



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
Universidade Federal de Alfenas. Unifal-MG
Av. Jovino Fernandes Sales, 2600 Bairro Santa Clara - Alfenas/MG
CEP 37130-000. Fone: (35) 3299-1000. Fax: (35) 3299-1063



FELIPE DOS SANTOS VIEIRA

Estudo da Incorporação de Mn à matriz de ZnO: Preparação e Caracterização Estrutural

Alfenas/MG
2018

FELIPE DOS SANTOS VIEIRA

Estudo da Incorporação de Mn à matriz de ZnO: Preparação e Caracterização Estrutural

Dissertação de Mestrado apresentada ao programa de Pós-Graduação em Física do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de Alfenas, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Física.

Área de concentração: Física da Matéria Condensada.

Orientador: Prof. Dr. Hugo Bonette de Carvalho.

Alfenas/MG
2018

FELIPE DOS SANTOS VIEIRA

Estudo da Incorporação de Mn à matriz de ZnO: Preparação e Caracterização Estrutural

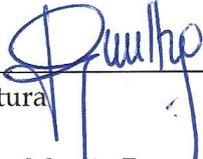
Dissertação de Mestrado apresentada ao programa de Pós-Graduação em Física do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de Alfenas, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Física.

Área de concentração: Física da Matéria Condensada.

Orientador: Prof. Dr. Hugo Bonette de Carvalho.

Aprovado em: 21/09/2018

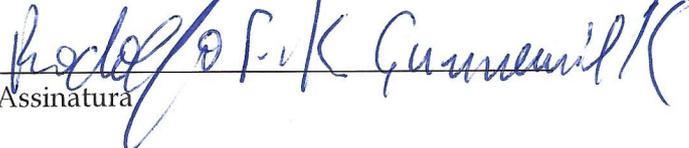
Prof. Dr. Hugo Bonette de Carvalho
Universidade Federal de Alfenas

Assinatura 

Prof. Dr. Marcio Peron Franco de Godoy
Universidade Federal de São Carlos

Assinatura 

Prof. Dr. Rodolfo Foster Klein Gunnewiek
Universidade Federal de Alfenas

Assinatura 

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)
Biblioteca da Unidade Educacional Santa Clara da Universidade Federal de
Alfenas

Vieira, Felipe dos Santos.

Estudo da incorporação Mn à matriz de ZnO : preparação e
caracterização estrutural / Felipe dos Santos Vieira. -- Alfenas, MG,
2018.

102 f.

Orientador: Hugo Bonette de Carvalho.

Dissertação (Mestrado em Física) - Universidade Federal de
Alfenas, 2018.

Bibliografia.

1. Óxido de zinco. 2. Solubilidade. 3. Física da Matéria
Condensada. I. Carvalho, Hugo Bonette de. II. Título.

CDD-530.41

AGRADECIMENTOS

Como ciência não é uma atividade individual, eu gostaria de agradecer inicialmente ao meu orientador Dr. Hugo Bonette de Carvalho pela oportunidade de poder trabalhar com ele desde minha graduação. Além de ser um pesquisador extremamente competente, é um professor inspirador. Sem dúvida foi a pessoa que mais me ensinou física de verdade durante todos esses anos.

Agradeço ao Departamento de Física da Universidade Federal de Alfenas – UNIFAL-MG pelas contribuições à minha formação.

Gostaria de agradecer também a Dra. Maria Inês Basso Bernardi do Grupo de Crescimento de Cristais e Materiais Cerâmicos do Instituto de Física de São Carlos da Universidade de São Paulo – USP pelas medidas de reflectância difusa. Ao Dr. Antônio Carlos Doriguetto do Instituto de Química – IQ da UNIFAL-MG pela coordenação das medidas de difração de raios X. Ao acadêmico Rafael Tomaz da Silva pelas medidas de MEV e EDS realizadas na Universidade Federal de Ouro Preto – UFOP. Agradeço também o Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) – Campinas por tornar possível a realização das medidas de absorção de raios X. E finalmente, agradeço ao Laboratório de Propriedades Ópticas e Elétricas – LPOE e ao Laboratório de Novos Materiais e Dispositivos – LNMD, ambos da UNIFAL-MG.

