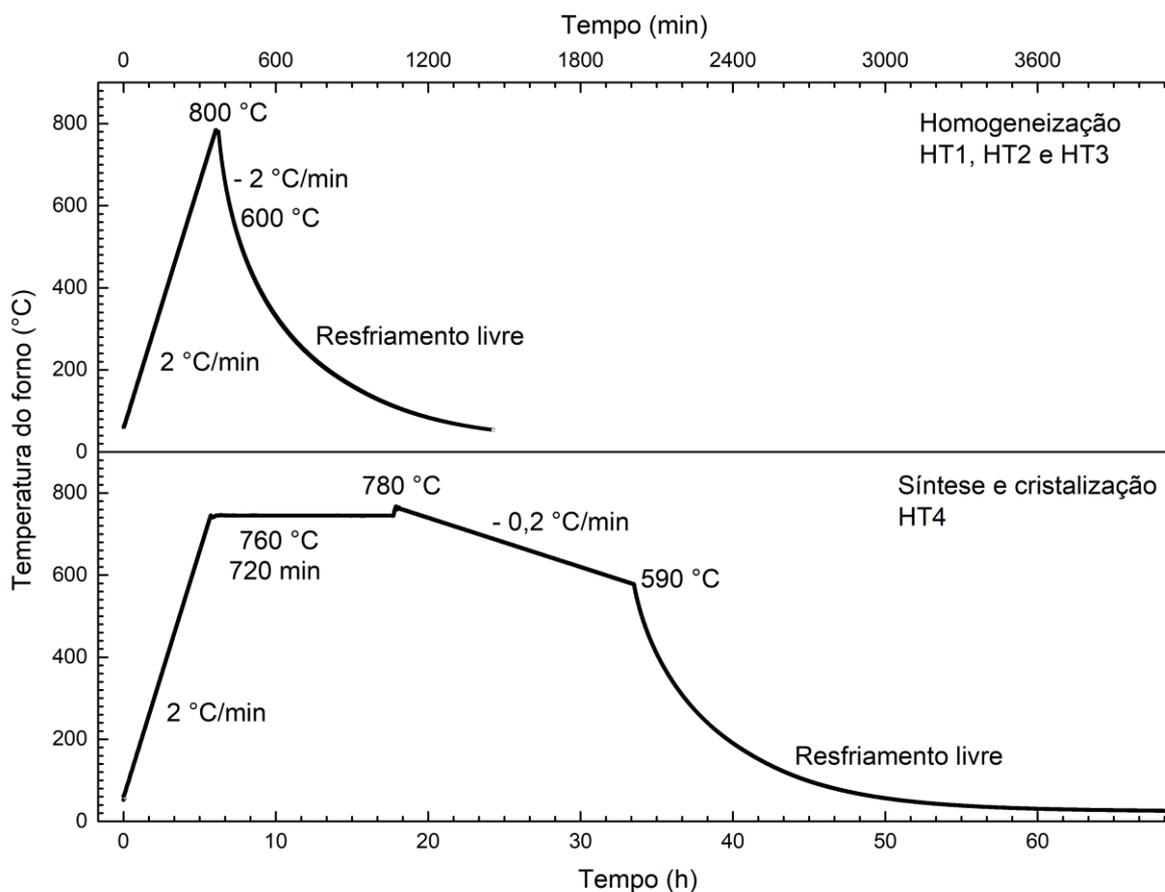


Figura 5.12 – Diagrama de temperatura do forno x tempo para os tratamentos térmicos utilizados na rota de síntese proposta para o  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ .

Na seção 5.2.3 será realizado um estudo mais detalhado sobre como os tratamentos térmicos favoreceram a formação e cristalização da amostra. A partir da definição da configuração desses tratamentos térmicos foram realizados vários experimentos variando a massa da amostra, e consecutivamente o fator de preenchimento, para verificar a hipótese de que: promovendo as condições mais adequadas aos fenômenos termodinâmicos envolvidos na síntese acontecerem, a amostra apresentará as características adequadas de cristalização, configuração química e eletrônica de bandas.

### 5.2.2. Amostras de $\text{Bi}_2\text{Se}_3$

A Figura 5.13 exibe algumas fotografias das amostras produzidas com o TBDTA, logo após a retirada da ampola de reação. Todas as amostras foram submetidas aos quatro tratamentos térmicos consecutivos (HT1, HT2, HT3 e HT4), discutidos no capítulo anterior, e elaboradas conforme detalhes da Tabela 4.4. A amostra de referência BISE4 apresentou aspecto homogêneo e uniforme com pouco brilho superficial, enquanto a amostra BISE8 apesar de apresentar a superfície com brilho não era uniforme e homogênea apresentando quatro partes distintas com características semelhantes a BISE4. As amostras de referências BISE12, BISE16 e BISE24, todas com massa  $m = 4$  g, apresentaram um grande corpo homogêneo, porém a amostra BISE12 apresentou uma superfície muito uniforme com brilho intenso. Essas três amostras possuem massa semelhante, porém estequiometria (excesso de Se) diferente para verificar a influência desse parâmetro nas propriedades do cristal formado. A princípio esse fator indica que uma estequiometria onde há mais selênio promove uma cristalização mais homogênea, porém essa hipótese será mais bem detalhada com as demais caracterizações realizadas. Todas as amostras apresentaram o aspecto de folhas sobrepostas, facilmente cliváveis. Esta é uma característica muito marcante do  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  cristalino conforme visto anteriormente na seção 2.5.

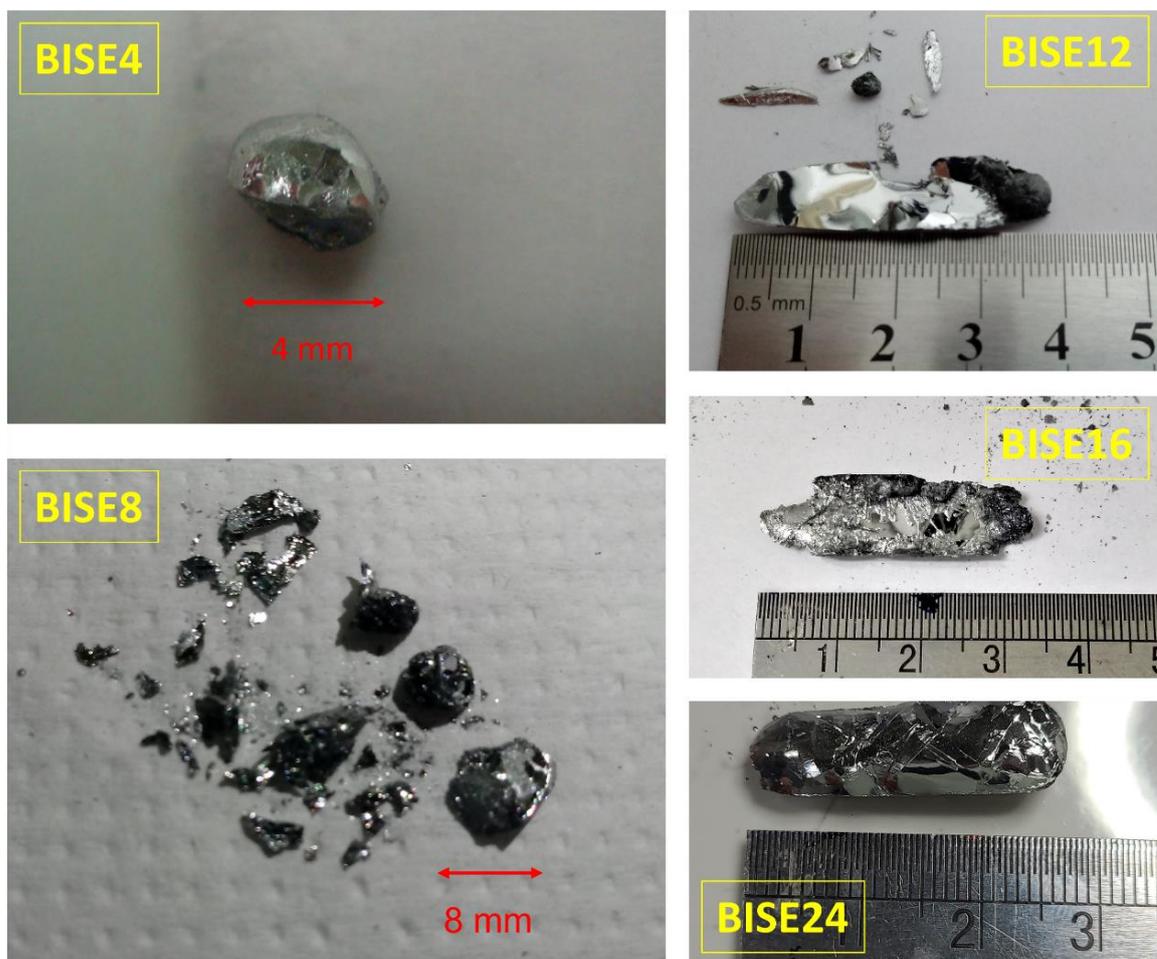


Figura 5.13 - Fotografias das diferentes amostras de  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  produzidas com o TBDA. A amostra de referência BISE12 apresentou mais brilho que as demais, com a superfície consideravelmente homogênea.

Todas as amostras de  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  sintetizadas com o TBDA apresentaram uma pressão máxima que não ultrapassou a pressão atmosférica, como pode ser observado no gráfico  $P \times T$  da Figura 5.14. Nesta análise foram representadas as curvas referentes ao HT3 de cada amostra de  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  puro produzida para facilitar a visualização, devido a própria configuração deste tratamento térmico e nível de homogeneização da amostra. E ainda, é possível verificar neste mesmo gráfico que a pressão do Se puro é superior à do  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  em quase todos os intervalos de temperatura, para todas os experimentos representados. Exceto pelo intervalo de aquecimento até 450 °C de TBASE3 (maior  $f_f$  de Se) e BISE23 (sem excesso de Se).

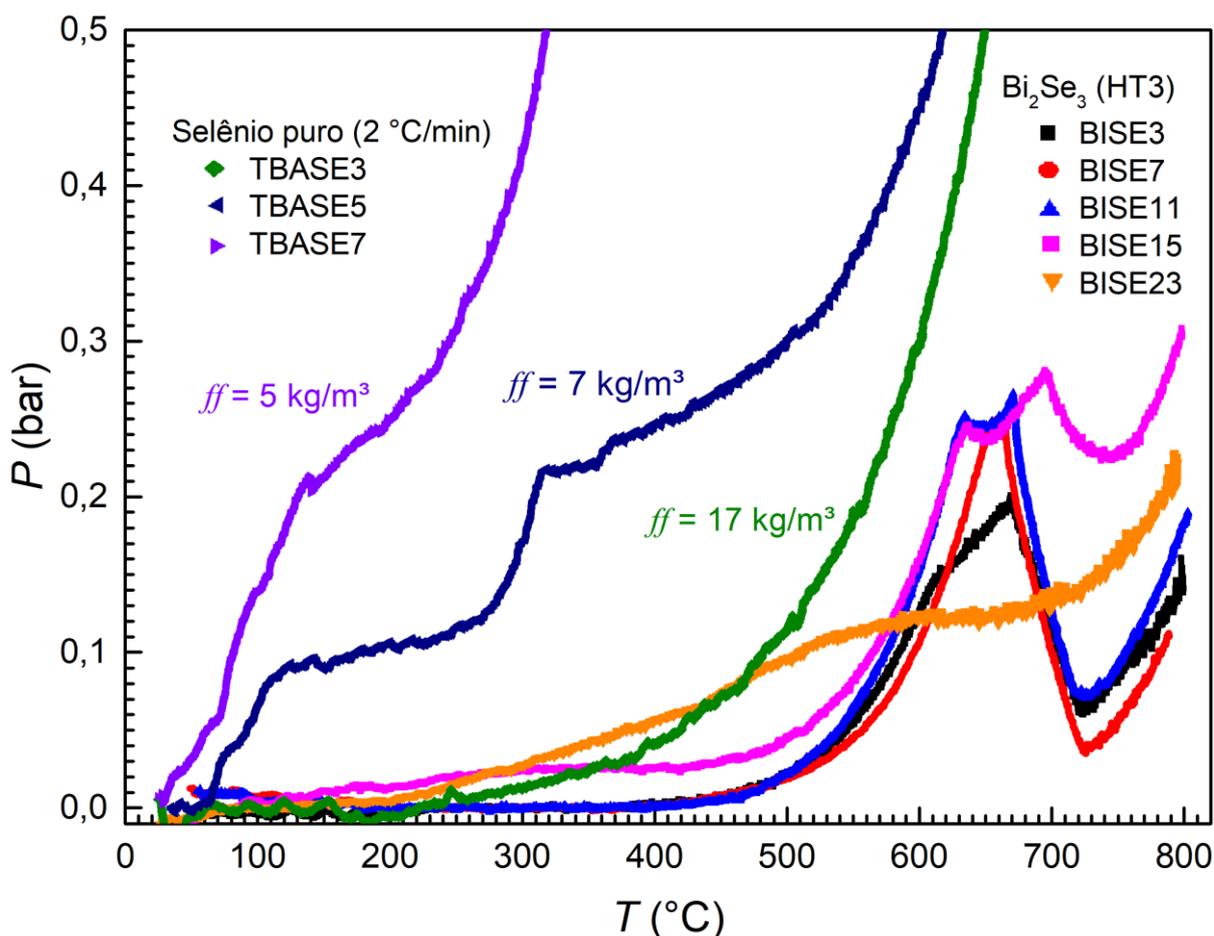


Figura 5.14 – Diagrama  $P \times T$  de experimentos de vaporização do selênio puro (TBASE3, TBASE5 e TBASE7) e tratamento térmico HT3 da síntese do  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  puro (BISE3, BISE7, BISE11 BISE15 e BISE23). Todos os experimentos possuem fatores de preenchimento distintos. A pressões máximas dos experimentos de Se puro são muito superiores às do  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ .

O fato de que a pressão total dos experimentos de síntese do  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  é menor que os de evaporação e decomposição do Se puro, indicam que a reação entre o Se e o Bi já acontece nos níveis mais baixos de temperatura. Assim, essa formação precoce do composto, mesmo que incompleta, é suficiente para que não haja tantas moléculas gasosas de Se compondo a atmosfera da ampola como nos experimentos de Se puro.

As amostras de referências BISE20 e BISE28 foram produzidas a partir do método comum de encapsulamento (MCE), conforme detalhes da Tabela 4.4. A Figura 5.15 exhibe algumas fotografias relacionadas à essas amostras. Na amostra BISE20 foi adicionado à ampola de reação um corpo de volume morto, neste caso um tubo de quartzo fechado nas duas extremidades (Figura 5.15.a), para que o fator de preenchimento fosse o maior possível para uma amostra com essa massa. Apesar de apresentar bastante brilho, a sua superfície não é homogênea como as demais amostras com a mesma massa, exibidas na figura anterior.



Figura 5.15 - Amostras produzidas pelo método de encapsulamento comum com variações nos fatores de preenchimento. (a) Amostra de referência BISE20, enquanto em reagentes na ampola de reação, com redutor de volume à direita e (b) após ser retirada da ampola. (c) Amostra de referência BISE28.

Todas as amostras, exceto a BISE24 (razão estequiométrica), apresentaram um ou mais corpos pequenos, opacos e não uniformes junto à superfície, com destaque para o que pode ser observado na Figura 5.15.c. Estes corpos possuem características químicas e estruturais diferentes dos corpos policristalinos das amostras como será detalhado nas caracterizações de MEV e EDS.

A maior parte das amostras produzidas com o TBDTA foi elaborada com excesso de Se, então espera-se que ocorra deposição de parte deste elemento em regiões da ampola de reação, fora da amostra. A condensação e/ou deposição do Se acontecerá na região que está a uma menor temperatura, mesmo que essa diferença seja desprezível para as medidas de pressão. Essa região é a mais próxima da porta do forno, na espiral helicoidal, abaixo da conexão (fechada) com o ponteiro. Isso pode ser observado na Figura 5.16 onde (a), (b) e (c) mostram a deposição ocorrida após os experimentos que produziram BISE8, BISE12 e BISE 24 respectivamente, mesmo esta última não possuindo excesso de Se.

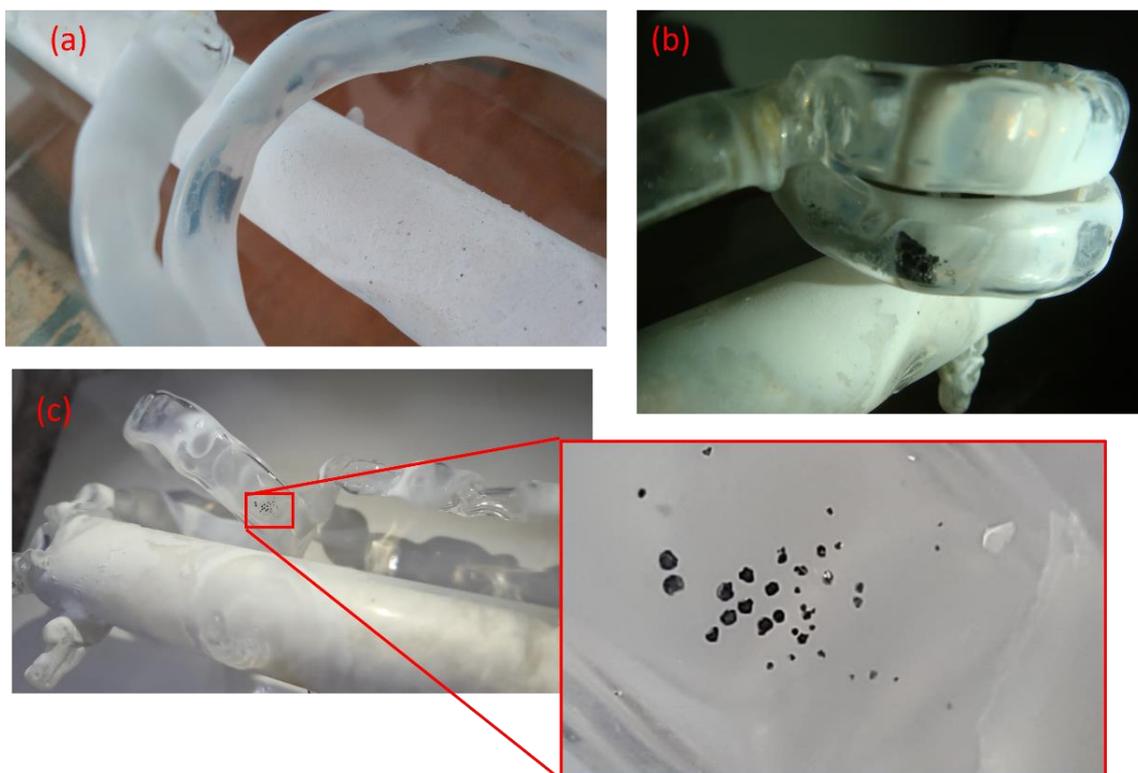


Figura 5.16 – Deposição de selênio na espiral helicoidal do TBDTA após a síntese das amostras (a) BISE8, (b) BISE12 e (c) BISE24, que mesmo sem excesso de selênio apresentou deposição.

Este fenômeno sugere que parte do problema de falta de Se no cristal de  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  sintetizado por métodos semelhantes é causado pelo fato deste elemento participar da reação no estado gasoso, e não compensar a queda de pressão de vapor necessária à formação durante o resfriamento, devido a condensação/deposição em regiões preferencialmente mais frias da ampola, mas também em qualquer outra região fora da amostra. Essa análise é compatível com a proposta de HUANG, F. T. et al. (2012) que propõe que as vacâncias de Se no cristal são causadas principalmente pela redução da pressão de vapor de Se durante a formação (cf. seção 2.5.2).

### 5.2.3. Influência dos parâmetros experimentais

#### 5.2.3.1. Excesso de selênio x fator de preenchimento

Apesar das amostras possuírem aproximadamente a mesma composição química, a variação da massa, e consecutivamente o fator de preenchimento, representaram mudanças significativas nos diagramas  $P \times T$  dos experimentos de síntese com o

TBDTA. As mudanças não foram apenas observadas nos níveis de pressão total, como esperado, mas também nas declividades e posição de alguns pontos de inflexões da curva de pressão,

Como mencionado anteriormente na seção 2.5.2, vários trabalhos na literatura sugerem que as propriedades do  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  estão fortemente relacionadas à proporção dos reagentes utilizados na síntese. Esta hipótese foi testada elaborando-se amostras com aproximadamente a mesma proporção entre os reagentes, ou seja, mesmo valor percentual de excesso de Se, entretanto, com massas e fatores de preenchimento distintos. A análise termobarométrica mostra algumas diferenças nos barogramas da síntese do  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  para um mesmo nível percentual de excesso de selênio (cerca de  $11 \pm 1 \%$ ), como pode ser observado na Figura 5.17. Especialmente para as curvas de aquecimento, destacadas em vermelho. Entretanto é possível verificar que a curva de resfriamento é semelhante para amostras que possuem um valor de  $f_{xs}$  em torno de  $10 \text{ kg/m}^3$ . Cabe ressaltar que essas amostras, BISE12 e BISE16, apresentaram as melhores características estruturais que permitiram realizar as medidas de ARPES (seção 5.4.3).