Não posso deixar de agradecer a minha amiga Isabella e aos meus amigos Paulo Henrique Xavier, Paulo Henrique Gomes, Gilson, Gabriel, e Rafael, por contribuírem de forma direta com esse trabalho por meio de discussões e também de forma indireta por tornarem o ambiente de laboratório mais prazeroso.

Agradeço aos meus pais e irmãos pelo imenso apoio durante toda minha vida.

Agradeço a CAPES pela bolsa concedida, tornando possível a dedicação exclusiva a esse trabalho.

Enfim, obrigado imensamente a todos vocês!

Todos os encantos não se esvaem
Ao mero toque da fria filosofia?
Havia um formidável arco-íris no céu de outrora:
Vimos a sua trama, a textura; ele agora
Consta do catálogo das coisas vulgares.
Filosofia, a asa de um anjo vais cortar,
Conquistar os mistérios com régua e traço,
Esvaziar a mina de gnomos, o ar de feitiço-
Desvendar o arco-íris [...].

John Keats

Trecho do poema “Lamia” de 1820.

Comenta-se que os cientistas não são românticos, que sua paixão por entender as coisas tira a beleza e o mistério do mundo. Mas não é emocionante compreender como o mundo realmente funciona – que a luz branca é composta de cores, que a cor é a maneira de percebermos os comprimentos de onda da luz, que o ar transparente reflete a luz, que ao realizar esse processo ele discrimina entre as ondas, e que o céu é azul pela mesma razão que o pôr-do-sol é vermelho? Não faz mal algum ao romance do pôr-do-sol saber um pouco a seu respeito.

Carl Sagan

Pálido Ponto Azul.

Os poetas dizem que a ciência retira a beleza das estrelas – meros globos de gases atômicos. Nada é “mero”. Eu também sei comtemplar as estrelas em uma noite no deserto e senti-las. Mas será que vejo menos ou mais? A vastidão do firmamento expande minha imaginação – preso nesse carrossel, meus pequenos olhos conseguem captar luz de um milhão de anos atrás. Um vasto padrão – do qual faço parte – talvez minha matéria tenha sido expelida por alguma estrela esquecida, como uma está expelindo ali. Ou vê-las com o olho maior do observatório de Palomar afastando-se de algum ponto inicial comum onde estiveram talvez todas reunidas. Qual o padrão, o significado, o porquê? Não faz mal ao mistério, saber um pouco sobre ele. Pois a verdade é muito mais maravilhosa do que qualquer artista do passado tenha imaginado! Por que os poetas do presente não falam mais disso? Os poetas são capazes de falar de Júpiter como se ele fosse um indivíduo, mas se eles soubessem que Júpiter não passa de uma imensa esfera de metano e amônia que está girando, será que eles se calariam?

Richard Feynman

Nota de rodapé de “The Feynman Lectures on Physics”.

RESUMO

Nesta dissertação apresentamos os estudos relacionados à preparação e caracterização estrutural de amostras de ZnO dopadas com Mn ($\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$) nas concentrações atômicas de $x = 0,06; 0,08; 0,10; 0,12; 0,14, 0,16, 0,18, 0,20$ e $0,22$. Especial atenção foi dada à questão da incorporação do Mn à estrutura. As amostras foram preparadas via sinterização convencional, reação em estado sólido. A caracterização estrutural dos materiais preparados se deu via difração de raios X e refinamento Rietveld, espectroscopia de espalhamento Raman, microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de raios X por dispersão em energia, espectroscopia de absorção de raios X e espectroscopia de reflectância difusa. Os resultados obtidos confirmam a incorporação do Mn à estrutura wurtzita do ZnO até o limite de ~ 21 at.% (porcentagem atômica). As análises realizadas por espectroscopia de reflectância difusa confirmam a redução da energia de gap de $3,4$ eV do ZnO puro para $2,15$ eV do ZnO dopado com Mn. Nas condições alcançadas o material preparado apresenta potencial aplicação em sistemas de fotocatalise, termoeletricidade e spintrônicos.

Palavras-chave: Óxido de zinco. Dopagem. Limite de solubilidade. Multifuncionalidade.

ABSTRACT

In this dissertation we present the studies related to the preparation and the structural characterization of Mn-doped ZnO samples ($\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$) in the atomic concentration of $x = 0.06; 0.08; 0.10; 0.12; 0.14, 0.16, 0.18, 0.20$ e 0.22 . Special attention is devoted to the substitutional incorporation of the Mn atoms into the wurtzite ZnO lattice. The samples were prepared via standard solid state reaction method and characterized by using the techniques: X-ray diffraction and Rietveld refinement, Raman scattering spectroscopy, scanning electron microscopy and energy dispersive spectroscopy, X-ray absorption and diffuse reflectance spectroscopy. The obtained results confirm the incorporation of the Mn atoms up to the limit of ~ 21 at.%. The analyses performed via diffuse reflectance spectroscopy reveal a decrease of the energy band gap from 3.4 eV for the undoped ZnO to 2.15 eV for the Mn-doped ZnO samples. The overall results show that the prepared materials have potential applicability in the areas of photocatalysis, thermoelectricity (energy harvesting) and spintronics.

Keywords: Zinc oxide. Doping. Solubility limit. Multifunctionality.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1** - Representação convencional da formação e da estrutura de bandas para um material sólido na separação interatômica de equilíbrio. 20
- Figura 2** - Tipos de estruturas de bandas. Em (a) e (b) metais; em (c) isolantes e em (d) semicondutores. E_F é a energia de Fermi, que corresponde ao estado preenchido mais elevado a 0 K. 21
- Figura 3** - Seção da tabela periódica. Sendo o silício um semicondutor intrínseco, com 4 elétrons de valência, o Al com 3 elétrons de valência é um dopante tipo-*p* para o silício, enquanto que o P, é um dopante tipo-*n* devido aos seus 5 elétrons de valência..... 21
- Figura 4** - (a) Estrutura hexagonal wurtzita do ZnO. Esferas amarelas correspondem aos átomos de O ($r = 1,37 \text{ \AA}$) e as esferas azuis aos átomos de Zn ($r = 0,74 \text{ \AA}$). (b) Vista lateral ao longo do eixo-*c* (vertical) evidenciando os planos polares e o momento dipolar formado. 23
- Figura 5** - Solução sólida substitucional com os átomos de Ni substituindo alguns átomos de Cu..... 32
- Figura 6** - Defeitos pontuais comuns em estruturas cristalinas elementares: vacâncias e ocupação intersticial. 34
- Figura 7** - Defeitos de Schottky e Frenkel em estruturas compostas. 34
- Figura 8** - Estágios de sinterização convencional: (a) e (b) estágio inicial, (c) estágio intermediário e (d) estágio final..... 35
- Figura 9** - Esquema ilustrativo do fenômeno de difração de raios X. A estrutura cristalina é uma rede de difração tridimensional. A lei de Bragg descreve a condição de difração..... 36
- Figura 10** - Diagrama dos níveis vibracionais de energia para o espalhamento (a) Stokes e (b) anti-Stokes. 42
- Figura 11** - Espectro Raman do CCl_4 . As linhas Stokes e as linhas anti-Stokes são imagens especulares uma da outra, refletidas por meio da frequência de excitação. Uma linha anti-Stokes tem sempre intensidade menor que a linha de Stokes correspondente..... 44
- Figura 12** - Modos normais de vibração da molécula de CO_2 . Em (a) temos o modo simétrico de frequência 1340 cm^{-1} . Em (b) o modo antissimétrico de frequência 2350 cm^{-1} . E em (c) o modo vibracional curvo de frequência 667 cm^{-1} 45