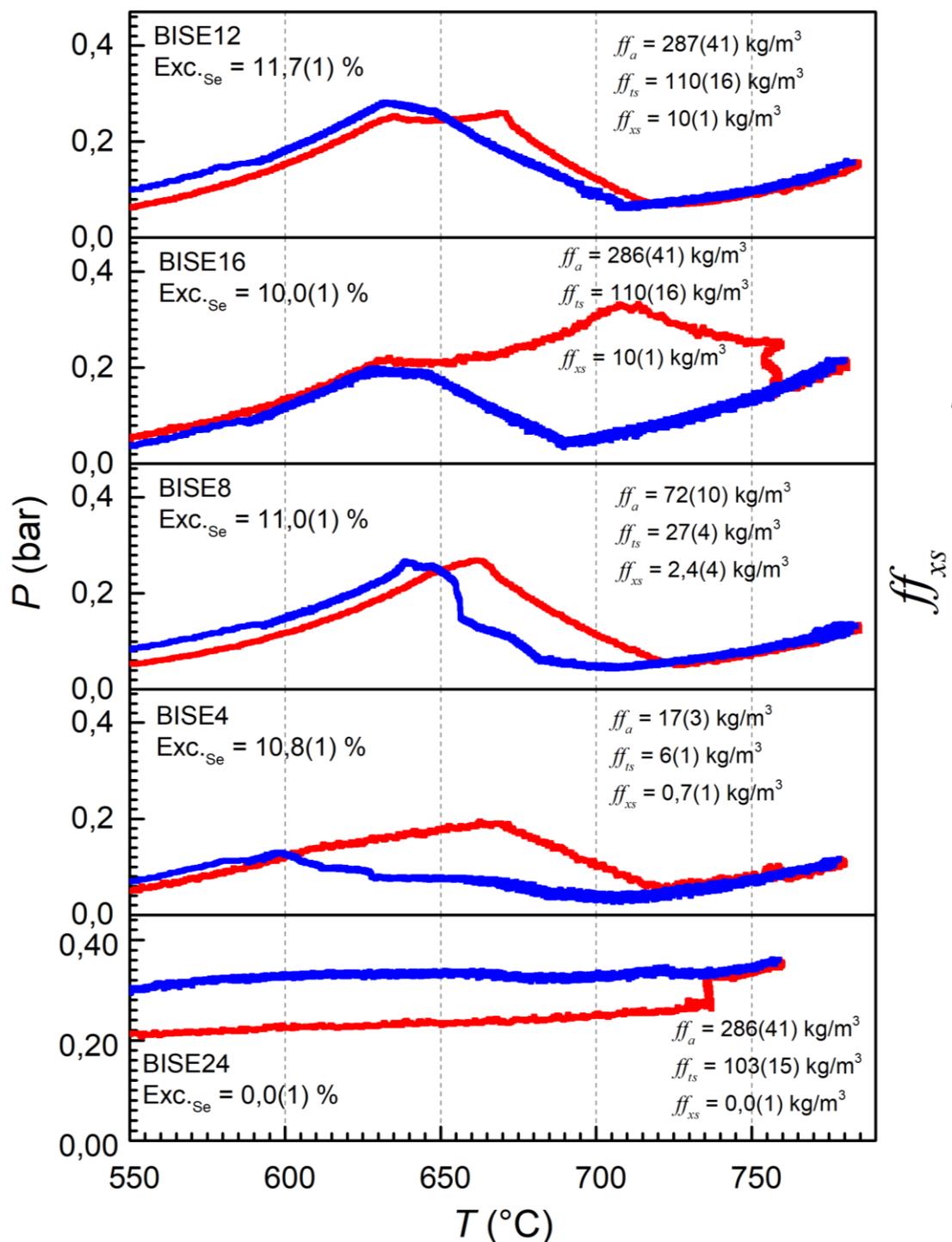


Figura 5.17 - Comparação dos diagramas  $P \times T$  da síntese do  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  durante o HT4, para temperaturas superiores à ebulição do Se. Amostras que possuem valor semelhante de excesso de selênio ( $10 \pm 1\%$ ), mas com diferentes fatores de preenchimento total. Uma amostra controle sem adição de Se extra também é apresentada. As curvas de aquecimento então destacadas em vermelho e as de resfriamento em azul. Para o nível de excesso em questão, as curvas de resfriamento, onde ocorre a cristalização, são semelhantes para amostras com fator de preenchimento do excesso de selênio ( $ff_{xs}$ ) igualmente semelhantes.

Essa análise mostra que a proporção, ou simplesmente o excesso de Se utilizado na preparação da amostra, não é o principal fator extensivo determinante na formação

do composto, neste caso, na pressão de equilíbrio. Por ser um processo isocórico, o parâmetro extensivo de volume deve ser considerado. Assim, como o próprio comportamento do gráfico indica, o principal fator que interfere na pressão de equilíbrio durante a síntese do  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  está ligado ao fator de preenchimento do excesso de Se.

A amostra BISE24 apresentada na parte inferior Figura 5.18 é uma amostra controle, que foi preparada na proporção estequiométrica sem excesso de selênio, porém com o mesmo fator de preenchimento total de amostra ( $ff_a$ ) das que apresentaram as melhores propriedades estruturais e eletrônicas (BISE12 e BISE16). Contudo, essa foi a amostra cujo difratograma de raios-X apresentou maior discrepância da estrutura cristalina esperada, encontrada na literatura (cf. seção 5.4.1). Na figura, o comportamento da curva de pressão para este tratamento térmico (HT4) dessa amostra mostra pouca variação no intervalo de temperatura onde ocorre a síntese e cristalização. Entretanto, essa variação é mais intensa para os tratamentos térmicos iniciais (cf. seção 5.2.3.2).

E ainda, assim como ocorre no Se puro: quanto menor o  $ff_{xs}$  maior a pressão de vapor para cada nível de temperatura, até o momento em que a evaporação do Se esteja completa, o que ocorre por volta de 600 °C. Esse fato pode ser observado, principalmente pelo comportamento da amostra onde não há excesso de Se. Neste caso, o Se da fase gasosa se encontra majoritariamente em forma de moléculas com menos átomos (Ex.:  $\text{Se}_3$ ,  $\text{Se}_2$  ou  $\text{Se}_1$ ), ou seja, um número de partículas ( $n$ ) maior do que uma amostra que possui excesso de selênio, para uma mesma temperatura, que apresentará nesse momento moléculas maiores como o  $\text{Se}_8$ ,  $\text{Se}_7$  ou  $\text{Se}_6$ . Afinal, as moléculas que mais contribuem para a pressão medida são as que não participaram da reação de síntese.

As curvas de DTA para as mesmas amostras da análise anterior estão representadas na Figura 5.18. O resfriamento foi escolhido por se tratar de um processo passivo que ressalta as variações energéticas proporcionadas pela amostra. Diferentemente dos diagramas  $P \times T$ , as curvas de DTA durante o resfriamento apresentam um comportamento semelhante, quanto aos intervalos de temperatura onde acontecem as reações endotérmicas e exotérmicas. A exceção novamente se deve à amostra controle elaborada sem excesso de Se (BISE24) que não apresentou variações

exotérmicas durante o resfriamento. A amostra BISE4, apesar da menor massa,  $m = 0,247(1)$  g, apresentou um termograma semelhante ao das amostras com  $\rho_{xs}$  em torno de  $10 \text{ kg/m}^3$ . É possível identificar uma transição exotérmica no intervalo entre  $650 \text{ }^\circ\text{C}$  e  $685 \text{ }^\circ\text{C}$ , tão intensa quanto as amostras citadas, porém esse fenômeno é seguido de uma forte variação endotérmica. Comparando com o barograma da Figura 5.17 no mesmo intervalo de temperatura, nota-se que a amostra menor não apresentou a inflexão na curva de pressão durante o resfriamento como as demais, mas sim uma transição suave de aumento de pressão. Além disso há um vale de variação endotérmica próximo a  $570 \text{ }^\circ\text{C}$  que ocorre com as amostras de  $\rho_{xs} \approx 10 \text{ kg/m}^3$  que não ocorre com as demais. Em BISE16 ocorre em  $570(1) \text{ }^\circ\text{C}$  e em BISE12 em  $566(1) \text{ }^\circ\text{C}$ . Esta variação tem intensidade aproximadamente 3x maior em BISE16, e, esta amostra também apresentou resultados melhores para a estrutura de bandas (seção 5.4.3).

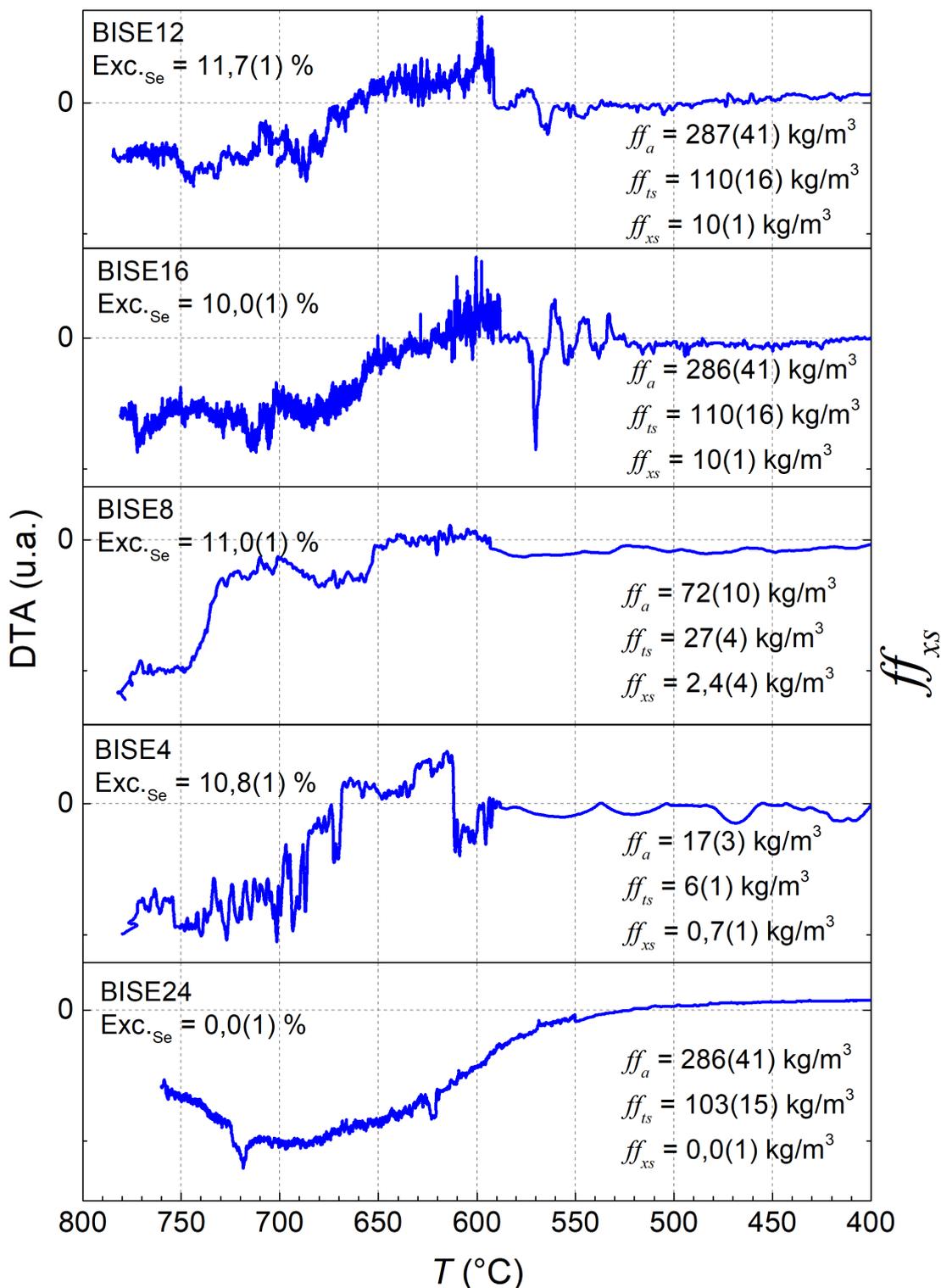


Figura 5.18 - Comparação entre as curvas de DTA da síntese do  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  durante o HT4, para temperaturas superiores à ebulição do Se. As amostras com valor semelhante de excesso de selênio ( $10 \pm 1\%$ ) e amostra controle sem excesso (0,0 %), mas diferentes fatores de preenchimento total. As regiões onde acontecem as transições por processos endotérmicos e exotérmicos mais energéticos não são consideravelmente afetadas pelos parâmetros destacados. As diferentes intensidades observadas são proporcionadas pelas diferentes massas das amostras.

Os gráficos de  $P \times T$  e DTA da síntese do  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  apresentados acima indicam que amostras com aproximadamente a mesma proporção de excesso de selênio podem

apresentar um comportamento termodinâmico muito distinto para diferentes valores de  $f_{xy}$ . Este fato mostra que, diferente do que é apresentado pela literatura, detalhado na seção 2.5.2, o excesso de selênio não é determinante para uma boa formação do cristal de  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ . Todavia, o  $f_{xy}$  mostra-se muito relevante nesse processo, e os resultados das caracterizações dos capítulos adiante, apresentam como ideal o valor em torno de  $10 \text{ kg/m}^3$ .

### 5.2.3.2. Ciclos de tratamento térmico

Os três primeiros tratamentos térmicos (HT1, HT2 e HT3) foram propostos para favorecer a homogeneização dos reagentes enquanto o quarto para favorecer a formação e cristalização do  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ . A Figura 5.19 apresenta a evolução do comportamento da pressão<sup>30</sup>, com o ciclo de tratamentos térmicos para a produção da amostra BISE16, que apresentou os melhores resultados de caracterização, para o  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  puro.

---

<sup>30</sup> Por se tratar de uma mesma amostra, a contribuição de pressão da atmosfera residual não foi subtraída para enfatizar o nível de pressão total e não apenas a parcial de Se (cf. seção 2.3.2).

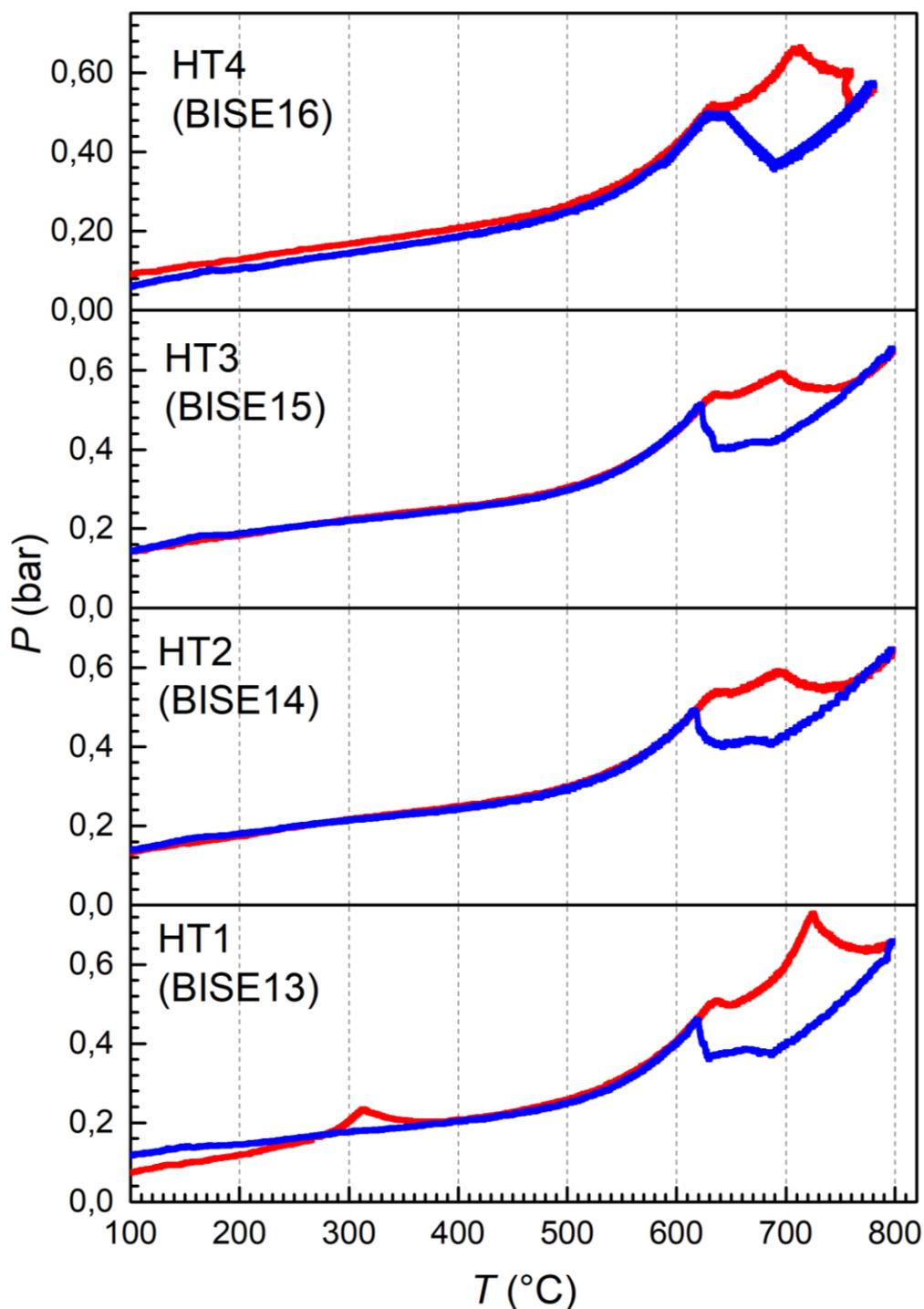


Figura 5.19 - Evolução do comportamento da pressão em função da temperatura para os quatro tratamentos térmicos aplicados na produção da amostra BISE16. O processo de aquecimento está representado em vermelho e o de resfriamento em azul.

A diferença de pressão entre o aquecimento e o resfriamento nas temperaturas mais baixas em HT4 indica que mais moléculas de selênio passaram a compor a amostra após o tratamento térmico. Esse comportamento é comum a todas as amostras. A cada tratamento térmico também é observado uma mudança significativa na curva de pressão para o resfriamento, no intervalo entre  $700$   $^{\circ}\text{C}$  e  $620$   $^{\circ}\text{C}$ . O comportamento

mais linear, em função da temperatura, indica que em HT4 a atmosfera da ampola é composta majoritariamente por moléculas com baixa interação de van der Waals, como nos experimentos de selênio puro em temperaturas mais baixas.

Para o caso especial da amostra BISE24, elaborada sem excesso de selênio, pode-se observar que a evolução dos tratamentos térmicos não promove as reações de síntese e/ou cristalização que são observadas nas demais amostras. Apenas em HT1 é possível verificar tais processos acontecendo de forma que interfira na medida de pressão. A Figura 5.20 mostra a evolução dos tratamentos térmicos para a amostra BISE24. O comportamento da pressão que se verifica após o primeiro tratamento térmico não corresponde ao da atmosfera residual de fechamento da ampola, em geral, um comportamento semelhante ao de um gás ideal. Este fato mostra que o Se sublimou devido à baixa pressão e passa a partir de então a compor a atmosfera da ampola, mesmo em baixas temperaturas. E como está na fase gasosa não compõe a amostra, fazendo com que se agrave a formação de vacâncias na estrutura do cristal. O que mais uma vez é compatível com a proposta de HUANG, F. T. et al. (2012), comentada na seção 2.5.2.

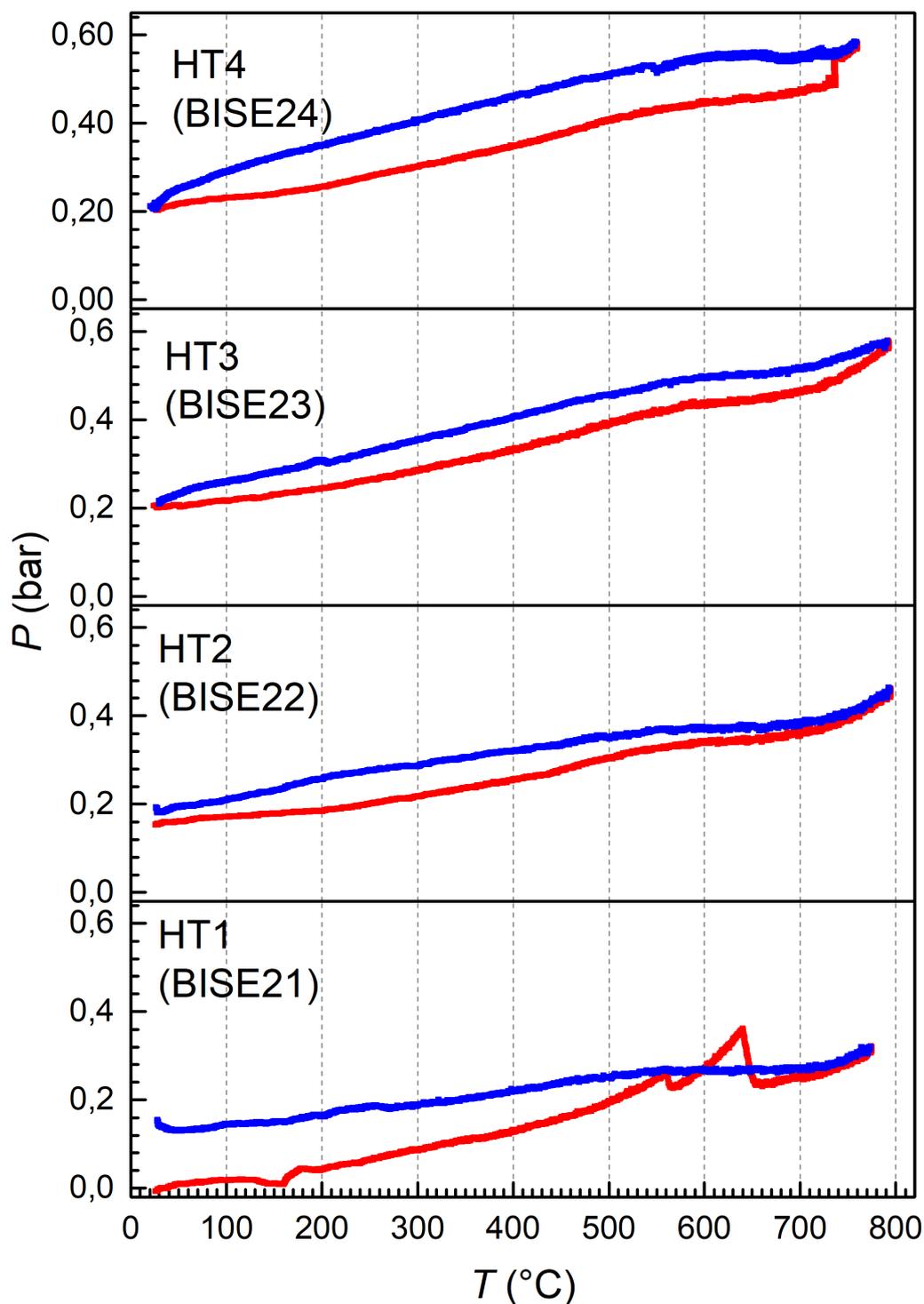


Figura 5.20 - Evolução do comportamento da pressão em função da temperatura para os quatro tratamentos térmicos aplicados na produção da amostra BISE24, sem excesso de selênio na sua preparação. O processo de aquecimento está representado em vermelho e o de resfriamento em azul.

A curva de DTA também se altera a cada ciclo de tratamento térmico. Na Figura 5.21 pode se observar que a intensidade da diferença de temperatura entre a amostra e o ambiente do forno diminui com a homogeneização da amostra, representada pelos tratamentos HT1, HT2 e HT3 consecutivamente. Em contrapartida a intensidade é

aumentada quando comparando os tratamentos HT3 e HT4, pois a baixa taxa de aquecimento e resfriamento deste último tratamento térmico melhora a cinética da reação.