- Figura 13** - Mudanças no elipsoide de polarização durante as vibrações da molécula de CO_2 46
- Figura 14** - Ilustração da difração da luz por um orifício circular. O disco central brilhante que contém cerca de 84% da intensidade incidente, é chamado de disco de Airy é delimitado em preto. Em vermelho temos delimitado a área da sombra geométrica..... 47
- Figura 15** - As linhas contínuas representam as intensidades difratadas por cada objeto, em vermelho a intensidade resultante observada. Caso os objetos estivessem a uma distância menor, não iria se formar a depressão central na curva vermelha, logo, não seria possível diferenciá-los. Isso demonstra o critério de Rayleigh..... 48
- Figura 16** - Esquema dos principais componentes do MEV. 49
- Figura 17** - Sinais provenientes da interação do feixe de elétrons com a superfície da amostra no processo de varredura. Abaixo da superfície, apresentam-se os volumes de interação de cada radiação. 50
- Figura 18** - Em (a) temos a ilustração de um fóton incidindo em um átomo absorvedor **A** (emitindo um fotoelétron) sem a presença de um vizinho, (b) resultando em um aumento na absorção (borda de absorção) seguido de uma queda suave. Já em (c) (com a presença de um átomo vizinho **B**), (d) a interferência da função de onda do fotoelétron espalhado por **B**, gera modulações no coeficiente de absorção tendo como consequência algumas ondulações na região depois da borda de absorção..... 51
- Figura 19** - Exemplo de um espectro de absorção de raios X de uma de nossas amostras com 6 at.% de Mn. O espectro apresenta as três regiões: Pré-borda, XANES e EXAFS..... 52
- Figura 20** - Esquema de uma medida no modo de transmissão. Aqui destacamos o anel com a corrente eletrônica, os magnetos, o colimador de feixe, monocromador de Si(111), as câmaras de ionização responsáveis pela medida das intensidades do feixe (I_0 , I_1 e I_2), a amostra e uma amostra de referência, normalmente um material com o elemento a ser analisado com estado de oxidação bem definido. 54
- Figura 21** - Ilustração das formas de reflexão da luz por um material: reflexão difusa e especular..... 54
- Figura 22** - Esquema de uma medida de reflectância difusa na condição hemisférica direcional. A esfera de integração geralmente contém barreiras para bloquear o caminho direto da luz incidente até o detector via reflexões especulares... 55

- Figura 23** - Representação esquemática do modelo. I e J representam a intensidade do fluxo de radiação na direção negativa e positiva do eixo z , respectivamente. 55
- Figura 24** - Rota de preparo das amostras. 59
- Figura 25** - Rampa de sinterização. T_a corresponde a temperatura ambiente. 59
- Figura 26** - (a) Difratoograma do ZnO em escala logarítmica com os picos indexados. Os símbolos (★) indicam os picos de difração de fases não identificadas. A escala vertical é logarítmica. (b) Espectro Raman do ZnO normalizado pela área integrada do modo E_{2H} com os modos vibracionais indexados. (c) Difratoograma do Mn metálico em escala logarítmica com os picos indexados. Os símbolos (✚) indicam a fase espúria Mn_3O_4 presente no precursor. 63
- Figura 27** - (a) Difratoograma e (b) espectro Raman da amostra $Zn_{0,94}Mn_{0,06}O$. O espectro está normalizado pela área integrada do modo E_{2H} . As linhas tracejadas (verde) em (b), correspondentes às funções Gaussianas, foram deslocadas para melhor visualização. 65
- Figura 28** - (a) Difratoograma e (b) espectro Raman da amostra $Zn_{0,92}Mn_{0,08}O$. O espectro está normalizado pela área integrada do modo E_{2H} . As linhas tracejadas (verde) em (b), correspondentes às funções Gaussianas, foram deslocadas para melhor visualização. 65
- Figura 29** - (a) Difratoograma e (b) espectro Raman da amostra $Zn_{0,90}Mn_{0,10}O$. O espectro está normalizado pela área integrada do modo E_{2H} . As linhas tracejadas (verde) em (b), correspondentes às funções Gaussianas, foram deslocadas para melhor visualização. 66
- Figura 30** - (a) Difratoograma e (b) espectro Raman da amostra $Zn_{0,88}Mn_{0,12}O$. O espectro está normalizado pela área integrada do modo E_{2H} . As linhas tracejadas (verde) em (b), correspondentes às funções Gaussianas, foram deslocadas para melhor visualização. 66
- Figura 31** - (a) Difratoograma e (b) espectro Raman da amostra $Zn_{0,86}Mn_{0,14}O$. O espectro está normalizado pela área integrada do modo E_{2H} . As linhas tracejadas (verde) em (b), correspondentes às funções Gaussianas, foram deslocadas para melhor visualização. 67
- Figura 32** - (a) Difratoograma e (b) espectro Raman da amostra $Zn_{0,84}Mn_{0,16}O$. O espectro está normalizado pela área integrada do modo E_{2H} . As linhas tracejadas (verde) em (b), correspondentes às funções Gaussianas, foram deslocadas para melhor visualização. 67
- Figura 33** - (a) Difratoograma e (b) espectro Raman da amostra $Zn_{0,82}Mn_{0,18}O$. O espectro está normalizado pela área integrada do modo E_{2H} . As linhas tracejadas (verde) em (b), correspondentes às funções Gaussianas, foram deslocadas para melhor visualização. 68