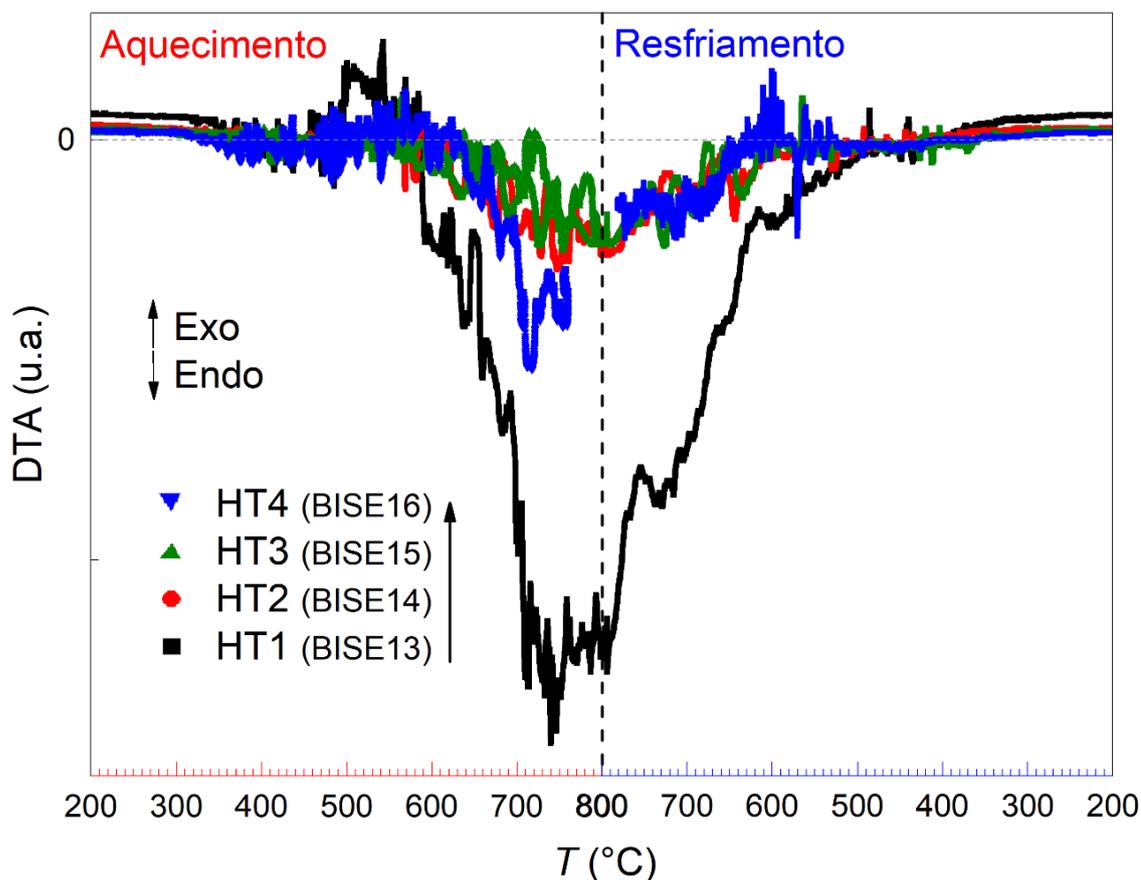


Figura 5.21 – Curva de DTA em função da temperatura ( $T$ ) para os tratamentos térmicos consecutivos da amostra BISE16. A intensidade da diferença de temperatura entre a amostra e ambiente do forno reduz com os tratamentos de homogeneização e aumenta com a redução da taxa de aquecimento e resfriamento, para uma amostra já homogeneizada.

A Figura 5.22 apresenta a evolução desses ciclos de tratamento térmico em questão. Novamente a análise apresenta os ciclos de resfriamento para enfatizar as transições provocadas pela própria amostra. O vale de transição endotérmica próximo de 570 °C das amostras com  $f_{xs} \approx 10 \text{ kg/m}^3$ , destacado na discussão da Figura 5.18, só está presente em HT4. Apesar de HT3 apresentar um pico de transição exotérmica próxima a este vale, em 563 °C, HT4 também o apresenta, porém em 560 °C.

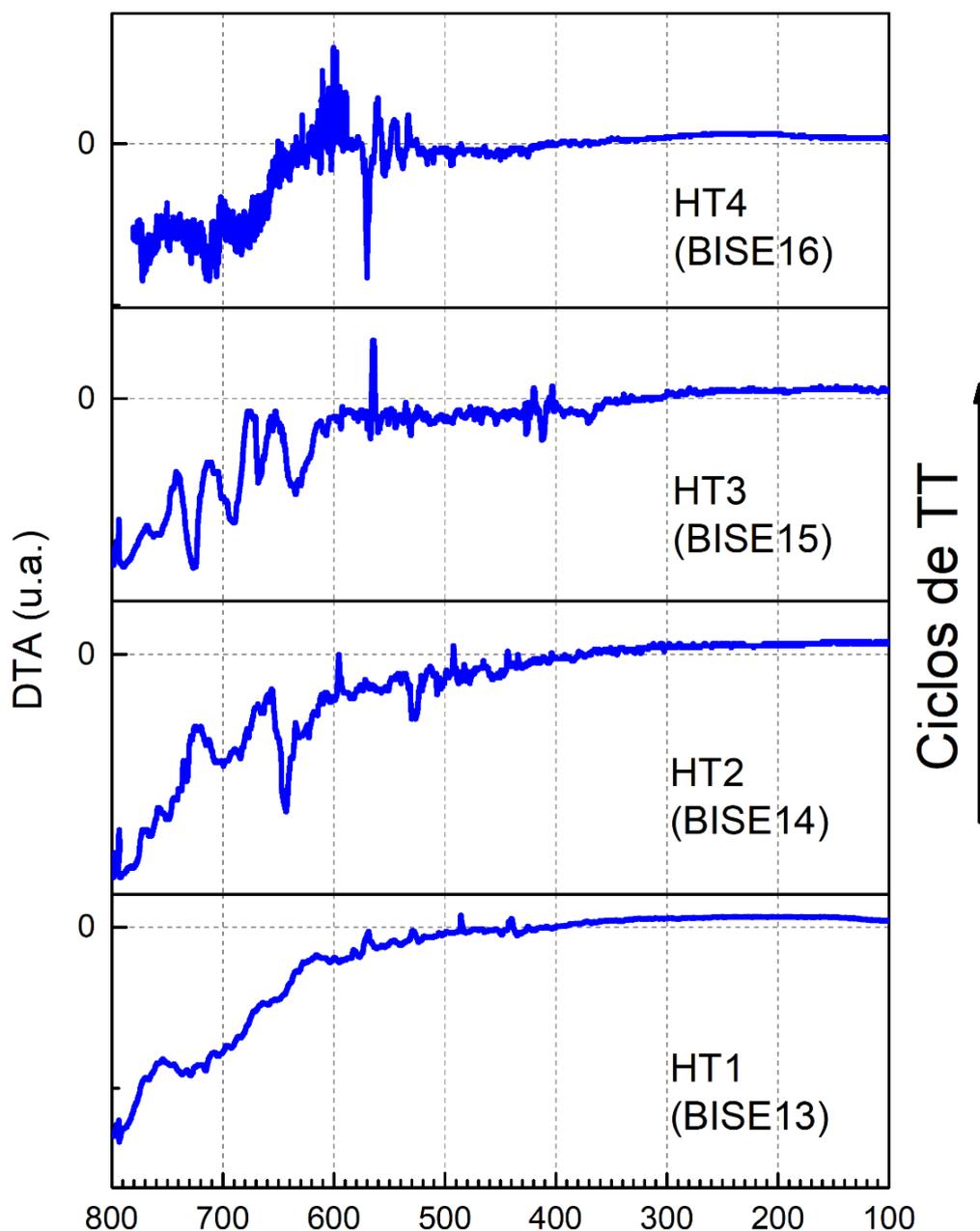


Figura 5.22 - Evolução do comportamento da curva de DTA em função da temperatura, durante o resfriamento, para os quatro tratamentos térmicos aplicados na produção da amostra BISE16.

A análise termobarométrica mostra então que os ciclos de tratamento térmico proporcionaram uma melhora considerável na cinética da reação que é refletida nas leituras de pressão e DTA. Essa melhora na cinética da reação por sua vez proporciona o aparecimento das propriedades mais relevantes do  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ .

### 5.3. Síntese das amostras com dopagem

As amostras com dopagem foram produzidas pelo método de substituição, onde o elemento de dopagem substitui algum dos elementos na estrutura cristalina do composto. Para isso, foram utilizados como elementos dopantes o alumínio e o gálio, utilizando a taxa de substituição de 1 % na estequiometria, também com cerca de 10 % de excesso e  $ff_{xs} = 10(1) \text{ kg/m}^3$ . As amostras foram produzidas seguindo a rota de síntese proposta com os quatro tratamentos térmicos consecutivos detalhados na seção 5.2.1. A Figura 5.23 exibe as fotografias das amostras, ainda encapsuladas, logo após a retirada do forno, sendo a de referência BISEAL dopada com alumínio e a BISEGA dopada com gálio.



Figura 5.23 - Amostras de  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  produzidas a partir de dopagem por substituição. (a) Amostra com dopagem de alumínio (BISEAL) ainda na ampola reação e (b) após o seccionamento com destaque para o dióxido de selênio em fase coloidal (vermelho) depositado nas paredes do tubo de armazenamento (Empendorf®). (c) Amostra com dopagem de Gálio (BISEGA) após e (d) antes da retirada da ampola de reação.

A amostra BISEAL formou um corpo coeso em bloco como as amostras com 4,0 g de  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  puro, além de se observar a presença de dióxido de selênio coloidal (vermelho). Esta foi a única amostra produzida que apresentou este resultado. Esse óxido de selênio, assim como a fase alotrópica monoclinica vermelha, é nocivo à saúde humana, mesmo em pequenas quantidades, demandando bastante cuidado na manipulação.

A amostra BISEGA apresentou parte da superfície muito especular de alto brilho, porém a amostra é extremamente frágil, quebradiça de difícil manipulação, chegando a se romper no momento da retirada da ampola.

As amostras com dopagem foram produzidas exclusivamente para verificação da configuração eletrônica de bandas, devido as propriedades específicas sugeridas pela literatura, conforme abordado na seção 2.5.1. Essas amostras foram manipuladas em caixa de luvas para embalagem, em atmosfera inerte, e encaminhamento direto ao LNLS, para não haver risco de contaminação.

A Figura 5.24 apresenta a evolução de  $P$  em função de  $T$  para a amostra dopada com alumínio. O comportamento dos barogramas é muito semelhante ao das amostras de  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  puro, contendo todas as regiões de transição discutidas anteriormente. Entretanto esta amostra apresentou uma transição mais intensa em torno de  $170\text{ }^\circ\text{C}$  no resfriamento, que não é comum a todos os experimentos com a evolução dos tratamentos térmicos.

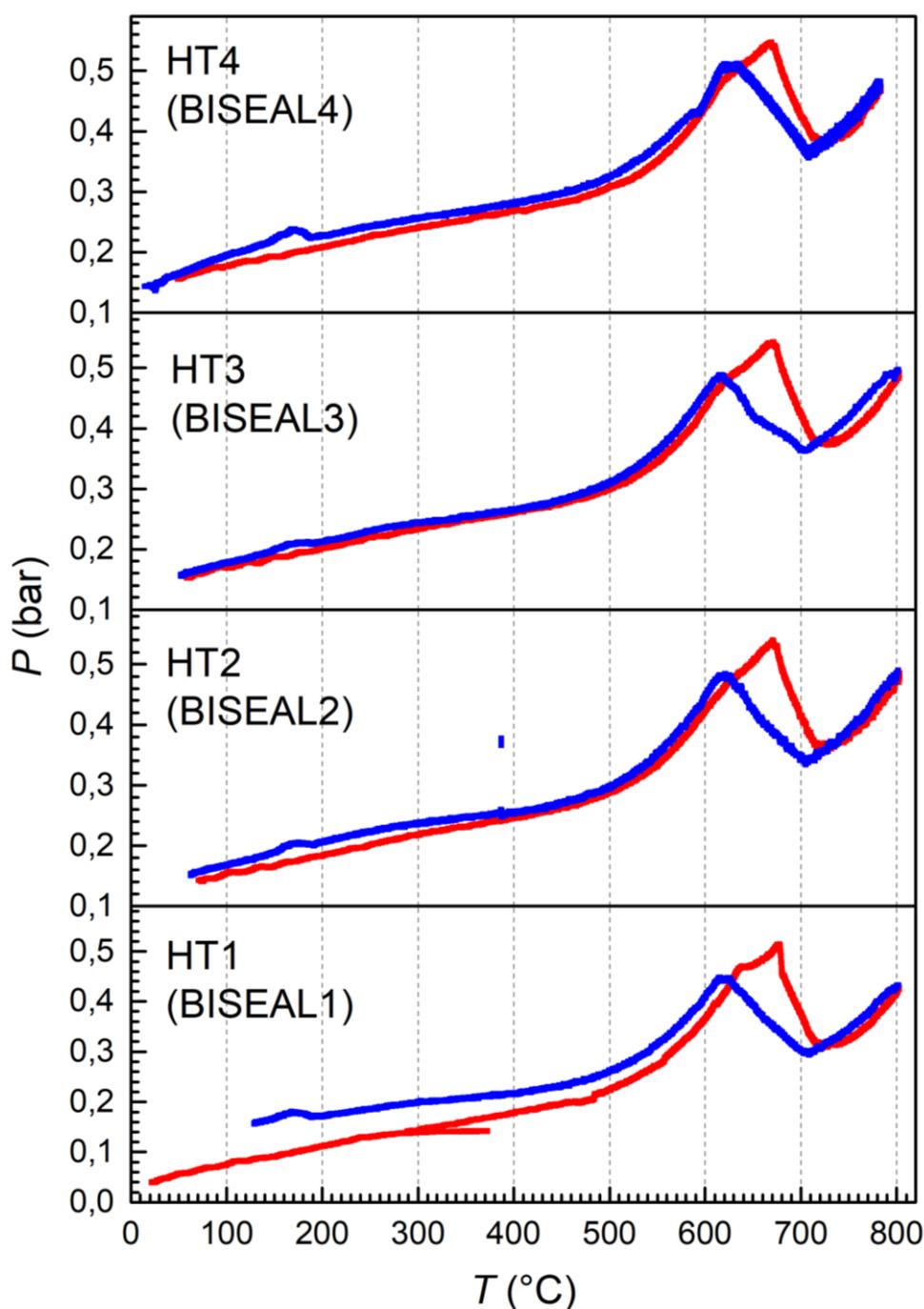


Figura 5.24 - Evolução do comportamento da pressão (P) em função da temperatura (T) para a síntese da amostra de  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  dopada com alumínio (BISEAL). As curvas de aquecimento estão em vermelho e as de resfriamento em azul.

Os experimentos realizados para a síntese da amostra dopada com gálio estão representados na Figura 5.25. Na evolução dos barogramas com a aplicação dos tratamentos térmicos, é possível perceber que as variações de pressão durante as transições de fase não são tão intensas quanto as demais amostras, não havendo pontos de inflexões, mas sim transições suaves entre as zonas discriminadas anteriormente. Assim como a amostra dopada com alumínio, esta apresentou uma

transição de sublimação mais intensa do Se em torno de 170 °C durante o resfriamento.

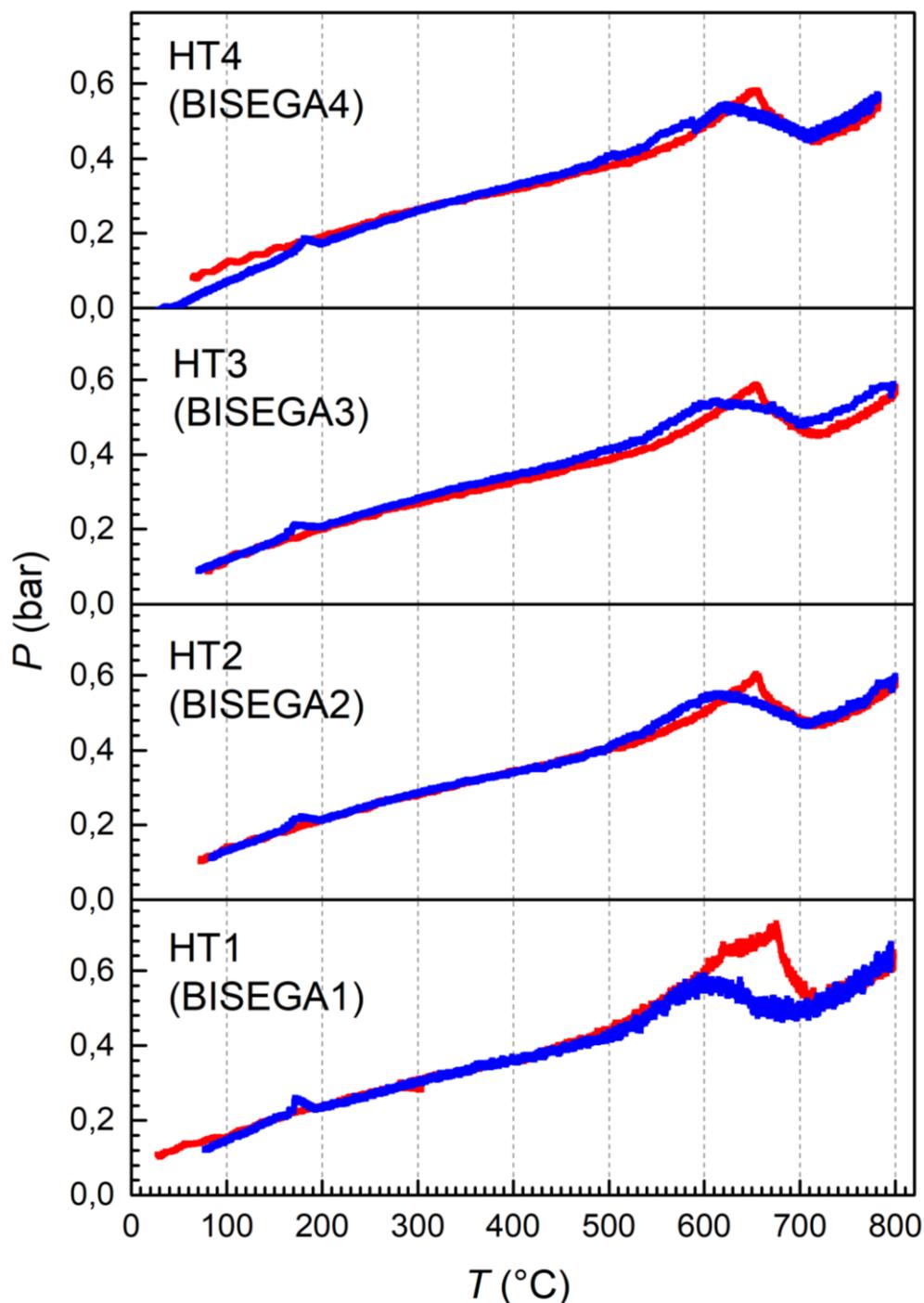


Figura 5.25 - Evolução do comportamento da pressão (P) em função da temperatura (T) para a síntese da amostra de  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  dopada com gálio (BISEGA). As curvas de aquecimento estão em vermelho e as de resfriamento em azul.

A diferença existente entre as curvas  $P \times T$  das duas amostras com dopagem metálica já indicam que haveria diferenças estruturais entre elas. A primeira citada, com

alumínio, possui um barograma com regiões com inflexões mais distintas que a segunda, com gálio. Isso indica que, em BISEAL, a energia do sistema está associada à quebra das ligações químicas ou formação do composto de acordo com a região, diferentemente de BISEGA, onde as transições foram mais suaves. Assim o cristal da amostra dopada com gálio apresentou estrutura quebradiça, inutilizando a amostra para caracterização de superfície.

## 5.4. Caracterização das amostras de $\text{Bi}_2\text{Se}_3$

### 5.4.1. DRX

A Figura 5.26 apresenta os difratogramas para o selênio cinza e o bismuto metálico utilizados nas reações de síntese do  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ , confirmando as informações do fabricante a respeito desses reagentes (cf. seção 4.1).

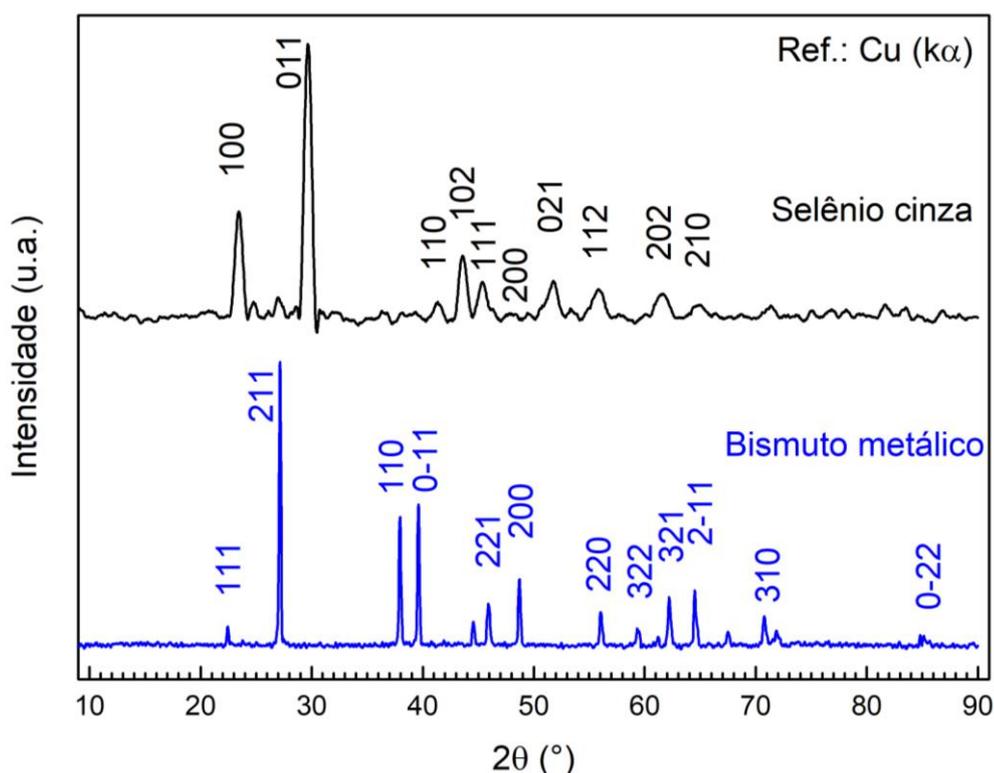


Figura 5.26 - Difratograma de raios-X dos reagentes, em pó, bismuto metálico (em azul) e selênio cinza (em preto) utilizados na síntese das amostras de  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ .

As amostras de  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  puro produzidas com o TBDTA e por MCE foram submetidas a difratometria de DRX de pó, obtido por maceração. As amostras produzidas

apresentaram o padrão de difração do  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  compatível com a literatura, conforme apresentado na Figura 5.27.