- Figura 34** - (a) Difratoograma e (b) espectro Raman da amostra $Zn_{0,80}Mn_{0,20}O$. O espectro está normalizado pela área integrada do modo E_{2H} . As linhas tracejadas (verde) em (b), correspondentes às funções Gaussianas, foram deslocadas para melhor visualização..... 68
- Figura 35** - (a) Difratoograma e (b) espectro Raman da amostra $Zn_{0,78}Mn_{0,22}O$. O espectro está normalizado pela área integrada do modo E_{2H} . As linhas tracejadas (verde) em (b), correspondentes às funções Gaussianas, foram deslocadas para melhor visualização. A inserção em (a) evidencia a faixa do padrão de difração onde encontramos os picos de difração associados ao $ZnMn_2O_4$ indicados pelo símbolo (*). 69
- Figura 36** - Volume da célula unitária e posição do modo E_{2H} em função da concentração nominal de Mn (x_N). 71
- Figura 37** - Espectro RAMAN de todas as amostras. As inserções evidenciam um aumento da intensidade relativa dos modos LO, 2LA(M) e MA, respectivamente. 72
- Figura 38** - (a) Imagem representativa da superfície da amostra $Zn_{0,94}Mn_{0,06}O$ obtida via detector de elétrons secundários, na inserção temos a mesma imagem obtida via detector de elétrons retroespalhados. (b) Histograma com a estatística da distribuição do tamanho dos grãos. (c) Mapeamento representativo dos elementos, Zn, O e Mn, na superfície da amostra. (d) Espectro EDS representativo..... 73
- Figura 39** - (a) Imagem representativa da superfície da amostra $Zn_{0,92}Mn_{0,08}O$ obtida via detector de elétrons secundários, na inserção temos a mesma imagem obtida via detector de elétrons retroespalhados. (b) Histograma com a estatística da distribuição do tamanho dos grãos. (c) Mapeamento representativo dos elementos, Zn, O e Mn, na superfície da amostra. (d) Espectro EDS representativo..... 73
- Figura 40** - (a) Imagem representativa da superfície da amostra $Zn_{0,90}Mn_{0,10}O$ obtida via detector de elétrons secundários, na inserção temos a mesma imagem obtida via detector de elétrons retroespalhados. (b) Histograma com a estatística da distribuição do tamanho dos grãos. (c) Mapeamento representativo dos elementos, Zn, O e Mn, na superfície da amostra. (d) Espectro EDS representativo..... 74
- Figura 41** - (a) Imagem representativa da superfície da amostra $Zn_{0,88}Mn_{0,12}O$ obtida via detector de elétrons secundários, na inserção temos a mesma imagem obtida via detector de elétrons retroespalhados. (b) Histograma com a estatística da distribuição do tamanho dos grãos. (c) Mapeamento representativo dos elementos, Zn, O e Mn, na superfície da amostra. (d) Espectro EDS representativo..... 74