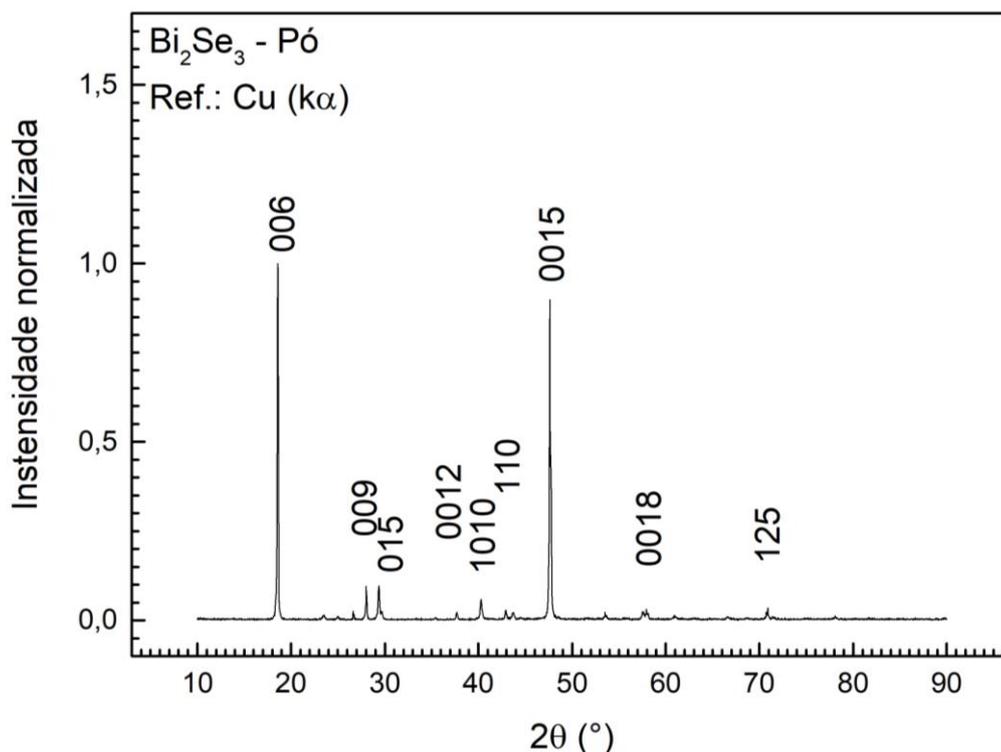


Figura 5.27 - Difratoograma de raios-X para uma amostra de  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  (BISE16) em pó.

Com esses padrões de difração, os parâmetros de rede encontrados foram  $a = 4,16(7) \text{ \AA}$ ,  $c = 28,62(7) \text{ \AA}$ , volume da célula =  $430(3) \text{ \AA}^3$ , que são compatíveis com os parâmetros encontrados na literatura<sup>31</sup>, exceto pelo fato de que o volume apresentou um desvio de 0,3%, porém a fonte não informa a incerteza associada a essa medida.

As amostras que apresentam melhor qualidade cristalina, possuem a propriedade de fácil clivagem. As folhas resultantes dessa clivagem também foram submetidas a difração de raios-X onde apresentaram um padrão característico como o descrito na Figura 5.28. Neste difratograma é possível verificar a alta intensidade do pico referente ao plano 0015, correspondente ao empacotamento da super célula composta de 3 camadas quintuplas (seção 2.5.1). Os picos de difração possuem os mesmos valores

<sup>31</sup>  $a = 4,143(5) \text{ \AA}$ ,  $c = 28.636(2) \text{ \AA}$  e volume  $V = 425,67 \text{ \AA}^3$  (seção 2.5.1).

de  $2\theta$  correspondentes do difratograma de pó apresentado acima, com um desvio percentual máximo de 0,15%.

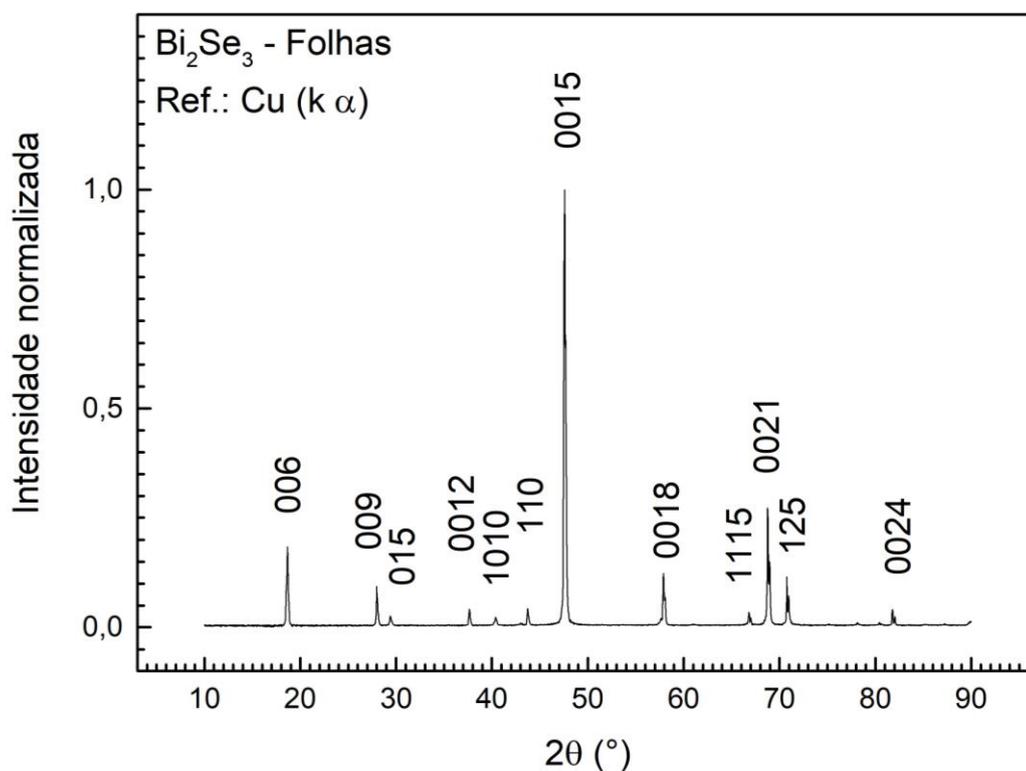


Figura 5.28 - Difratograma de raios-X para uma amostra de Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> em folhas clivadas da amostra (BISE16), com posicionamento dos planos paralelos ao plano do porta-amostras.

As amostras de Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>, cujo difratogramas são diferentes entre si, apresentaram apenas intensidades distintas para cada pico de difração, ou uma linha de base mais ruidosa, e novamente mantiveram a localização angular dos picos de intensidade. A comparação entre esses padrões de difração pode ser verificada na Figura 5.29.

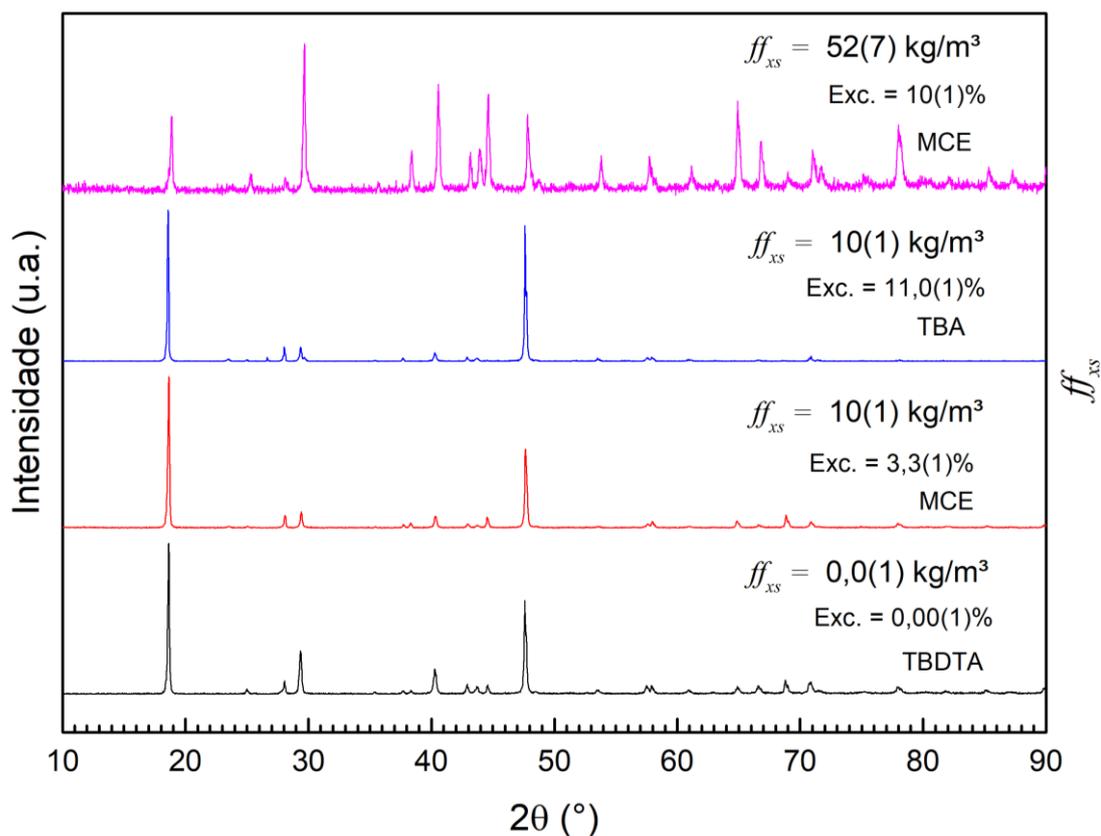


Figura 5.29 - Comparação entre os padrões de difração de raios-X entre amostras com diferentes proporções dos reagentes.

O comportamento observado acima indica que o tamanho do cristalito, que está relacionado a qualidade cristalina da amostra, não é afetado pela falta de Se, mas sim por uma quantidade muito acima do excesso ideal sugerido pela literatura. Esta observação é baseada na relação de Scherrer, a qual diz que o diâmetro médio das partículas é inversamente proporcional à largura à meia altura do pico de difração (SKOOG; HOLLER; NIEMAN, 2002).

#### 5.4.2. MEV e EDS

As imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura revelaram o padrão de empilhamento de camadas, com a característica de fácil clivagem (Figura 5.30) devido a uma simples intervenção mecânica. Essa característica é presente a todas as amostras de  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  puro produzidas com o TBDA, sendo que nas amostras maiores as camadas apresentam-se mais homogêneas.

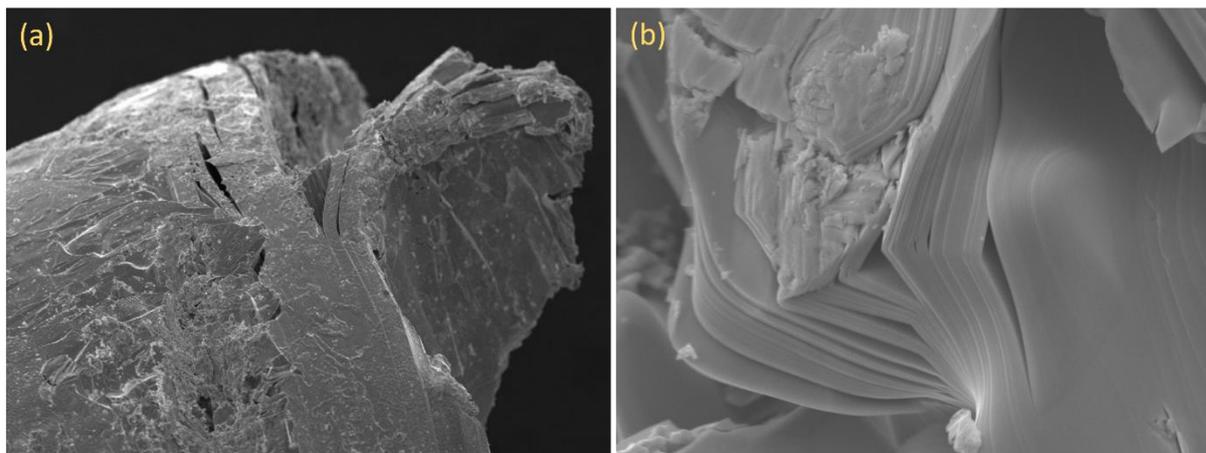


Figura 5.30 - Imagens obtidas por MEV destacando o empilhamento de camadas e a clivagem próxima à uma região de intervenção mecânica. Esse padrão é presente tanto nas (a) amostras com menor massa (BISE4), quanto nas (b) amostras maiores (BISE16). Ampliação de 70x e 1.000x respectivamente.

O padrão de empilhamento de camadas também é presente em escalas menores de comprimento, como pode ser observado na Figura 5.31. Nesta figura as imagens foram obtidas com ampliações de 1.000x a 100.000x, alterando-se quando necessário a tensão do feixe de elétrons, como destacado em cada imagem.

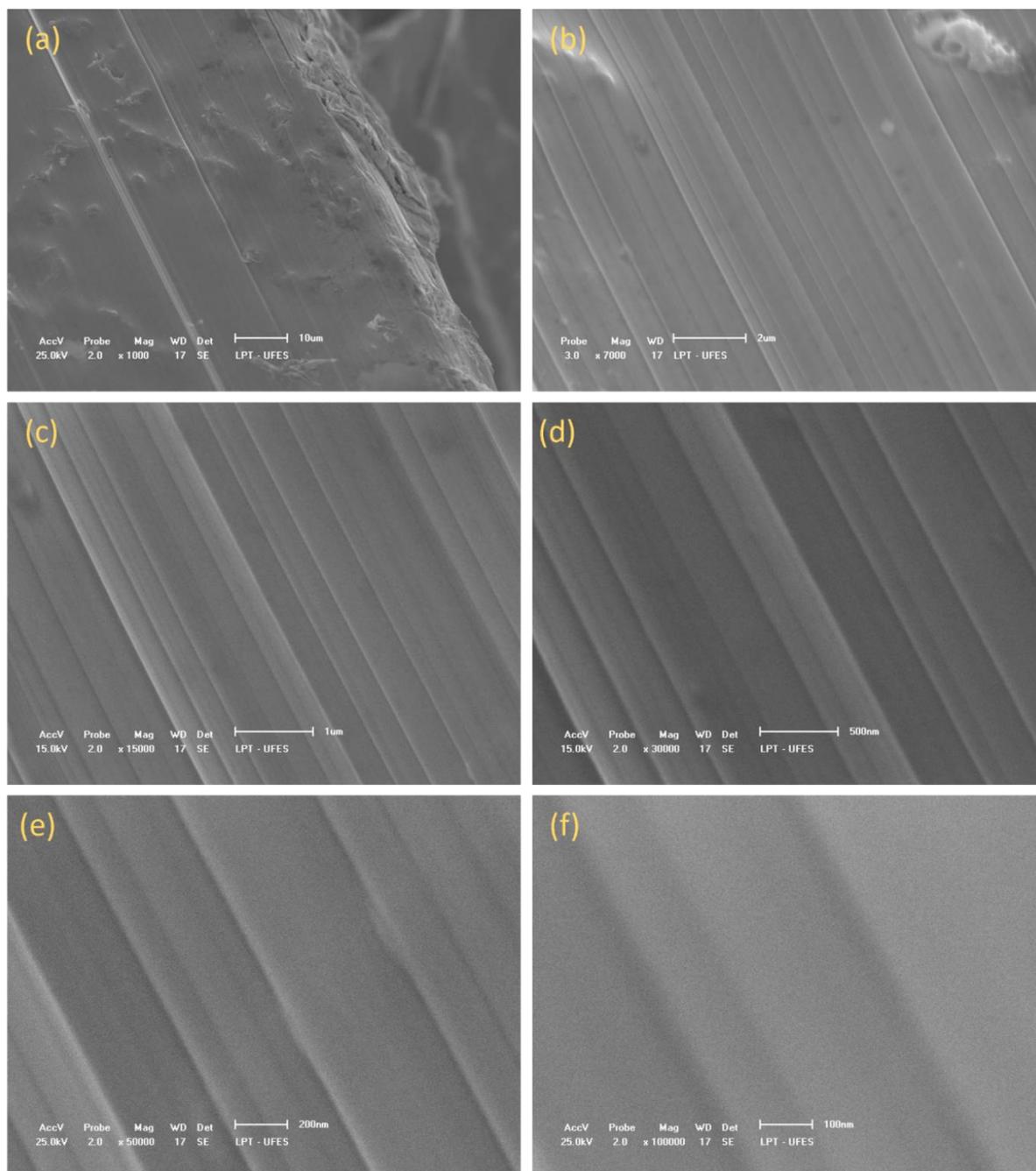


Figura 5.31 – Ampliação sequencial de uma região que apresenta o padrão de empilhamento de camadas da amostra BISE8. A mesma região foi ampliada em (a) 1.000x, (b) 2.000x, (c) 15.000x, (d) 3.000x, (e) 50.000x e (f) 100.000x.

Contudo, as amostras também apresentaram regiões muito heterogêneas, que foram destacadas na seção 5.2.2, com as fotografias após síntese. Essas regiões podem ser de duas naturezas distintas: Acúmulo de pequenos cristais que não se agregaram ao corpo maior da amostra, como na Figura 5.32, ou acúmulo do selênio em aglomerados de estruturas com formato pontiagudo devido ao excesso aplicado, como mostrado na Figura 5.33.

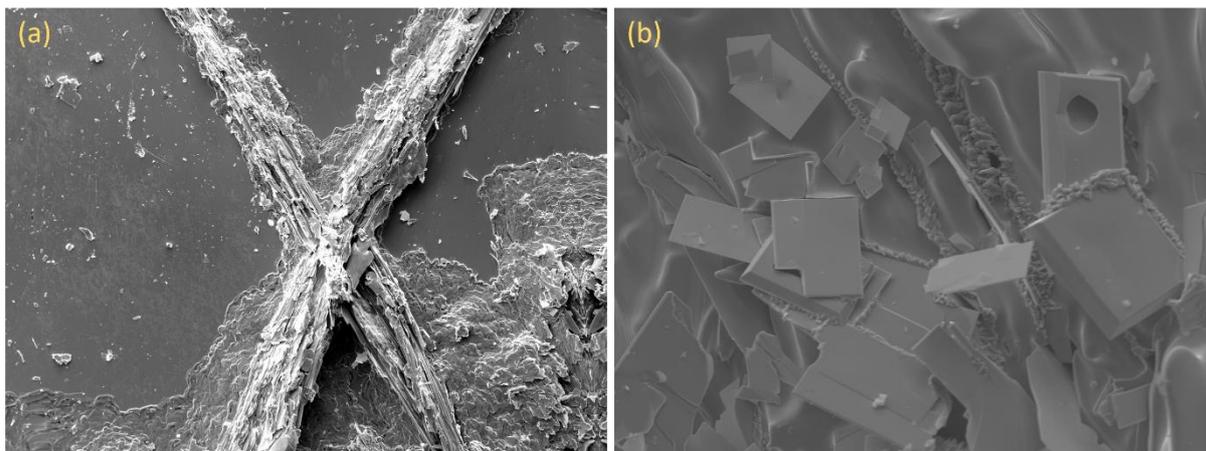


Figura 5.32 – Acúmulo de material heterogêneo sobre a superfície homogênea da amostra BISE16. (a) Região destacada sobre a superfície com ampliação de 40x e (b) ampliação de 600x desta região.

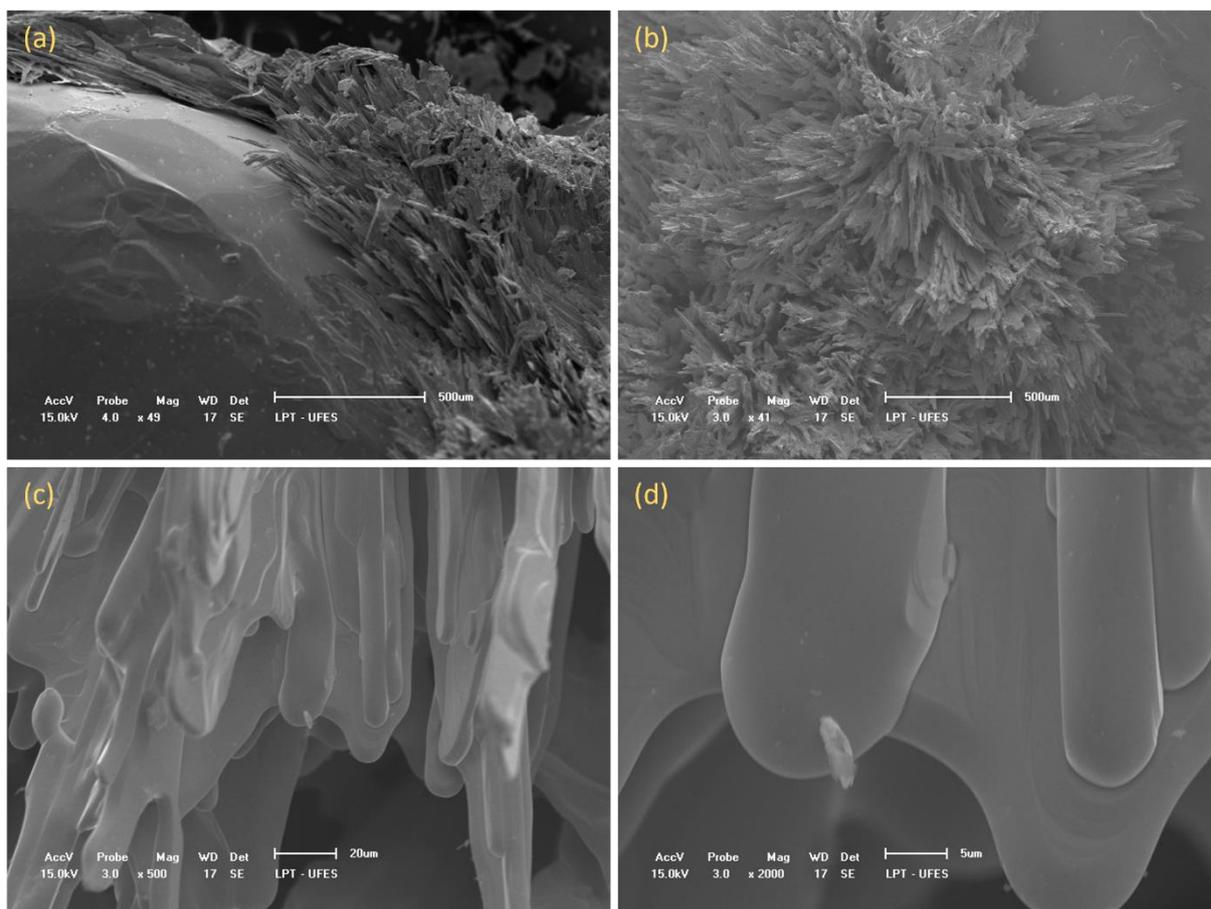


Figura 5.33 - Aglomerados heterogêneos de cor escura com estruturas de formato pontiagudo presente em partes da superfície das amostras, como a BISE8 representada. (a) Vista lateral de um aglomerado próximo à superfície homogênea, (b) vista frontal do aglomerado, (c) ampliação em 500x de uma porção de agulhas e (d) ampliação em 2.000x da mesma região.

As regiões dos aglomerados heterogêneos pontiagudos de cor escura possuem uma composição mais rica em Se, como pode ser observado nas medidas realizadas com o EDS, acoplado ao MEV, presentes na Figura 5.34.

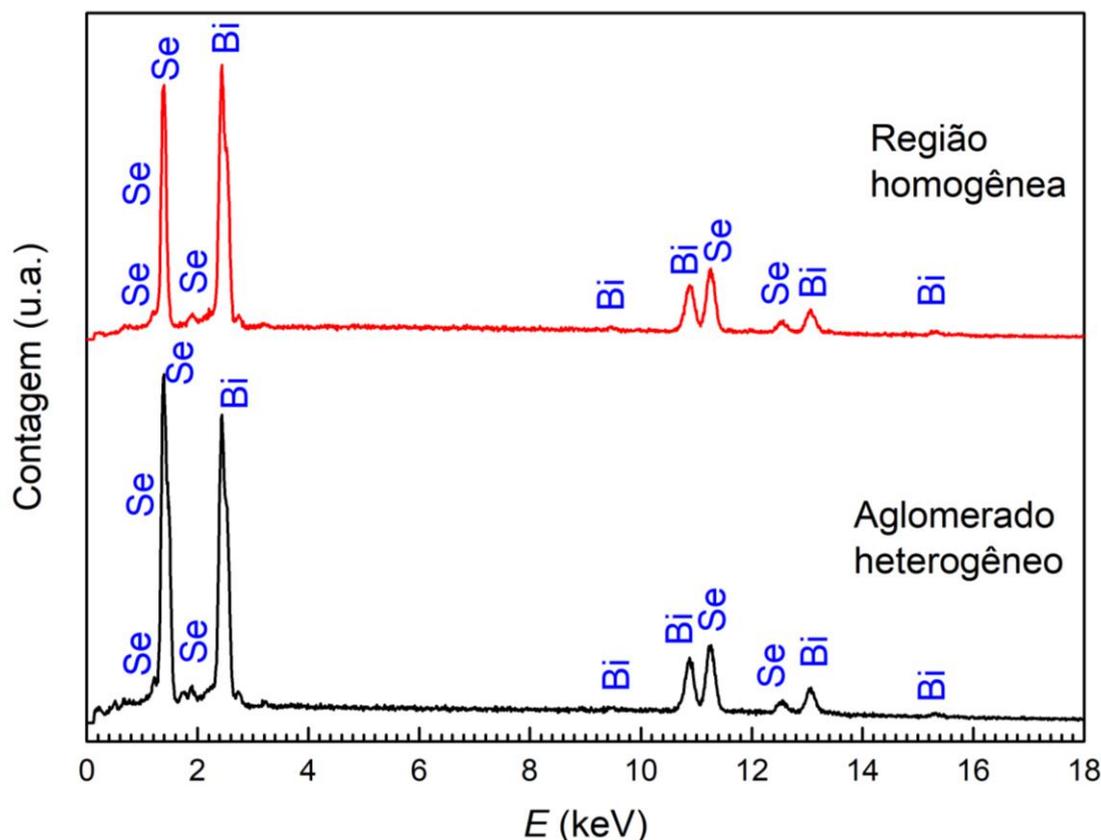


Figura 5.34 – Comparação entre contagens EDS para a região de superfície homogênea e da região do aglomerado heterogêneo de cor escura formado por estruturas de formato pontiagudo da amostra BISE8.

As amostras com maior massa apresentaram uma menor quantidade de regiões com o aglomerado heterogêneo de cor escura.

#### 5.4.3. Medidas de superfície – ARPES, LEED e XPS

Os efeitos topológicos do  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  se manifestam a partir da superfície do cristal. Para que isso ocorra, a superfície da amostra precisa apresentar um padrão monocristalino que pode ser identificado através da presença do padrão LEED detalhado na seção 4.2.3. A Figura 5.35 mostra a imagem obtida de uma das amostras que apresentaram essa propriedade de superfície.

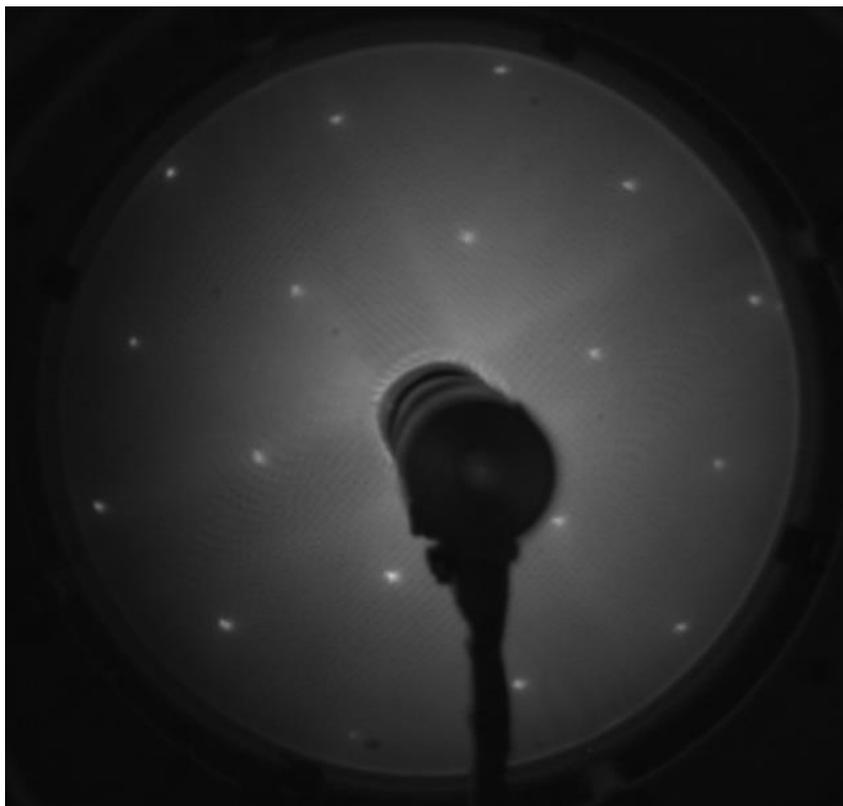


Figura 5.35 - Imagem do padrão LEED do  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  referente à amostra BISE12. Imagem obtida em parceria com o Laboratório de Física de Superfícies da UFMG.

Entretanto as amostras submetidas ao experimento de LEED precisam ser auferidas quanto a composição química antes do experimento de difração. Dentro da câmara do mesmo equipamento é possível realizar medidas de XPS para que seja verificada a composição química da amostra sob o vácuo da ordem de  $10^{-10}$  mbar. Uma vez que a clivagem é realizada dentro do equipamento, em ultra-alto-vácuo, isto possibilita que a amostra seja analisada por horas sem que ocorra contaminação da superfície. O espectro de XPS obtido para a mesma amostra da imagem de LEED acima está representado na Figura 5.36. Neste espectro é possível ver as linhas características relacionadas ao  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  confirmando a composição da amostra, mostrando inclusive que não houve contaminação após a clivagem. Mostra também que não houve formação de camadas de bismuto entre os gaps das QLs, o que é uma tendência deste composto apontada por HUANG, F. T. et al. (2012). Todas as amostras de  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  puro submetidas a esse procedimento apresentaram um comportamento semelhante.

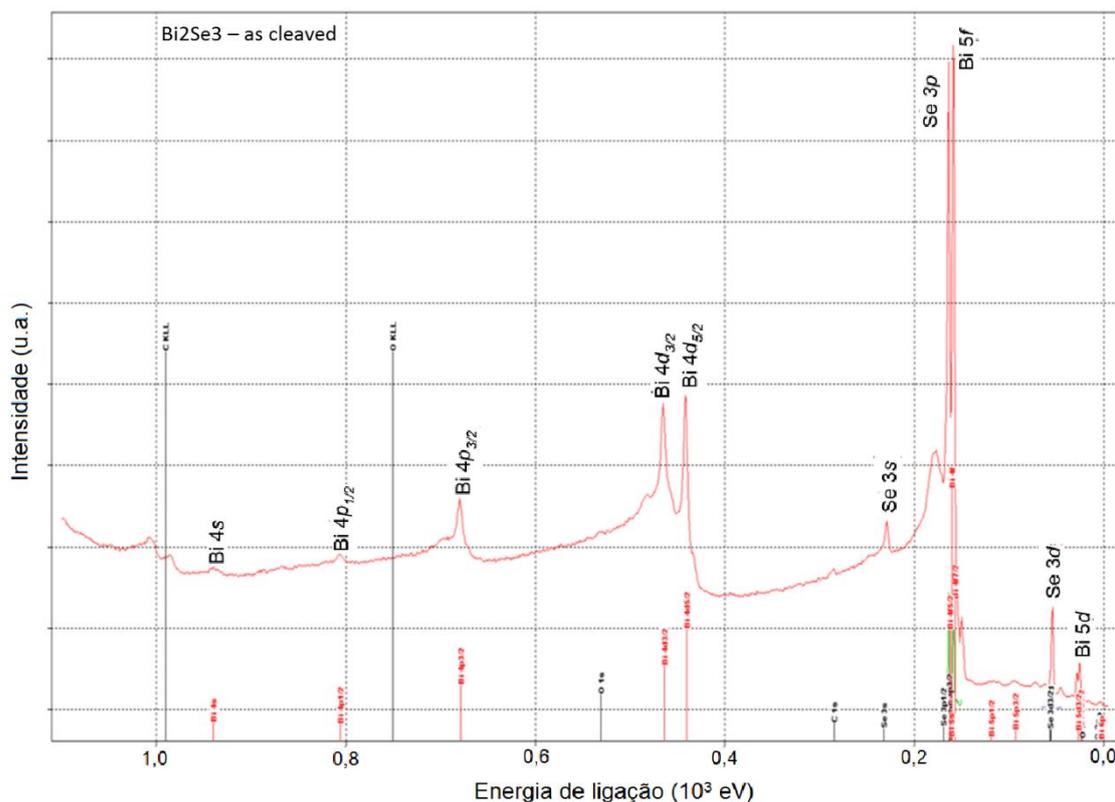


Figura 5.36 - Espectro de XPS para a amostra BISE12 que confirma a composição química da amostra. A medida é realizada com a amostra dentro da mesma câmara na qual será submetida ao experimento de LEED. Esta medida foi obtida em parceria com o Laboratório de Física de Superfícies da UFMG.

A menor amostra, a BISE4, não oferecia facilidade de clivagem como as demais, sendo mais rígida. A superfície após a clivagem não era homogênea como foi observado nas imagens de MEV. Esse fato impossibilitou a realização dos experimentos de superfície para esta amostra. A amostra BISE8, apesar de apresentar bom aspecto visual da superfície, não forneceu imagem de padrão LEED, e conseqüentemente não foi possível observar as curvas de fotoemissão. Das amostras restantes, de  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  puro produzidas com o TBDTA, apenas a BISE12 e a BISE16, ambas com  $m = 4,0$  g, apresentaram superfície capaz de gerar curvas de intensidade de fotoemissão com o comportamento esperado. A amostra BISE12 foi submetida aos experimentos de superfície na UFMG e LNLS enquanto a BISE16 apenas no LNLS.

A amostra BISE12 apresentou uma estrutura de bandas onde são reconhecidos os estados topológicos de superfície. É possível verificar nas curvas de intensidade de fotoemissão da Figura 5.37, nas orientações  $\vec{K}_x$  (a) e  $\vec{K}_y$  (b) do vetor de onda em torno do ponto  $\Gamma$ , o aparecimento do cone de Dirac como linhas cruzando as bandas de

valência e condução. Nesta imagem a intensidade, que está associada ao número de estados, é proporcional à tonalidade da escala de cinza, sendo o preto mais intenso. A Figura 5.37(c) é a representação da superfície de Fermi, ou seja, um corte transversal de (a) e (b) no nível de Fermi, mostrando que este está dentro da banda de condução. Os estados da banda de condução são representados pelo círculo preenchido que aparece dentro do gráfico, concêntrico ao círculo externo produzido pelo cone de Dirac. Esse fato indica que a qualidade de isolante (semicondutor) não foi alcançada, apesar do aparecimento dos estados topológicos de superfície, mostrando que a amostra BISE12, na verdade, é um condutor.

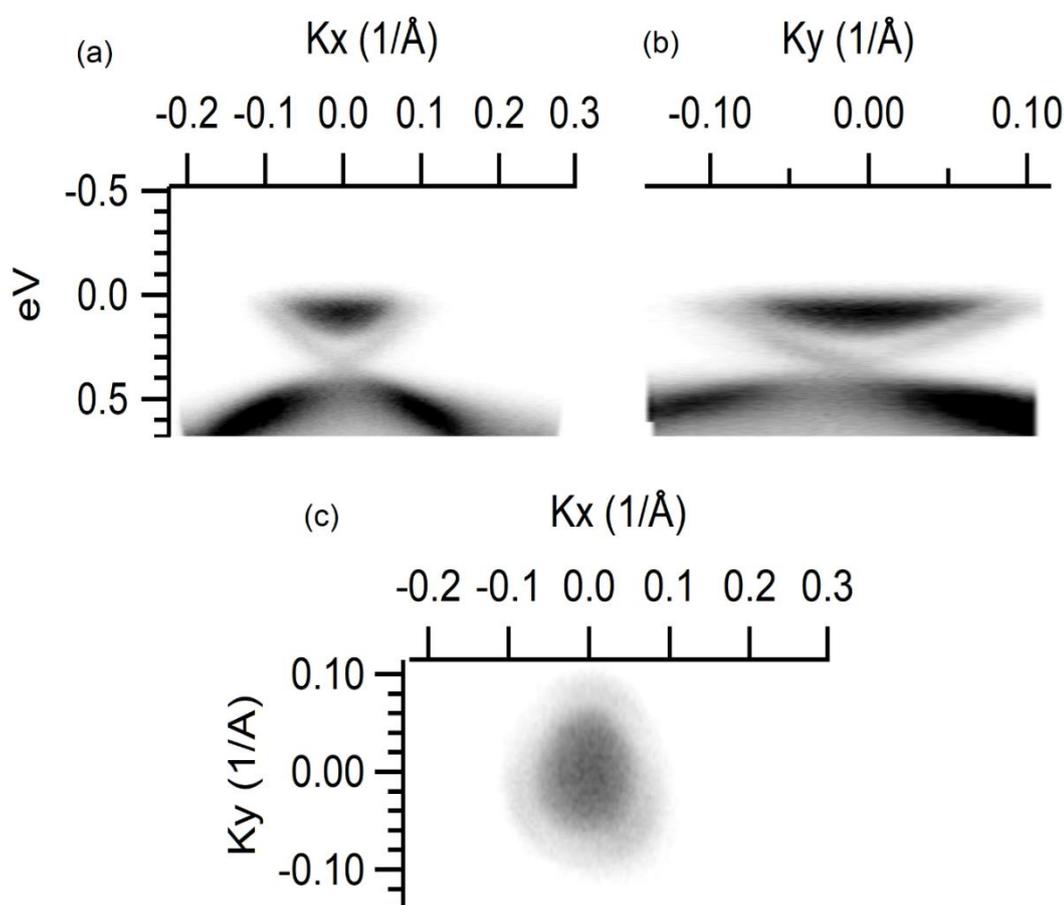


Figura 5.37 – Medidas de ARPES referentes à amostra BISE12. Curvas de intensidade de fotoemissão representando a estrutura de bandas na orientação (a)  $\vec{K}_x$  e (b)  $\vec{K}_y$  do vetor de onda. (c) Superfície de Fermi mostrando os estados condutores ao centro. Medida obtida à temperatura do  $N_{2(l)}$  no LNLS/PGM.

A amostra BISE16, que possui excesso de Se ligeiramente menor que a BISE12, possui boas características estruturais ressaltadas pelas caracterizações de raios-X e MEV. Esta amostra também apresentou os estados topológicos de superfície, contudo ainda mais intensos que a anterior, ressaltados pelos cones de Dirac observado na Figura 5.38, em (a) e (b). A intensidade nessa imagem está na escala “iron” onde as

partes mais claras representam um maior número de estados. Um canal de polarização de spin do cone de Dirac é projetado em (d) revelando o cruzamento de bandas. Esse experimento, com a banda de condução ajustada à origem, revela que o ponto de Dirac está situado, em torno de 0,15 eV. A imagem (c) representa o plano no nível de energia do ponto de Dirac. Esta imagem mostra que há uma quantidade de estados muito alta em um único ponto, o próprio ponto de Dirac, que gera uma intensidade de sinal semelhante a pontos dentro da banda de valência. A intensidade desse fenômeno é quantificada nas projeções gráficas presentes em (e) e (f), onde é observado uma diferença de cerca de 17 % na intensidade entre o centro e as bordas da escala de  $K_x$  e  $K_y$  adotadas.

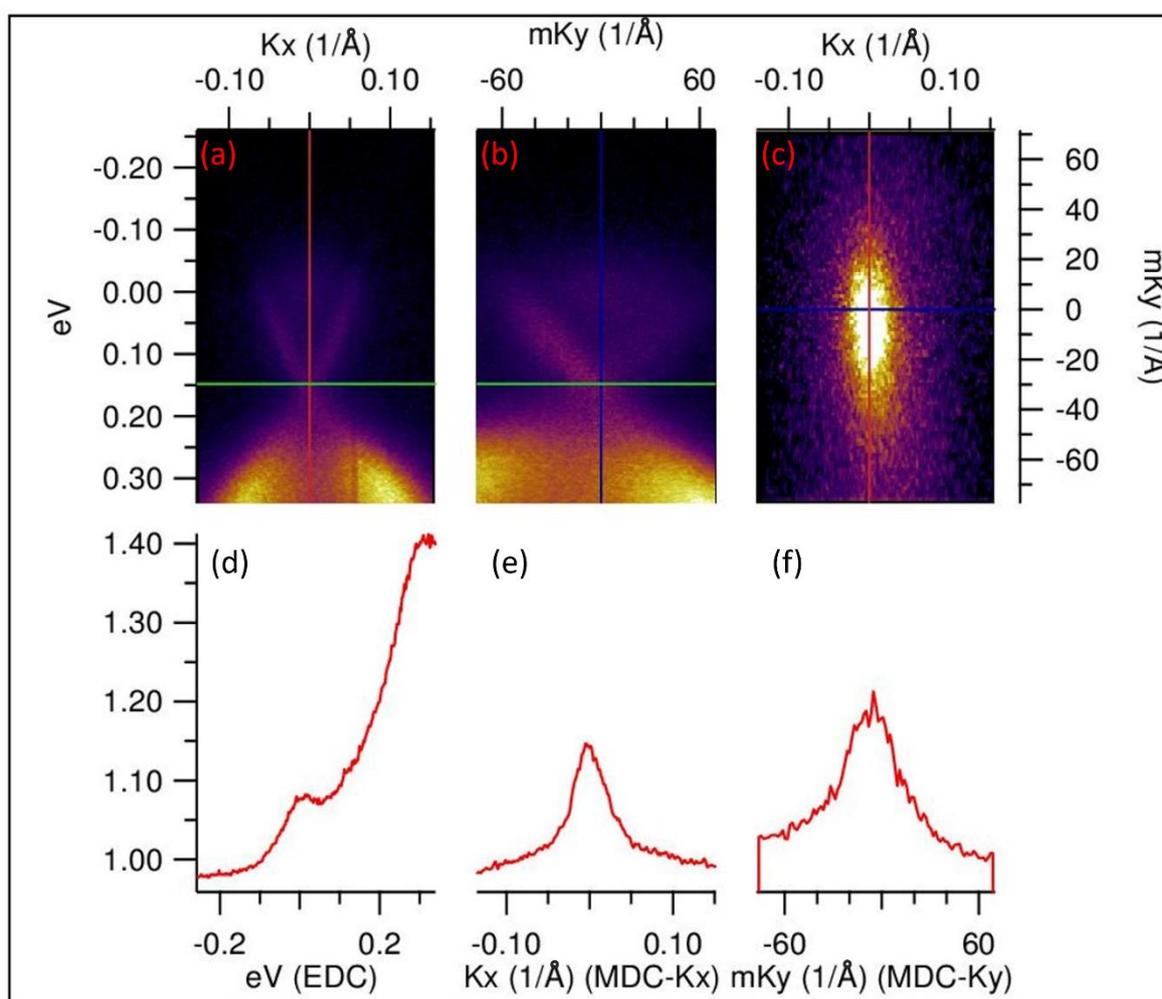


Figura 5.38 - Medidas de ARPES referentes à amostra BISE16. Curvas de intensidade de fotoemissão representando a estrutura de bandas na orientação (a)  $\vec{K}_x$  e (b)  $\vec{K}_y$  do vetor de onda; (c) seção transversal da estrutura de banda no nível de energia do ponto de Dirac; (d) projeção em z de um canal de polarização de spin que cruza as bandas de valência e condução, como função da contagem da distribuição de energia (EDC); (e) e (f) projeção de (c) em  $\vec{K}_x$  e  $\vec{K}_y$  respectivamente, como função da contagem de distribuição do momento (MDC). Medidas obtidas à temperatura do  $N_{2(0)}$  no LNLS/PGM.

Na Figura 5.39, referente a mesma amostra BISE16, a seção transversal foi feita no nível de Fermi. A superfície de Fermi na imagem (c) e suas projeções (e) e (f) mostram que o nível de Fermi praticamente toca o nível inferior de energia da banda de condução. A diferença da intensidade é inferior à resolução do aparelho impedindo uma análise quantitativa. A partir dessa análise não se pode afirmar que a amostra é um semicondutor como esperado teoricamente, entretanto, este resultado é superior a alguns dos trabalhos relevantes da literatura sobre este tipo de amostra (BIANCHI et al., 2012; CREPALDI et al., 2013; SULTANA et al., 2017; TSIPAS et al., 2014), e semelhante ao relatado por CHEN et al. (2010).