- Figura 42** - (a) Imagem representativa da superfície da amostra $Zn_{0,86}Mn_{0,14}O$ obtida via detector de elétrons secundários, na inserção temos a mesma imagem obtida via detector de elétrons retroespalhados. (b) Histograma com a estatística da distribuição do tamanho dos grãos. (c) Mapeamento representativo dos elementos, Zn, O e Mn, na superfície da amostra. (d) Espectro EDS representativo..... 75
- Figura 43** - (a) Imagem representativa da superfície da amostra $Zn_{0,84}Mn_{0,16}O$ obtida via detector de elétrons secundários, na inserção temos a mesma imagem obtida via detector de elétrons retroespalhados. (b) Histograma com a estatística da distribuição do tamanho dos grãos. (c) Mapeamento representativo dos elementos, Zn, O e Mn, na superfície da amostra. (d) Espectro EDS representativo..... 75
- Figura 44** - (a) Imagem representativa da superfície da amostra $Zn_{0,82}Mn_{0,18}O$ obtida via detector de elétrons secundários, na inserção temos a mesma imagem obtida via detector de elétrons retroespalhados. (b) Histograma com a estatística da distribuição do tamanho dos grãos. (c) Mapeamento representativo dos elementos, Zn, O e Mn, na superfície da amostra. (d) Espectro EDS representativo..... 76
- Figura 45** - (a) Imagem representativa da superfície da amostra $Zn_{0,80}Mn_{0,20}O$ obtida via detector de elétrons secundários, na inserção temos a mesma imagem obtida via detector de elétrons retroespalhados. (b) Histograma com a estatística da distribuição do tamanho dos grãos. (c) Mapeamento representativo dos elementos, Zn, O e Mn, na superfície da amostra. (d) Espectro EDS representativo..... 76
- Figura 46** - Espectro XANES medido na borda-K do Mn para a amostra $Zn_{0,94}Mn_{0,06}O$. Espectros do Mn-Metálico, MnO (oxidação +2), Mn_2O_3 (oxidação +3) e MnO_2 (oxidação +4) também são mostrados para comparação. 79
- Figura 47** - Espectro XANES medido na borda-K do Mn para a amostra $Zn_{0,92}Mn_{0,08}O$. Espectros do Mn-Metálico, MnO (oxidação +2), Mn_2O_3 (oxidação +3) e MnO_2 (oxidação +4) também são mostrados para comparação. 79
- Figura 48** - Espectro XANES medido na borda-K do Mn para a amostra $Zn_{0,90}Mn_{0,10}O$. Espectros do Mn-Metálico, MnO (oxidação +2), Mn_2O_3 (oxidação +3) e MnO_2 (oxidação +4) também são mostrados para comparação. 80
- Figura 49** - Espectro XANES medido na borda-K do Mn para a amostra $Zn_{0,88}Mn_{0,12}O$. Espectros do Mn-Metálico, MnO (oxidação +2), Mn_2O_3 (oxidação +3) e MnO_2 (oxidação +4) também são mostrados para comparação. 80
- Figura 50** - Espectro XANES medido na borda-K do Mn para a amostra $Zn_{0,86}Mn_{0,14}O$. Espectros do Mn-Metálico, MnO (oxidação +2), Mn_2O_3 (oxidação +3) e MnO_2 (oxidação +4) também são mostrados para comparação. 81