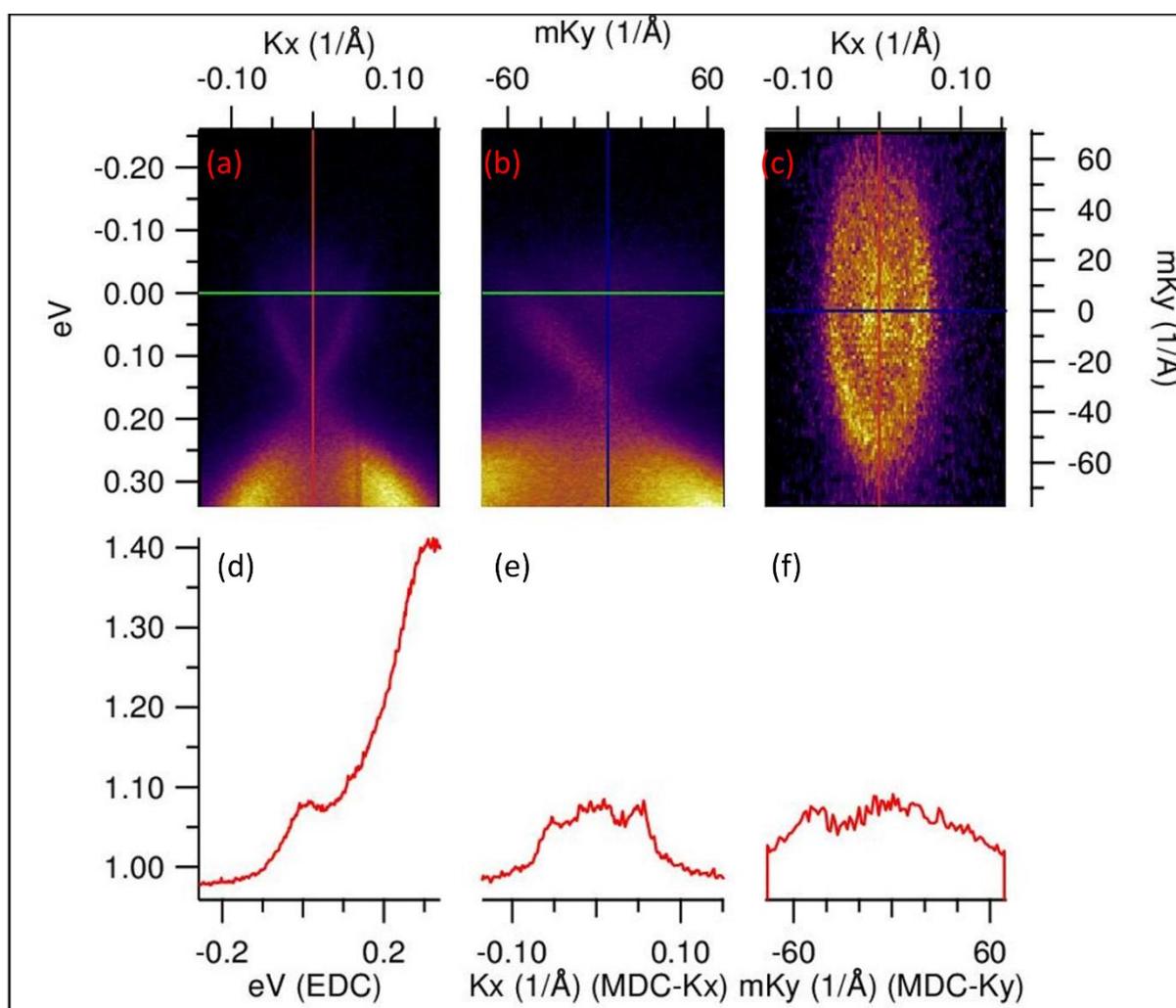


Figura 5.39 - Medidas de ARPES referentes à amostra BISE16. Curvas de intensidade de fotoemissão representando a estrutura de bandas na orientação (a)  $\vec{K}_x$  e (b)  $\vec{K}_y$  do vetor de onda; (c) seção transversal da estrutura de banda no nível da energia de Fermi; (d) projeção em z de um canal de polarização de spin que cruza as bandas de valência e condução, como função da contagem da distribuição de energia (EDC); (e) e (f) projeção de (c) em  $\vec{K}_x$  e  $\vec{K}_y$  respectivamente, como função da contagem de distribuição do momento (MDC). Medidas obtidas à temperatura do N<sub>2</sub>(l) no LNLS/PGM.

Como mencionado nas seções anteriores, a amostra dopada com Ga não apresentou um grau de cristalinidade que permitisse os estudos de superfície. Contudo a amostra dopada com Al a 1,0 %, apresentou uma estrutura cristalina que permitiu levantar o comportamento da estrutura de bandas por ARPES, também no LNLS. A Figura 5.40 exhibe o comportamento das curvas de intensidade de fotoemissão para esta amostra. Novamente é possível identificar os estados topológicos a partir da presença do cone de Dirac como a amostra anterior nas imagens (a) e (b), e na projeção dos estados em (d).

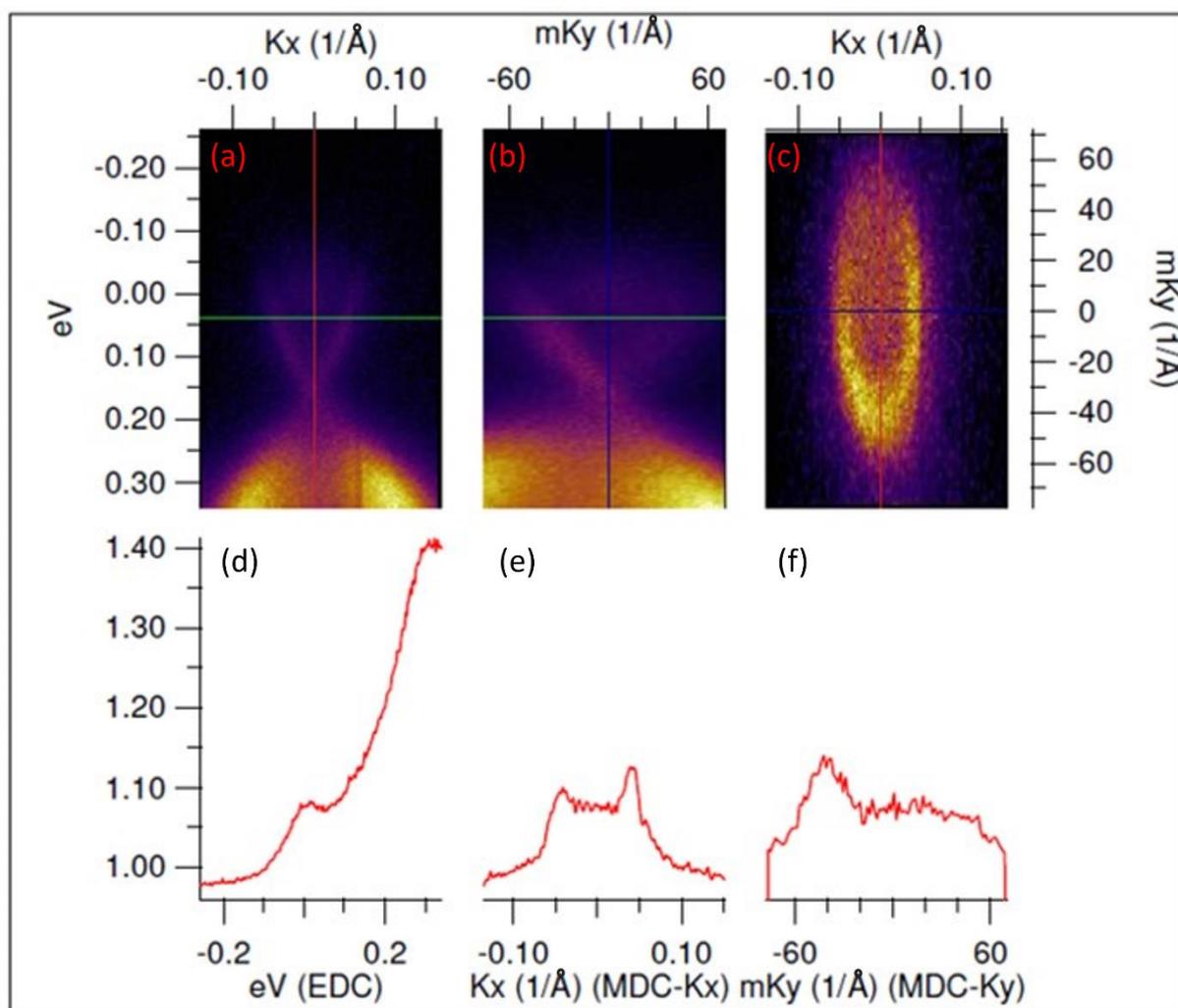


Figura 5.40 - Medidas de ARPES referentes à amostra BISEAL. Curvas de intensidade de fotoemissão representando a estrutura de bandas na orientação (a)  $\vec{K}_x$  e (b)  $\vec{K}_y$  do vetor de onda; (c) seção transversal da estrutura de banda no nível da energia de Fermi; (d) projeção em z de um canal de polarização de spin que cruza as bandas de valência e condução, como função da contagem da distribuição de energia (EDC); (e) e (f) projeção de (c) em  $\vec{K}_x$  e  $\vec{K}_y$  respectivamente, como função da contagem de distribuição do momento (MDC), que mostram que as intensidades dos estados neste nível de energia, devem-se às distribuições no cone de Dirac. Medidas obtidas à temperatura do N<sub>2(l)</sub> no LNLS/PGM.

Além disso, a Figura 5.40.c apresenta a seção transversal da estrutura de banda analisada no nível da Energia de Fermi, mostrando que a distribuição dos estados de energia se concentra no círculo externo mais claro. Ou seja, no próprio cone de Dirac, sem a contribuição da banda de condução como na amostra anterior. Este fato também é observado no gráfico (e). De acordo com o ajuste da origem em (a) e (b), verifica-se o nível da energia de Fermi, destacado em verde, abaixo do fundo da banda de condução do *bulk*. Esse comportamento é compatível com os resultados de simulação computacional de WIENDLOCHA (2016), que propôs que dopagens de até 1% de alumínio em uma amostra de  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  deslocam o nível de Fermi em direção à banda de valência, fazendo então com que a amostra apresentasse a propriedade esperada de isolante no *bulk*.

## 6. CONCLUSÕES

As modificações realizadas no analisador termobarométrico (TBA) que resultaram no desenvolvimento do TBDTA melhoraram a resolução das medidas de pressão em 10x, e a velocidade de aquisições de dados em 120x. A forma como este aparelho é construído proporciona diversas vantagens perante outras técnicas com aplicações semelhantes.

Obteve-se barogramas acurados do processo de aquecimento com sublimação e evaporação do selênio puro. Esses barogramas revelaram o comportamento de decomposições gasosas do Se, mostrando que um número cada vez maior de moléculas compõe a atmosfera da ampola de reação, sendo resultado do surgimento de espécies gasosas como um número de átomos cada vez menor. Esse resultado é compatível com experimentos de efusão acompanhados por espectroscopia de massas, presentes na literatura.

Também foi possível observar, nos processos de sublimação e evaporação do Se, que a pressão em função da temperatura é maior para amostras com menor fator de preenchimento ( $ff$ ), até um certo nível de temperatura. Este fenômeno contraria o comportamento esperado para um gás, seja o ideal ou o de van der Waals. Este fato pode estar relacionado a diferente composição da atmosfera na ampola de reação para amostras com diferentes valores de  $ff$ , indicando que as amostras menores têm, já em baixas temperaturas, concentrações mais altas de moléculas menores do gás, como  $Se_2$  e  $Se_3$ .

O aparelho também foi fundamental na identificação dos processos termodinâmicos que ocorrem com a amostra, durante a síntese isocórica do  $Bi_2Se_3$ . Foi possível identificar, através das medidas de pressão e DTA, os intervalos de temperatura, onde ocorrem as reações de evaporação do Selênio, decomposições gasosas, formação do composto com a reação entre o selênio e o bismuto, equilíbrio entre fases e a cristalização da amostra. A partir desses resultados foi possível elaborar uma rota de síntese com um conjunto de quatro tratamentos térmicos com configurações específicas, que favorecem a homogeneização da amostra e o próprio processo de cristalização. A evolução desses tratamentos térmicos também foi estudada com o TBDTA, que mostrou que a cada ciclo melhorava-se a cinética da reação através das

variações nos níveis de pressão e deslocamento das temperaturas das transições de fase que ocorriam com a amostra. Assim, o TBDTA torna mais rápido o processo de análise termodinâmica economizando em número de experimentos quando comparado com os métodos convencionais que realizam apenas uma medida de pressão por amostra.

Foram analisadas 3 propriedades principais almejadas do  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ . Foi identificado que essas propriedades estão relacionadas diretamente à sua síntese, são elas: 1) A homogeneidade do cristal; 2) a característica de semicondutor no *bulk*, em outras palavras, isolante de gap pequeno; e 3) o aparecimento dos estados topológicos de superfície.

A primeira é alcançada por dois fatores interrelacionados, que são a composição química, com necessidade das quantidades ideais do Bi e Se na estrutura cristalina e condições ideais de temperatura e pressão atingidos durante a síntese e cristalização do composto, que como foi visto, é estimulada por um valor ideal de fator de preenchimento do excesso de selênio ( $ff_{xs}$ ). Entretanto pode ser prejudicada de acordo com o metal utilizado para tentar-se alcançar a segunda propriedade destacada, como foi observado na amostra dopada com Ga, que não apresentava formação cristalina adequada para os experimentos relacionados às medidas de superfície.

A segunda propriedade está relacionada ao excesso de Se na preparação da amostra, mas também à adição de um metal que possa suprir a formação de vacâncias de Se, inerente ao processo de síntese do  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ . Essas vacâncias aumentam a densidade dos portadores de carga no cristal, transformando a amostra em um condutor. O melhor resultado de configuração eletrônica alcançado apenas com a variação da estequiometria foi fazer com que o nível de Fermi tocasse a banda de condução. O que ocorreu com um excesso de 10,0(1) % de Se e  $ff_{xs} = 10(1) \text{ kg/m}^3$ . Um nível ligeiramente maior de excesso fez com que a energia de Fermi estivesse na banda de condução tornando então o cristal um condutor. Os níveis menores de  $ff_{xs}$  dificultam a formação do composto interferindo na qualidade cristalina da amostra, ou seja, na primeira propriedade supracitada.

A terceira propriedade também está relacionada a qualidade cristalina do composto. Qualquer amostra que apresente uma boa superfície facilmente clivável apresentará

os estados topológicos de superfície, desde que a configuração química da amostra seja mantida. Essa é uma propriedade do  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ , que é resultado da própria hibridização dos orbitais  $p$  do Se e Bi. Este fato já é conhecido pela literatura desde os primeiros resultados experimentais do composto. Neste trabalho, apesar da maioria das amostras apresentarem boa qualidade cristalina, apenas as amostras de 4 g, com  $f_{xs}$  iguais a  $10 \text{ kg/m}^3$  foram possíveis de se realizarem medidas de ARPES, detectando a propriedade em questão. As demais amostras de  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  puro não apresentaram as características de superfície necessárias à medida.

O TBSDTA também proporcionou a identificação de uma das possíveis causas do elevado número de vacâncias de Se, acima do esperado, em amostras de  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ . Um experimento realizado com uma amostra sem excesso de selênio mostrou que uma parcela deste reagente foi depositada em uma região ligeiramente mais fria da ampola de reação, no próprio manômetro. Esse fato indica que, uma vez que o Se participa da reação química na fase gasosa, parte das moléculas estarão distribuídas por toda a ampola de reação e essas irão se condensar e/ou depositar em regiões fora da amostra. E ainda, o excesso de Se utilizado na preparação da amostra só é relevante na prevenção da formação de vacâncias se um determinado nível de  $f_{xs}$  for utilizado. Ou seja, a formação de vacâncias está relacionada à pressão de equilíbrio da formação do composto.

As curvas de intensidade de fotoemissão, representando a estrutura de bandas, obtidas com ARPES são compatíveis com o estudo teórico de WIENDLOCHA (2016), para a dopagem com Al a 1 %. Esta dopagem metálica fez com que o composto apresentasse a propriedade de isolante topológico, com o deslocamento da energia de Fermi para baixo da banda de condução do *bulk*. Entretanto, a dopagem com Ga, sugerida pelo mesmo autor, deve ser mais estudada para que a amostra apresente mais rigidez, para que seja possível realizar medidas de superfície.

## 7. PERSPECTIVAS E TRABALHOS FUTUROS

Alguns resultados deste trabalho mostraram que ainda há muitas questões a serem estudadas, com relação à síntese do  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  e a evaporação com a decomposição das espécies gasosas do selênio.

Alguns trabalhos já propuseram relações entre o excesso de selênio e a densidade de portadores de carga na síntese do  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ . Então, a relação entre o fator de preenchimento e a densidade dos portadores de carga poderá trazer resultados muito relevante para a literatura, uma vez que esse parâmetro se mostrou fundamental à síntese desse composto. Medidas de resistividade dessas amostras poderiam ser utilizadas em paralelo as medidas de ARPES para verificação do estado isolante.

Um projeto envolvendo Medidas de ARPES, LEED, XPS e STM in-situ submetido ao LNLS foi aprovado em uma das últimas janelas de seleção realizadas em 2019. Porém essas análises não foram realizadas até a interrupção das atividades desta Linha para que os SIRIUS fosse concretizado, logo em seguida a pandemia de COVID-19 dificultou a busca de outras colaborações para a realização destas análises. Com o término desta tese, o início das atividades do SIRIUS e o gradual retorno as atividades presenciais, possibilitando visitas colaborativas, estas análises de física de Superfície devem ser realizadas.

A tentativa de síntese do  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  dopado com 1 % de Ga produziu uma amostra frágil que não gerou padrão cristalino na superfície durante a clivagem. De acordo com o trabalho de WIENDLOCHA (2016), poderão ser produzidas amostras com taxa de substituição menor, até próximo de 0,01 %, sem alterar a configuração eletrônica. Além disso é preciso aprimorar as técnicas para a manipulação e clivagem do cristal.

O grande problema na determinação dos parâmetros termodinâmicos relacionados à energia dos sistemas estudados, está no fato de que não é possível saber a composição da atmosfera na ampola do TBDA, com as configurações atuais do aparelho. Deve-se procurar algum tipo de sistema que possa ser acoplado ao TBDA, para poder corrigir este problema, fornecendo uma proporção das espécies gasosas de Se durante os processos que envolvem a fase gasosa, possibilitando a obtenção

da constante de equilíbrio  $k$  da reação e conseqüentemente a obtenção da entalpia, energia livre de Gibbs e até mesmo a entropia.

Apesar de ter sido verificado a partir dos barogramas que o tratamento térmico influencia na formação do composto, é possível verificar como esse fato se manifesta nas propriedades estruturais da amostra após a síntese. Uma condição ideal poderia reproduzir as amostras de 4,0 g que apresentaram os melhores resultados com o TBDTA, submetendo-as diferentes etapas dos ciclos de tratamento térmico. Ainda nesse contexto, o HT4 poderia ser testado como único tratamento térmico para o caso de reagentes com granulidade menor, como pó, dispensando as etapas de homogeneização.

Levando em consideração os resultados obtidos nos experimentos com selênio puro, o aparelho TBDTA, com sua configuração padrão de volume, poderia ser modificado acoplado-se uma ampola de reação maior o quanto possível para que o fator de preenchimento demasiadamente baixo favoreça a análise termobarométrica das decomposições gasosas do selênio.

Alguns trabalhos da literatura relataram que medidas de RMN de Bismuto fornecem informações importantes do *bulk*, de amostras de  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  (NISSON et al., 2014; YOUNG et al., 2012). Essas informações podem auxiliar na determinação dos parâmetros estruturais e químicos em amostras de diferentes fatores de preenchimento.

## 8. REFERÊNCIAS

ADAM, A. M.; LILOV, E.; PETKOV, P. Effect of compositional dependence on physicochemical properties of Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> doped system. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 52, p. 1–7, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.mssp.2016.05.007>>.

ÅKE OLIN et al. **Chemical thermodynamics of Selenium**. Amsterdam: Elsevier B.V., 2005. v. 7.

ALYOSHIN, V. A.; MIKHAILOVA, D. A.; ANTIPOV, E. V. Synthesis of HgBa<sub>2</sub>CuO<sub>4+δ</sub> under controlled mercury and oxygen pressures. **Physica C: Superconductivity**, v. 271, n. 3–4, p. 197–204, nov. 1996. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0921453496005424>>.

ANTIPOV, A. V.; RUDNYI, E. B.; DOBROKHOTOVA, Z. V. Thermodynamic evaluation of the Bi-Se system. **Inorganic Materials**, v. 37, n. 2, p. 126–132, 2001.

APPELBAUM, I.; DREW, H. D.; FUHRER, M. S. Proposal for a topological plasmon spin rectifier. **Applied Physics Letters**, v. 98, n. 2, p. 2011–2014, 2011.

ATABAEVA, E. J.; A., M. S.; V., P. S. **Bismuth Selenide JPCD card 651312**. JPCD. [S.l: s.n.], 1973

ATKINS, P.; DE PAULA, J. **Physical Chemistry**. 9. ed. [S.l.]: Oxford University Press, 2010.

ATKINS, P.; JONES, L. **Princípios de Química**. 5. ed. New York: Bookman, 2012.

ATUCHIN, V. V. et al. Crystal growth of Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> and noble cleaved (0001) surface properties. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 236, p. 203–208, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jssc.2015.07.031>>.

ATUCHIN, V. V et al. Formation of Inert Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> ( 0001 ) Cleaved Surface. **Crystal Growth and Design**, v. 3, n. 0001, p. 5507–5514, 2011.

BARROS, B. R. et al. Uso de um analisador isocórico para otimização das condições de síntese de amostras supercondutoras HgRe<sub>1212</sub>. 2002, [S.l: s.n.], 2002.

BARROS, B. R. R. et al. Synthesis temperature optimization of HgRe 1212 using an changed TBA. **Physica C: Superconductivity**, v. 408–410, p. 879–880, ago. 2004. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0921453404005854>>.

BERKOWITZT, J.; CHUPKA, W. A. Equilibrium Composition of Selenium Vapor ; the Thermodynamics of the Vaporization of HgSe, CdSe, and SrSe. **Journal of Chemical Physics**, v. 45, n. 11, p. 4289–4302, 1966.

BERNEVIG, B. A.; HUGHES, T. L. **Topological Insulators and Topological Superconductors**. Princeton: Princeton University Press, 2013. v. 1.

BERNEVIG, B. A.; HUGHES, T. L.; ZHANG, S.-C. Quantum Spin Hall Effect and Topological Phase Transition in HgTe Quantum Wells. **Science**, v. 314, n. December, p. 1757–1761, 31 dez. 2006. Disponível em: <<https://www.degruyter.com/document/doi/10.4159/harvard.9780674368446.c10/html>>.

BIANCHI, M. et al. Coexistence of the topological state and a two-dimensional electron gas on the surface of Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>. **Nature Communications**, v. 1, n. 8, 2010.

\_\_\_\_\_. Simultaneous quantization of bulk conduction and valence states through adsorption of nonmagnetic impurities on Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>. **Physical Review Letters**, v. 107, n. 8, p. 2–5, 2011.

\_\_\_\_\_. The electronic structure of clean and adsorbate-covered Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>: An angle-resolved photoemission study. **Semiconductor Science and Technology**, v. 27, n. 12, 2012.

BOSOV, N. **Pressure measurement**. Disponível em: <<http://nbozov.com/article/post/65/Pressure-measurement>>. Acesso em: 2 dez. 2020.

BRAGA, N. C. **Como funcionam os sensores de Efeito Hall**. Disponível em: <<http://www.newtoncbraga.com.br/index.php/como-funciona/6640-como-funcionam-os-sensores-de-efeito-hall-art1050>>.

BREBRICK, R. F.; SU, C. H. Partial pressures for several In-Se compositions from optical absorbance of the vapor. **Journal of Phase Equilibria**, v. 23, n. 5, p. 397–408,

2002.

BROM, J. E. et al. Hybrid physical–chemical vapor deposition of Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> films. **Journal of Crystal Growth**, v. 452, p. 230–234, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2016.02.027>>.

BROOKS, L. S. The Vapor Pressures of Tellurium and Selenium. **Journal of the American Chemical Society**, v. 74, n. 1, p. 227–229, 1952.

CARACAS, R.; GONZE, X. First-principles study of the electronic properties of A<sub>2</sub>B<sub>3</sub> minerals, with A=Bi,Sb and B=S,Se. **Physics and Chemistry of Minerals**, v. 32, n. 4, p. 295–300, 2005.

CASSAR, D. R. Nucleação, crescimento de cristais, relaxação e escoamento viscoso em vidros de dióxido e diborato de lítio. p. 222, 2014.

CEVOLANI, M. B. **ANÁLISE TERMOBAROMÉTRICA APLICADA À DECOMPOSIÇÃO DO OXALATO DE CÁLCIO HIDRATADO**. 2017. Universidade Federal do Espírito Santo, 2017.

CHANG, J.; REGISTER, L. F.; BANERJEE, S. K. Topological insulator Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> thin films as an alternative channel material in metal-oxide-semiconductor field-effect transistors. **Journal of Applied Physics**, v. 112, n. 12, 2012.

CHEN, Y. L. et al. Experimental Realization of a Three-Dimensional. **Science**, v. 1173034, n. 178, p. 325, 2009.

\_\_\_\_\_. Massive dirac fermion on the surface of a magnetically doped topological insulator. **Science**, v. 329, n. 5992, p. 659–662, 2010.

CHENG, E. et al. Pressure-induced superconductivity and topological phase transitions in the topological nodal-line semimetal SrAs<sub>3</sub>. 2020.

CHENG, P. et al. Landau quantization of topological surface states in Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>. **Physical Review Letters**, v. 105, n. 7, p. 2–5, 2010.

CHIATTI, O. et al. 2D layered transport properties from topological insulator Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> single crystals and micro flakes. **Scientific Reports**, v. 6, n. May, p. 1–11, 2016.

CHOI, I.-M.; WOO, S.-Y.; KIM, Y.-K. Evaluation of high temperature pressure sensors. **Review of Scientific Instruments**, v. 82, n. 3, p. 035112, mar. 2011. Disponível em: <<http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.3557419>>.

CHOI, I. M.; WOO, S. Y.; KIM, Y. K. Evaluation of high temperature pressure sensors. **Review of Scientific Instruments**, v. 82, n. 3, 2011.

CHOWDHURY, Z. Z. et al. Application of Graphitic Bio-Carbon using Two-Level Factorial Design for Microwave-assisted Carbonization. **Bioresources**, v. 11, n. 2, p. 3637–3659, 2016. Disponível em: <<https://bioresources.cnr.ncsu.edu/resources/application-of-graphitic-bio-carbon-using-two-level-factorial-design-for-microwave-assisted-carbonization/>>.

CORREA, V. F.; CASTRO, F. J. First-Order Phase Transformation at Constant Volume : A Continuous Transition? **Entropy**, v. 24, n. 31, p. 1–15, 2022.

CREPALDI, A. et al. Evidence of reduced surface electron-phonon scattering in the conduction band of Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> by nonequilibrium ARPES. **Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics**, v. 88, n. 12, p. 1–5, 2013.

CUI, H.; LIU, H.; WANG, J.; et al. Sonochemical synthesis of bismuth selenide nanobelts at room temperature. **Journal of Crystal Growth**, Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>nanobeltsSintese sonoquimicaroom temperature, v. 271, p. 456–461, 2004.

CUI, H.; LIU, H.; LI, X.; et al. Synthesis of Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> thermoelectric nanosheets and nanotubes through hydrothermal co-reduction method. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 177, n. 11, p. 4001–4006, 2004.

CUNHA, A. G. et al. A novel thermobaric analyser: in situ measurement of gas pressure during synthesis in sealed quartz tube at high temperatures. **Superconductor Science and Technology**, v. 13, n. 11, p. 1549–1552, 1 nov. 2000. Disponível em: <<https://iopscience.iop.org/article/10.1088/0953-2048/13/11/307>>.

\_\_\_\_\_. An improved analyzer for measuring in-situ gas pressure in sealed quartz tube, and absolute and differential temperatures in heat treatments up to high temperatures. **Journal of Instrumentation**, v. 16, n. P07054, p. 1–14, 2021.

\_\_\_\_\_. **Análise termobarométrica aplicada à síntese de supercondutores cerâmicos de mercúrio**. 1999. Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, 1999.

\_\_\_\_\_. Rhenium effect in the formation and stability of  $\text{HgCaO}_2$  and  $\text{Hg}_{1-x}\text{Re}_x\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$  superconductor. **Physica C: Superconductivity**, v. 356, n. 1–2, p. 97–106, jul. 2001. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0921453401000892>>.

DE OLIVEIRA, M. A. P. H. Estados Eletrônicos de Superfície na face ( 111 ) do Au , Cu 3 Au e Sulfeto sobre Cu 3 Au por Espectroscopia de Fotoelétrons Resolvida em Ângulo ( ARPES ) Orientador : Edmar Avellar Soares. n. 111, 2020.

DEBONI, H. **Elemento Selênio**. Disponível em: <[www.deboni.he.com.br/dic/quim1\\_034.htm](http://www.deboni.he.com.br/dic/quim1_034.htm)>.

DEDI et al. Thermoelectric Characteristics of A Single-Crystalline Topological Insulator  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  Nanowire. **Nanomaterials**, v. 11, n. 3, p. 819, 23 mar. 2021. Disponível em: <<https://www.mdpi.com/2079-4991/11/3/819>>.

DENARI, G. B.; CAVALHEIRO, É. T. G. **Princípios e Aplicações de Análise Térmica**. 1. ed. São Carlos: Univesidade de São Paulo - Instituto de Química de São Carlos, 2012.

DENBIGH, K. G. The Principles of Chemical Equilibrium. **The Principles of Chemical Equilibrium**, 1981.

DIAS, L. G. **Aula 11 – Bandas de energia em cristais**. Disponível em: <[https://efisica2.if.usp.br/pluginfile.php/6021/mod\\_resource/content/0/Bandas\\_de\\_energia\\_em\\_cristais\\_Aula\\_11.pdf](https://efisica2.if.usp.br/pluginfile.php/6021/mod_resource/content/0/Bandas_de_energia_em_cristais_Aula_11.pdf)>. Acesso em: 4 out. 2021.

DIMITROV, D. et al. Crystals growth of topological insulators in  $\text{Bi}_2(\text{SexTe}_{1-x})_3$  system. **Bulgarian Chemical Communications**, v. 45, n. SPEC. ISSUE B, p. 226–228, 2013.

DODD, L. E. The vapor pressure curves of solid and liquid selenium near the melting point. **Journal of the American Chemical Society**, v. 42, n. 8, p. 1579–1594, 1920.

DOS REIS, D. D. et al. Surface structure of  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  (111) determined by low-energy

electron diffraction and surface x-ray diffraction. **Physical Review B**, v. 88, n. 4, p. 414041–414044, 2013. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.88.041404>>.

FERREIRA, D. F. **ANÁLISE MULTIVARIADA Daniel Furtado Ferreira**. [S.l: s.n.], 1996. v. 35. Disponível em: <[https://docs.ufpr.br/~niveam/micro da sala/Aulas - Internet/multivariada/multivariada.pdf](https://docs.ufpr.br/~niveam/micro_da_sala/Aulas_Internet/multivariada/multivariada.pdf)>.

FRANZ, M. et al. **Contemporary Concepts of Condensed Matter Science: Topological insulators**. Amsterdam: Elsevier, 2013.

FRANZ, M.; MOLENKAMP, L. **Topological insulators**. [S.l: s.n.], 2015.

GEROLA, A. P. et al. DETERMINAÇÃO DA ENTALPIA DE VAPORIZAÇÃO DE LÍQUIDOS PELO MÉTODO DO ISOTENISCÓPIO DE SMITH E MENZIES. **Quimica Nova**, v. 33, n. 2, p. 482–488, 2010.

GOBRECHT, H.; SEECK, S. Abhängigkeit der effektiven Masse von der Ladungsträgerkonzentration im Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>. **Zeitschrift für Physik**, v. 222, n. 1, p. 93–104, 1969.

GONÇALVES, P. H. R. **Structural and electronic transformations upon heating of the Topological Insulator Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>**. 2018. 75 f. 2018.

GREINER, W.; NEISE, L.; STÖCKER, H. **Thermodynamics and Statistical mechanics**. [S.l: s.n.], 1997.

GRIGORE SIMON; ESSENE, E. J. Phase Relations among Selenides, Sulfides, Tellurides, and Oxides' I. Thermodynamic Properties and Calculated Equilibria. **Economic Geology**, v. 91, p. 1183–1208, 1996.

GUO, L. et al. Ashcorft Mermim solution HW3. **Physical Review Letters**, v. 95, n. 1, p. 1–4, 2018.

HASAN, M. Z.; KANE, C. L. Colloquium: Topological insulators. **Reviews of Modern Physics**, v. 82, n. 4, p. 3045–3067, 2010.

HASAN, M. Z.; KANE, C. L. Topological Insulators - abeginners guide. v. cond-mat.m,

p. 1–6, 2009. Disponível em:  
<<http://arxiv.org/abs/1002.3895v1%5Cnpapers://738050a5-892d-42fc-96d0-8ffa693f2594/Paper/p3258>>.

HAYASHI, K.; NAKAHIRA, M. Stability and the equilibrium selenium vapor pressure of the VSe<sub>2</sub> phase. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 24, n. 2, p. 153–161, 1978.

HONG, S. S. et al. Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> topological insulator nanoribbons. **Nature Communications**, 2012.

HRUBAN, A. et al. Influence of chemical composition of liquid phase and growth process on physical properties of Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>, Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> and Bi<sub>2</sub>Te<sub>2</sub>Se compounds. **Acta Physica Polonica A**, v. 120, n. 5, p. 950–953, 2011.

\_\_\_\_\_. Reduction of bulk carrier concentration in Bridgman-grown Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> topological insulator by crystallization with Se excess and Ca doping. **Journal of Crystal Growth**, v. 407, p. 63–67, 2014.

HSIEH, D.; XIA, Y.; QIAN, D.; et al. A tunable topological insulator in the spin helical Dirac transport regime. **Nature**, v. 460, n. 7259, p. 1101–1105, 2009. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1038/nature08234>>.

HSIEH, D.; XIA, Y.; WRAY, L.; et al. Observation of unconventional quantum spin textures in topological insulators. **Science**, v. 323, n. 5916, p. 919–922, 2009.

HUANG, F. T. et al. Nonstoichiometric doping and Bi antisite defect in single crystal Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>. **Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics**, v. 86, n. 8, p. 1–5, 2012.

HUANG, J. Y.-K.; GILLES, P. w.; BENNETT, J. E. Kinetics of vaporization of molten selenium. **High Temperature Science**, v. 17, p. 109–133, 1984.

HYDE, G. R. et al. Electronic properties of Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> crystals. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 35, n. 12, p. 1719–1728, 1974a.

HYDE, G. R. et al. ELECTRONIC PROPERTIES OF Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> CRYSTALS. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 35, p. 1719–1728, 1974b.

KADEL, K. et al. Synthesis and Thermoelectric Properties of Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> Nanostructures. p. 1–7, 2011.

KANE, C. L.; MELE, E. J. Quantum Spin hall effect in graphene. **Physical Review Letters**, v. 95, n. 22, p. 1–4, 2005a.

\_\_\_\_\_. Z<sub>2</sub> topological order and the quantum spin hall effect. **Physical Review Letters**, v. 95, n. 14, p. 3–6, 2005b.

KING, P. D. C. et al. Large Tunable Rashba Spin Splitting of a Two-Dimensional Electron Gas in Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>. **Physical Review Letters**, v. 107, n. 9, p. 1–5, 2011.

KITTEL, C. **Introdução à Física do Estado Sólido**. 5. ed. [S.l.]: John Wiley & Sons Inc., 1978.

KOJIMA, M. et al. Development of small differential pressure standard using double pressure balances. **Metrologia**, v. 42, n. 6, p. S227–S230, 2005.

KOKH, K. A. et al. Melt growth of bulk Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> crystals with a natural p-n junction. **CrystEngComm**, v. 16, n. 4, p. 581–584, 2014.

LE, P. H. et al. Thermoelectric properties of bismuth-selenide films with controlled morphology and texture grown using pulsed laser deposition. **Applied Surface Science**, v. 285, n. PARTB, p. 657–663, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.08.107>>.

LI, S. et al. A novel SOI pressure sensor for high temperature application. **Journal of Semiconductors**, v. 36, n. 1, p. 014014, jan. 2015. Disponível em: <<https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1674-4926/36/1/014014>>.

LIDE, D. R. **CRC Handbook of Chemistry and Physics**. 85. ed. Boca Raton: CRC Press, 2005.

LIPTÁK, B. G. **Instrument engineers' handbook: Process measurement and analysis**. 4th ed. ed. Boca Raton: CRC Press, 2003. v. 1.

LIU, X. et al. Fiber Optic Pressure and Temperature Sensor with Bourdon Tube for Downhole Application. 2016, Washington, D.C.: OSA, 2016. p. Th4A.33. Disponível

em: <<https://www.osapublishing.org/abstract.cfm?URI=APOS-2016-Th4A.33>>.

LIU, Y. et al. Synthesis of bismuth selenide nanoplates by solvothermal methods and its stacking optical properties. **Journal of Applied Physics**, Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>Isolante topologicoNanoplatessolvothermalFTIROptical, v. 125, n. 035302, p. 1–7, 2019. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1063/1.5063609>>.

LOURDIN, D. et al. Thermobarometric and differential scanning calorimetric study of the polymorphism of some even and odd paraffins (C<sub>26</sub>, C<sub>27</sub>, C<sub>40</sub>, C<sub>60</sub>). **Thermochimica Acta**, v. 204, n. 1, p. 99–110, 1992.

LUO, H. **Advanced Topological Insulators**. [S.l: s.n.], 2019.

MARRAZZO, A. et al. Prediction of a Large-Gap and Switchable Kane-Mele Quantum Spin Hall Insulator. **Physical Review Letters**, v. 120, n. 11, p. 117701, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.120.117701>>.

MARTINEZ, G. et al. Determination of the energy band gap of Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>. **Scientific Reports**, v. 7, n. 1, p. 1–5, 2017.

MENG, L. et al. Synthesis of the high-temperature superconductors HgBa<sub>2</sub>CaCu<sub>2</sub>O<sub>6</sub>+6 and HgBa<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>8</sub>+6. **Physica C: Superconductivity and its applications**, v. 216, p. 21–28, 1993.

MIRANDA, E. **Transições de fase e o grupo de renormalização**. Disponível em: <<https://www.ifi.unicamp.br/~emiranda/notes/rg.pdf>>.

MISHRA, S. K.; SATPATHY, S.; JEPSEN, O. Electronic structure and thermoelectric properties of bismuth telluride and bismuth selenide. **Journal of Physics Condensed Matter**, v. 9, n. 2, p. 461–470, 1997.

MOORE, J. E.; BALENTS, L. Topological invariants of time-reversal-invariant band structures. **Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics**, v. 75, n. 12, 2007.

MOORE, Joel E. The birth of topological insulators. **Nature**, Isolantes topologicosEstados de superficie, v. 464, n. 7286, p. 194–198, 2010.

NAKAJIMA, S. **Bismuth Selenide JPCD card 89-2008. JPCD.** [S.l: s.n.], , 1963a

\_\_\_\_\_. The crystal structure of  $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Sex}$ . **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 24, n. 3, p. 479–485, 1963b.

NAVE, C. R. **Van der Waals Equation of State.** Disponível em: <<http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/kinetic/waal.html>>.

NISSON, D. M. et al. Nuclear magnetic resonance as a probe of the topological insulator  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ . **Materials Research Society Symposium Proceedings**, v. 1691, 2014.

NOVOSELOV, K. S. et al. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. v. 306, n. 5696, p. 666–669, 2004.

OISHI, J.; KIMURA, T. Thermal Expansion of Fused Quartz. **Metrologia**, v. 5, n. 2, p. 50–55, abr. 1969. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1111/j.1151-2916.1924.tb18174.x>>.

OKAZAKI, A. K. **INVESTIGAÇÃO DAS PROPRIEDADES DE MAGNETOTRANSPORTE NO ISOLANTE TOPOLÓGICO CRISTALINO TELURETO DE CHUMBO E ESTANHO.** 2019. 122 f. Instituto nacional de pesquisas espaciais - INPE, 2019.

ORLANDO, M. T. D. et al.  $\text{Hg}_{0.95}\text{Re}_{0.05}\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$  superconductor: Sample preparation and transport properties under hydrostatic pressure. **Superconductor Science and Technology**, v. 13, n. 2, p. 140–147, 2000.

ORTMANN, F. et al. **Topological Insulators - Fundamentals and perspectives.** Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2015. v. 1.

PARK, Y.; LEE, J. S. Synthesis of single-crystalline topological insulator  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  nanomaterials with various morphologies. **Journal of Nanoparticle Research,  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  Isolante topologicoCVD**, v. 16, n. 2226, p. 1–7, 2014.

PEGGS, G. N. A review of the fundamental methods for measuring gauge pressures up to 1 kPa. **Journal of Physics E: Scientific Instruments**, v. 13, p. 1254–1262, 1980.

PERIÓDICOS CAPES. **Portal de Periódicos**. Disponível em: <[http://www-periodicos-capes-gov-](http://www-periodicos-capes-gov-br.ez43.periodicos.capes.gov.br/index.php?option=com_pmetabusca&mn=88&smn=88&type=m&metalib=aHR0cDovL21scGx1cy5ob3N0ZWQuZXhsaWJyaXNncm91cC5jb20vcHJpbW9fbGlicmFyeS9saWJ3ZWlvYWN0aW9uL3NIYXJjaC5kbz9kc2NudD0wJmZyYmc9JnNjcC5zY3B)

[br.ez43.periodicos.capes.gov.br/index.php?option=com\\_pmetabusca&mn=88&smn=88&type=m&metalib=aHR0cDovL21scGx1cy5ob3N0ZWQuZXhsaWJyaXNncm91cC5jb20vcHJpbW9fbGlicmFyeS9saWJ3ZWlvYWN0aW9uL3NIYXJjaC5kbz9kc2NudD0wJmZyYmc9JnNjcC5zY3B](http://www-periodicos-capes-gov-br.ez43.periodicos.capes.gov.br/index.php?option=com_pmetabusca&mn=88&smn=88&type=m&metalib=aHR0cDovL21scGx1cy5ob3N0ZWQuZXhsaWJyaXNncm91cC5jb20vcHJpbW9fbGlicmFyeS9saWJ3ZWlvYWN0aW9uL3NIYXJjaC5kbz9kc2NudD0wJmZyYmc9JnNjcC5zY3B)>. Acesso em: 1 fev. 2022.

PORTER, R. F. Stabilities of gaseous molecules in the Pb-Se and Pb-Te systems. **The Journal of Chemical Physics**, v. 34, n. 2, p. 583–587, 1961.

REIS, D. D. dos. **Estudo das estruturas atômicas de superfície dos isolantes topológicos Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> e Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>, e de filmes finos de La<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>MnO<sub>3</sub>**. 2014. Universidade Federal de Minas Gerais, 2014.

ROSENBERGER, F. E. **Fundamentals of Crystal Growth I**. [S.l.: s.n.], 1979. v. 5. Disponível em: <[http://dx.doi.org/10.1007/978-3-642-81639-0\\_15](http://dx.doi.org/10.1007/978-3-642-81639-0_15)><http://link.springer.com/10.1007/978-3-642-81275-0>>.

ROY, R. Z<sub>2</sub> classification of quantum spin Hall systems: An approach using time-reversal invariance. **Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics**, v. 79, n. 19, p. 1–4, 2009.

SCHEEL, H. J.; CAPPER, P. **Crystal Growth Technology**. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2010.

SCHMEHR, J. L.; WILSON, S. D. Active Crystal Growth Techniques for Quantum Materials. **Annual Review of Materials Research**, v. 47, p. 153–174, 2017.

SCHROEDER, D. V. **An introduction to Thermal Physics**. [S.l.: s.n.], 2000. v. 1.

SEMILETOV, S. A.; PINSKER, Z. G. **Bismuth Selenide JPCD card - 85-0519**. JPCD. [S.l.: s.n.], 1955

SERGEEV, O. A.; SHASHKOV, A. G.; UMANSKII, A. S. Thermophysical properties of quartz glass. **Journal of Engineering Physics**, v. 43, n. 6, p. 1375–1383, dez. 1983. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/BF00824797>>.

SHTARGOT, J.; MIRZA, S. **Modern Thermocouples and a High-Resolution Delta-**

**Sigma ADC Enable High-Precision Temperature Measurement.** Disponível em: <<https://www.maximintegrated.com/en/app-notes/index.mvp/id/5032>>.

SILVA, W. S. e. **Estudos das propriedades morfológicas e eletrônicas em interfaces grafeno / metal e Isolantes Topológicos.** 2014. 109 f. Universidade Federal de Minas Gerais, 2014.

SIN, A. et al. Formation and stability of HgCaO<sub>2</sub>, a competing phase in the synthesis of Hg<sub>1-x</sub>Re<sub>x</sub>Ba<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>8+δ</sub> superconductor. **Physica C: Superconductivity**, v. 306, n. 1–2, p. 34–46, 1998. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0921453498002913>>.

SIN, A. et al. Pressure-controlled synthesis of the Hg<sub>0.82</sub>Re<sub>0.18</sub>Ba<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>8+g</sub> Superconductor. **ADVANCED MATERIALS**, v. 10, n. 14, p. 1126–1129, 1999.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. **Principles of Instrumental Analysis.** 5. ed. [S.l: s.n.], 2002.

SOKOLOV, O. B. et al. Chemical reactions on the Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>-Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> section in the process of crystal growth. **Journal of Crystal Growth**, v. 262, n. 1–4, p. 442–448, 2004.

STANLEY, C. R. The Physics of Selenium and Tellurium. **Physics Bulletin**, v. 21, n. 5, p. 219–219, 1970.

SULTANA, R. et al. Electrical, Thermal and Spectroscopic Characterization of Bulk Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> Topological Insulator. **Journal of Superconductivity and Novel Magnetism**, v. 30, n. 8, p. 2031–2036, 2017.

\_\_\_\_\_. Growth, Characterization and High-Field Magneto-Conductivity of Co<sub>0.1</sub>Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> Topological Insulator. **Journal of Superconductivity and Novel Magnetism**, v. 32, n. 4, p. 769–777, abr. 2019. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1007/s10948-019-5006-7>>.