- Figura 51** - Espectro XANES medido na borda-K do Mn para a amostra $Zn_{0,84}Mn_{0,16}O$. Espectros do Mn-Metálico, MnO (oxidação +2), Mn_2O_3 (oxidação +3) e MnO_2 (oxidação +4) também são mostrados para comparação. 81
- Figura 52** - Espectro XANES medido na borda-K do Mn para a amostra $Zn_{0,82}Mn_{0,18}O$. Espectros do Mn-Metálico, MnO (oxidação +2), Mn_2O_3 (oxidação +3) e MnO_2 (oxidação +4) também são mostrados para comparação. 82
- Figura 53** - Espectro XANES medido na borda-K do Mn para a amostra $Zn_{0,80}Mn_{0,20}O$. Espectros do Mn-Metálico, MnO (oxidação +2), Mn_2O_3 (oxidação +3) e MnO_2 (oxidação +4) também são mostrados para comparação. 82
- Figura 54** - XANES estendido da borda-K do Zn e do Mn para as amostras $Zn_{1-x}Mn_xO$. (a) $x_N = 0,06$; (b) 0,08; (c) 0,10; (d) 0,12; (e) 0,14; (f) 0,16; (g) 0,18 e (h) 0,20..... 83
- Figura 55** - Espectros de reflectância difusa para as amostras $Zn_{1-x}Mn_xO$. Na inserção temos imagens de um conjunto representativo de amostras, x_N aumenta da esquerda para a direita..... 84
- Figura 56** - Curva $[F(R)hv]^2$ (Tauc *plot*) em função da energia do fóton incidente próxima à região da energia de *gap* para as amostras $Zn_{1-x}Mn_xO$. (a) $x_N = 0,06$; (b) 0,08; (c) 0,10; (d) 0,12; (e) 0,14; (f) 0,16; (g) 0,18 e (h) 0,20. O intercepto da reta (linhas tracejadas) nas bordas de absorção com o eixo hv nos fornece o valor direto da energia de *gap*. 85

LISTA DE TABELAS

- Tabela 1** - Parâmetros do refinamento Rietveld. x_N é a concentração nominal de Mn nas amostras, a e c são os parâmetros de rede da estrutura wurtzita, V é o volume da célula unitária, $Occ-Zn$, $-Mn$ e $-O$ são as taxas de ocupação dos sítios cristalinos. χ^2 e R_B são os parâmetros de qualidade do refinamento como definidos na seção 4.4.1..... 70
- Tabela 2** - Estatísticas da distribuição do tamanho dos grãos. Aqui x_N e x_E são as concentração nominal e efetiva de Mn. d é o diâmetro mediano, σ_g é o desvio padrão geométrico e N é o número de contagens. E_g a energia de gap 77

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

TCO	-	<i>Transparent Conductive Oxide</i>
UV	-	Ultra-Violeta
DSC	-	<i>Dyesensitized Solar Cells</i>
ZnO	-	Óxido de Zinco
POP	-	Poluentes Orgânicos Persistentes
SMD	-	Semicondutor Magnético Diluído
OMD	-	Óxido Magnético Diluído
BMP	-	<i>Bound Magnetic Polaron</i>
RTFM	-	<i>Room Temperature Ferromagnetism</i>
MT	-	Metal de Transição
Mn	-	Manganês
MEV	-	Microscopia Eletrônica de Varredura
DRX	-	Difração de Raios X
EDS	-	<i>Energy Dispersive Spectroscopy</i>
XAS	-	<i>X-Ray Absorption Spectroscopy</i>
XANES	-	<i>X-Ray Absorption Near Edge Structure</i>
EXAFS	-	<i>Extended X-Ray Absorption Fine Structure</i>
SE	-	<i>Secondary Electrons</i>
BSE	-	<i>Backscattered Electrons</i>
BV	-	Banda de Valência
BC	-	Banda de Condução
V_o	-	Vacância de Oxigênio
V_{Zn}	-	Vacância de Zinco
Zn_i	-	Zinco Intersticial
LNMD	-	Laboratório de Novos Materiais e Dispositivos
LPOE	-	Laboratório de Propriedades Ópticas e Elétricas
LNLS	-	Laboratório Nacional de Luz Síncrotron
LDM	-	Laboratório de Difusão em Materiais
LMic	-	Laboratório de Microscopia e Microanálises
NACA	-	Laboratório de Nanomateriais e Cerâmicas Avançadas