TEIXEIRA, N. G. **Crescimento e caracterização da face (0001) do telureto de bismuto.** 1997. 138 f. UFMG, 1997. Disponível em: <<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/cbdv.200490137/abstract%5Cnhttp://onlin>

elibrary.wiley.com/doi/10.1525/ae.1985.12.2.02a00020/abstract%5Cnhttp://doi.wiley.com/10.1525/aa.2005.107.1.019%5Cnhttp://books.google.com/books?hl=en&lr=&id=\_qPSLy9564cC&oi>.

TIAN, W. et al. The property, preparation and application of topological insulators: A review. **Materials**, v. 10, n. 7, 2017.

TSIPAS, P. et al. Observation of surface dirac cone in high-quality ultrathin epitaxial Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> topological insulator on AlN(0001) dielectric. **ACS Nano**, v. 8, n. 7, p. 6614–6619, 2014.

VAN HECKE, G. R. A modern vapor pressure apparatus based on the isotenscope. **Journal of Chemical Education**, v. 69, n. 8, p. 681–683, 1992.

VASCONCELOS, H. M. D. N. **PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E MAGNÉTICAS DO ISOLANTE TOPOLÓGICO Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> COM AGLOMERADOS DE FexSey**. 2016. UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS, 2016.

VENKATASUBRAMANIAN, R. et al. Thin-film thermoelectric devices with high room-temperature figures of merit. **October**, p. 597–602, 2001.

VISWANATHAN, R. et al. Vaporization studies on elemental tellurium and selenium by Knudsen effusion mass spectrometry. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 603, p. 75–85, ago. 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.03.040>>.

VYMAZALOVÁ, A. et al. Jacutingaite, Pt<sub>2</sub>HgSe<sub>3</sub>, A new platinum-group mineral species from the caudê iron-ore deposit, Itabira district, Minas Gerais, Brazil. **Canadian Mineralogist**, v. 50, n. 2, p. 431–440, 2012.

WANG, Shanyu et al. High performance n-type (Bi,Sb)<sub>2</sub>(Te,Se)<sub>3</sub> for low temperature thermoelectric generator. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 43, n. 33, 2010.

WANG, Shuangxi; ZHANG, P. Native point defects in Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>: A first-principles study. **Physics Letters, Section A: General, Atomic and Solid State Physics**, v. 384, n. 14, p. 126281, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.physleta.2020.126281>>.

WEBELEMENTS. **Selenium element**. Disponível em:

<<https://www.webelements.com/selenium/>>. Acesso em: 12 dez. 2021.

WEBMINERALDATA. **Guanajuatite - Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>**. Disponível em: <<http://webmineral.com/data/Guanajuatite.shtml#.YdibQ2jMKUk>>. Acesso em: 7 jan. 2022.

WHEELER, M.; ROEGER, C. **Scientific Glassblowing Class**. Disponível em: <[http://rts.clas.asu.edu/sites/rtslabs.clas.asu.edu/files/CLASS\\_BOOK2\\_with\\_header\\_1.pdf](http://rts.clas.asu.edu/sites/rtslabs.clas.asu.edu/files/CLASS_BOOK2_with_header_1.pdf)>. Acesso em: 15 maio 2016.

WIEDEMEIER, H. et al. The Heat of Formation of Mercury Vacancies in Hg<sub>0.8</sub>Cd<sub>0.2</sub>Te. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 133, n. 11, p. 2399–2402, 1986.

WIENDLOCHA, B. Resonant Levels, Vacancies, and Doping in Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>, Bi<sub>2</sub>Te<sub>2</sub>Se, and Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> Tetradymites. **Journal of Electronic Materials**, v. 45, n. 7, p. 3515–3531, 2016.

WILBURN, F. W. **Introduction to thermal analysis, techniques and applications. Thermochemica Acta**. [S.l.: s.n.], 1989

WOLF, S. A. Spintronics: A Spin-Based Electronics Vision for the Future. **Science**, v. 294, n. 5546, p. 1488–1495, 2001. Disponível em: <<http://www.sciencemag.org/cgi/doi/10.1126/science.1065389>>.

WOO, S. Y. et al. New weight-loading device for calibration of precise barometers. **Metrologia**, v. 41, n. 1, p. 8–11, 2004.

WU, K. K. et al. Influence of induced defects on transport properties of the Bridgman-grown Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>-based single crystals. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 682, p. 225–231, 2016.

XUE, L. et al. First-principles study of native point defects in Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>. **AIP Advances**, v. 3, n. 5, 2013.

XUE, Y. Y. et al. Hg vapor pressure, phase stability, and synthesis of Hg<sub>1-x</sub>Ba<sub>2</sub>Ca<sub>n-1</sub>CuO<sub>2n+2+d</sub> with n = 3. **Physica C: Superconductivity and its applications**, Hg vapor pressure, phase stability, and synthesis of Hg<sub>1-x</sub>Ba<sub>2</sub>Ca<sub>n-1</sub>CuO<sub>2n+2+δ</sub> with n

&lt; 3, v. 281, p. 11–16, 1997a.

\_\_\_\_\_. Hg vapor pressure, phase stability, and synthesis of  $\text{Hg}_{1-x}\text{Ba}_2\text{Ca}_n\text{1CU}_n\text{O}_{2n+2+d}$  with  $n \geq 3$ . **Physica C: Superconductivity and its applications**, v. 281, p. 11–16, 1997b.

YAMDAGNI, R.; PORTER, R. F. Mass Spectrometric and Torsion Effusion Studies of the Evaporation of Liquid Selenium. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 115, n. 6, p. 601, 1968.

YAN, H. et al. Facile synthesis of high-crystalline  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  nanoribbons without Se vacancies and their properties. **Journal of Materials Science**, síntese de  $\text{bi}_2\text{se}_3$  nanoribbonsvacancias selenioVD Au-Catalysed, v. 55, p. 5145–5155, 2020.

YOUNG, B. L. et al. Probing the bulk electronic states of  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  using nuclear magnetic resonance. **Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics**, v. 86, n. 7, p. 1–6, 2012.

ZHANG, H. et al. Topological insulators in  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  and  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  with a single Dirac cone on the surface. **Nature Physics**, v. 5, n. 6, p. 438–442, 2009a. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1038/nphys1270>>.

\_\_\_\_\_. Topological insulators in  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  and  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  with a single Dirac cone on the surface. **Nature Physics**, v. 5, n. 6, p. 438–442, 2009b. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1038/nphys1270>>.

ZHANG, S. Topological states of quantum matter. **Physics**, v. 1, p. 6, 2008. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/Physics.1.6>>.

## 9. APÊNDICE A

Para verificar o funcionamento do TBDTA aplicado a uma substância pura, foram realizados experimentos de evaporação de  $\text{H}_2\text{O}$ , onde foi observado o comportamento de gás ideal, nas regiões de temperatura mais alta. Entretanto, foi observado um comportamento não esperado para a pressão em função da temperatura, enquanto as leituras indicavam a coexistência das fases líquida e gasosa em equilíbrio. Esse fenômeno pode ser observado no diagrama  $P \times T$  da Figura 9.1, onde é possível identificar uma descontinuidade na curva de  $dP/dT$ , em vermelho. Esse experimento é semelhante ao apresentado como exemplo na seção 4.3.9.

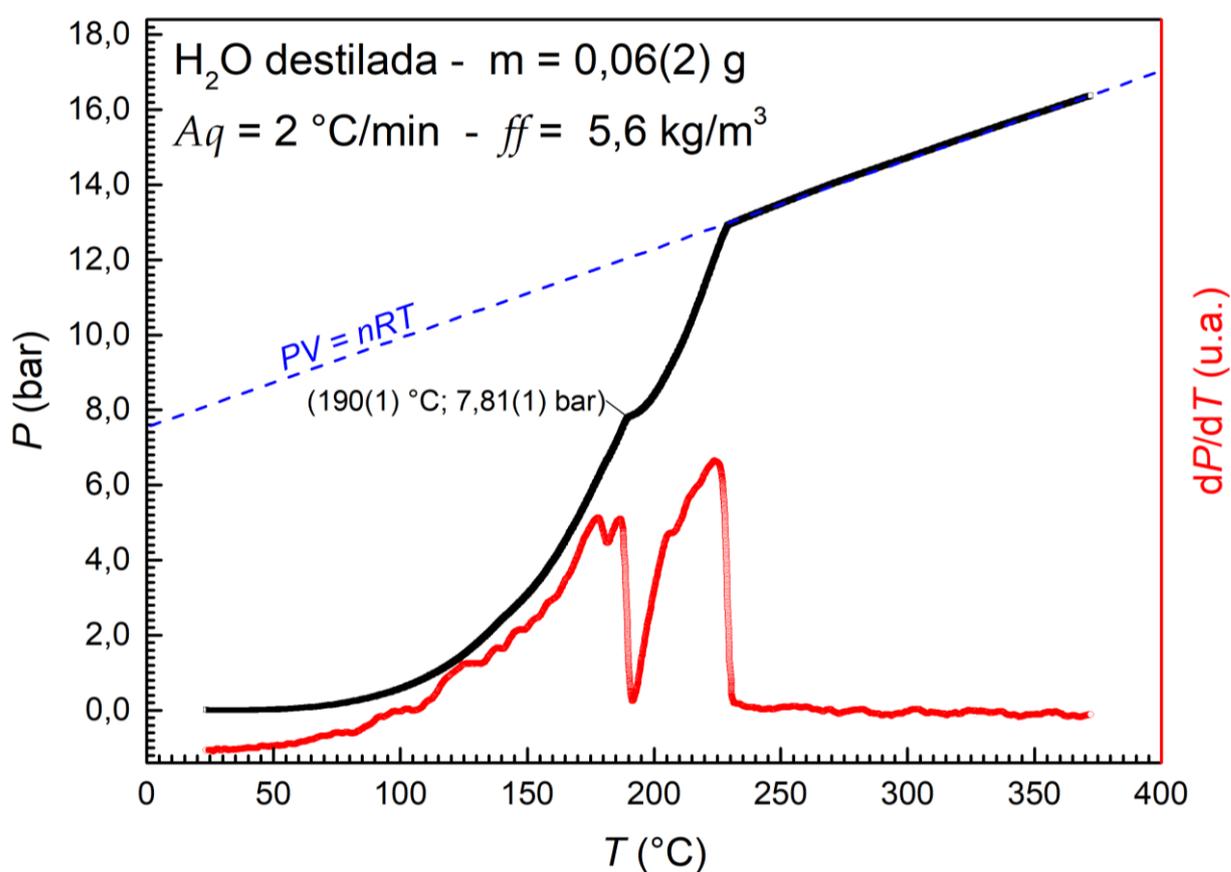


Figura 9.1 - Diagrama  $P \times T$  para a evaporação de 0,06(2)g de  $\text{H}_2\text{O}$ , com uma inflexão inesperada na curva de pressão destacada pela curva de  $dP/dT$  em vermelho.

Com as medidas de pressão e temperatura é possível elaborar o diagrama de Ellingham do experimento (Figura 9.2) para a determinação dos parâmetros termodinâmicos relacionados à energia, com o auxílio da equação de Van't Hoff (2.29), destacados no gráfico. Os intervalos utilizados estão relacionados à própria transição entre as fases identificadas no gráfico anterior, e a constante  $K$  de equilíbrio,

neste caso, assume o valor da pressão  $P$ , uma vez que se trata apenas de uma mudança de estado com uma única espécie gasosa. Os valores de  $\Delta S$ ,  $\Delta H$  e  $\Delta G$  encontrados são distintos para cada transição.

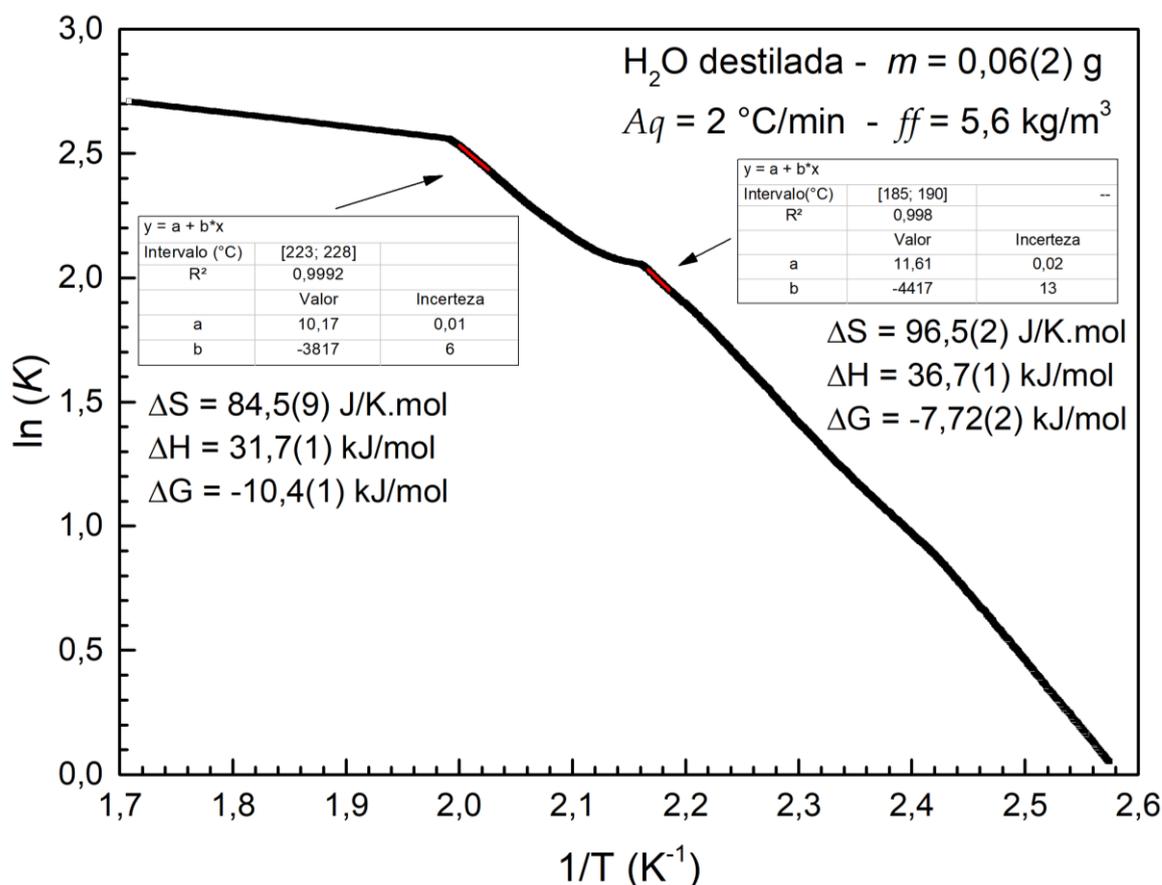


Figura 9.2 - Diagrama de Ellingham para uma amostra de 0,06(2)g de H<sub>2</sub>O. Os valores de  $\Delta S$ ,  $\Delta H$  e  $\Delta G$  em destaque foram obtidos a partir dos ajustes lineares relacionados nas tabelas, para cada intervalo de temperatura.

O experimento foi repetido variando-se a massa (fator de preenchimento) e a taxa de aquecimento. Também foi verificado que o fenômeno ocorria em amostras com diferentes níveis de pureza: água destilada, deionizada e obtida por osmose reversa, sendo ainda mais evidente nas duas últimas. A maior parte dos experimentos apresentaram o padrão de inflexão, entretanto foi mais intenso, ou seja, provocando maior deslocamento da curva  $P(T)$ , quanto maior o fator de preenchimento, como pode ser observado na Figura 9.3. A temperatura onde ocorre essa transição inesperada também varia de acordo com o  $ff$ , como destacado no gráfico, porém o fenômeno sempre ocorre por volta do 70 % da massa evaporada.

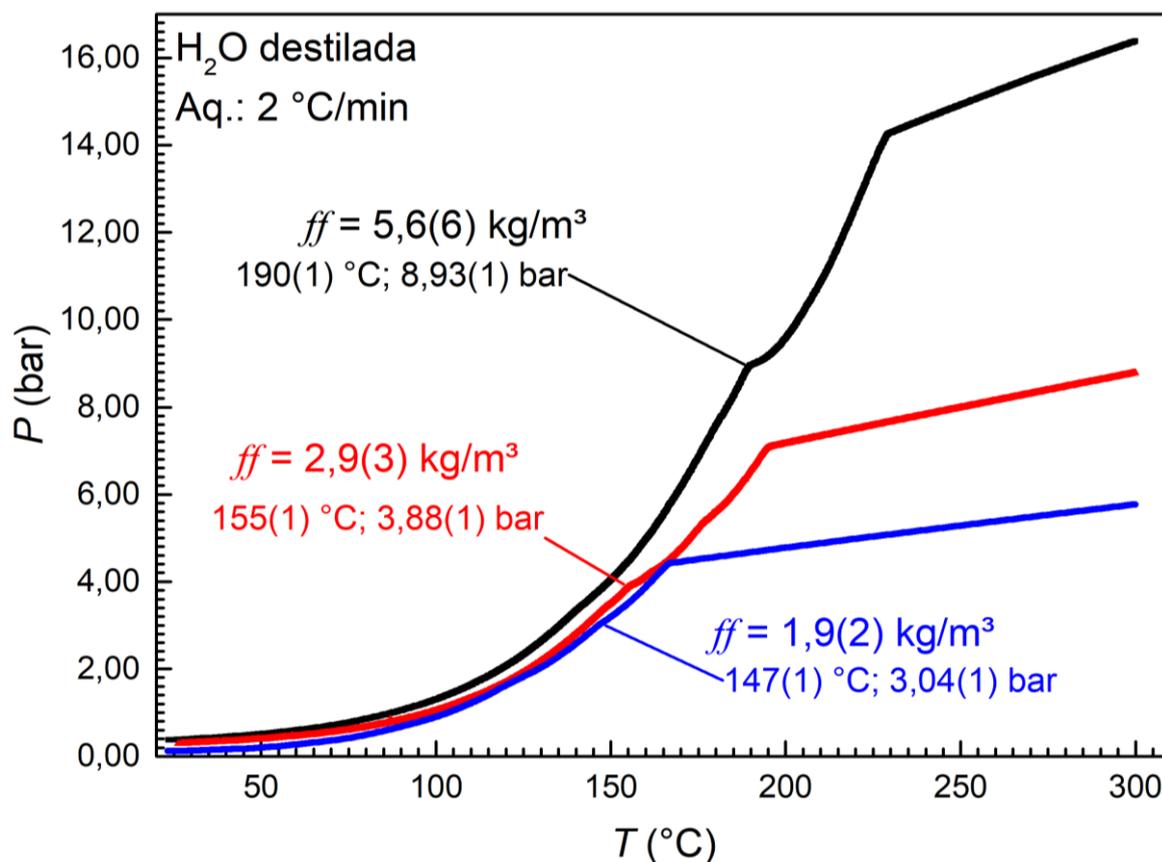


Figura 9.3 - Variação do fator de preenchimento para experimentos realizados com água destilada e com uma taxa de aquecimento fixa de 2 °C/min.

A variação da taxa de aquecimento desloca principalmente a temperatura onde ocorre a transição líquido vapor, como pode ser observado na Figura 9.4. Porém a pressão em que essa transição ocorre é independente deste fator, porém é afetada pelo  $ff$ , como visto na figura anterior.

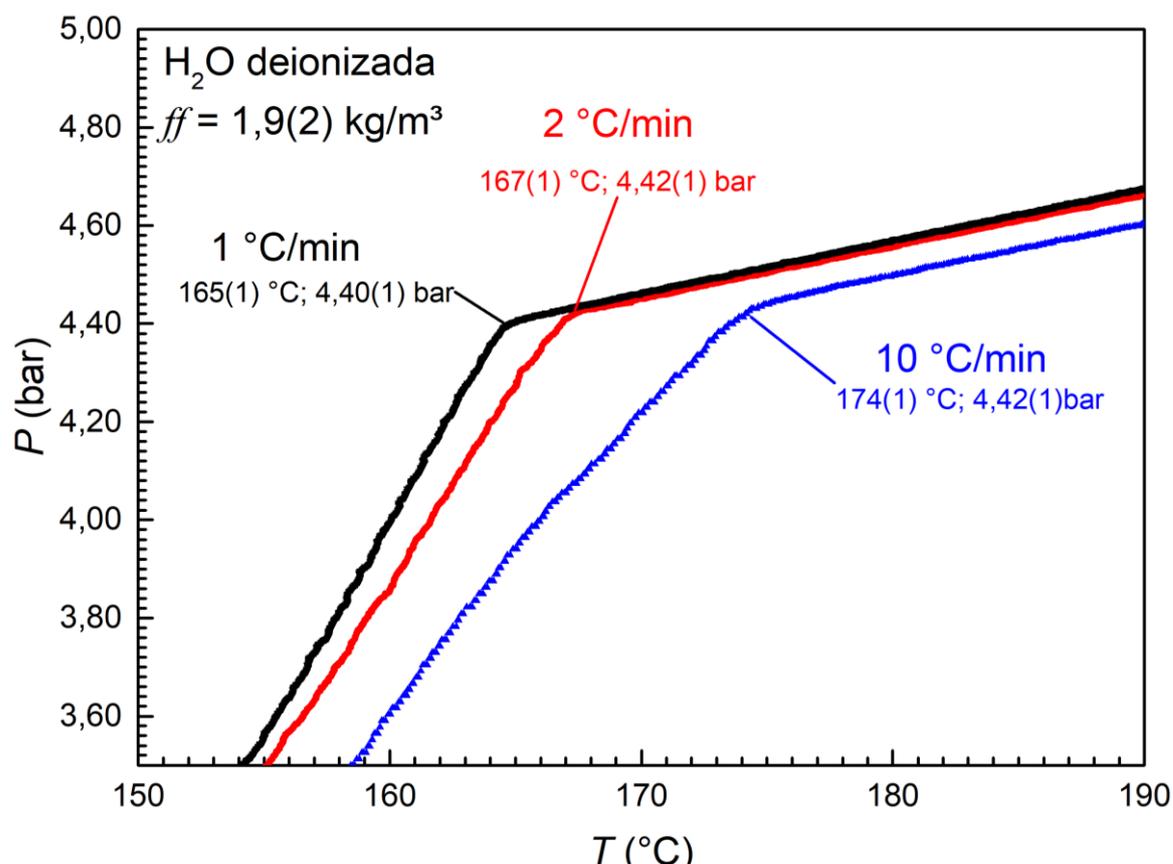


Figura 9.4 - Variação da taxa de aquecimento para experimentos realizados com água deionizada com um fator de preenchimento fixo de 1,9(1) kg/m<sup>3</sup>.

Apesar dos experimentos não indicarem que essa inflexão é resultado de uma condição especial de equilíbrio, ainda não se sabe corretamente a natureza deste fenômeno. O fato desses estados, antes e depois da inflexão em questão, apresentarem variações de primeira ordem no diagrama de Ellingham, ou seja, na entropia e entalpia, sugere que se trata de uma transição entre diferentes fases gasosas da água.