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	16
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	19
2.1	Semicondutores	19
2.2	Propriedades do sistema ZnO	22
2.2.1	<i>O Óxido de Zinco – ZnO</i>	22
2.2.2	<i>ZnO dopado com Metais de Transição: Aplicações</i>	23
3	OBJETIVOS	31
4	MATERIAIS E MÉTODOS	32
4.1	Solução em estado sólido	32
4.2	Defeitos estruturais	33
4.2.1	<i>Imperfeições de dimensão zero</i>	33
4.3	Sinterização	34
4.3.1	<i>Estágios de Sinterização</i>	35
4.4	Técnicas de caracterização	36
4.4.1	<i>Difração de raios X (DRX) e refinamento Rietveld</i>	36
4.4.2	<i>Espectroscopia Raman</i>	41
4.4.3	<i>O Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV)</i>	47
4.4.4	<i>Espectroscopia de Absorção de Raios X (XAS)</i>	50
4.4.5	<i>Espectroscopia de Reflectância Difusa</i>	54
5	PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS	58
5.1	Preparação das amostras Zn_{1-x}Mn_xO	58
5.1.1	<i>Cálculo das Massas</i>	58
5.2	Caracterizações	60
6	RESULTADOS E DISCUSSÕES	62
6.1	Difratometria de raios X (DRX) e espectroscopia Raman	62
6.1.1	<i>Precursores</i>	62
6.1.2	<i>Amostras Zn_{1-x}Mn_xO</i>	64
6.2	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	72
6.3	Espectroscopia de absorção de raios X (XANES)	78
6.4	Reflectância difusa	84
7	CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS	87
	REFERÊNCIAS	88

1 INTRODUÇÃO

O desenvolvimento de novas tecnologia de forma a resolver problemas em escala global cada vez mais graves, relacionados ao meio ambiente, energia e recursos, tem sido perseguido ativamente. É nesse contexto que o óxido de zinco (ZnO), o qual é um material não tóxico, abundante e com alta afinidade ambiental, tem atraído muita atenção devido às suas versáteis propriedades físicas e químicas. Estas propriedades conferem ao ZnO o título de material multifuncional com potenciais aplicações em diferentes áreas. O ZnO possui uma energia de *gap* da ordem de 3,4 eV e uma energia de ligação excitônica de ~ 60 meV à temperatura ambiente [1], sendo considerado um excelente material para lasers no UV [2], como óxido transparente conductor (TCO – *Transparent Conductive Oxide*) [3], para aplicações em fotocatalise [4], e também em células solares (DSC – *Dyesensitized Solar Cells*) [5]. A existência de várias formas uni- e bidimensionais do ZnO permitem ainda sua aplicação em sistema de reciclagem de energia (*energy harvesting*) [6], sistemas fotovoltaicos [7] e em dispositivos de sensoriamento [8]. Destacamos nessa introdução, a título de contextualização, três temas em particular: fotocatalise, sistemas magnéticos para atuação em biomedicina e em spintrônica.

Nos últimos anos o desenvolvimento de sistemas de recuperação e reuso de água tem ganhado atenção por todo o mundo devido à escassez de água associada às mudanças climáticas, à crescente limitação ao acesso à água limpa e potável [9]. Nesse contexto, uma das principais preocupações é a presença de poluentes orgânicos persistentes (POP) na água uma vez tratada. POP são, em sua grande maioria, resíduos industriais largamente despejados na natureza que possuem alta resistência à degradação ambiental e alto potencial carcinogênico. Portanto, faz-se necessário a utilização de tecnologias no processo de tratamento da água de modo a garantir que esta esteja livre de POP. Dentre essas tecnologias destacamos a fotocatalise heterogênea, na qual óxidos semicondutores são utilizados como fotocatalizadores do processo de degradação do POP [10]. Entre os semicondutores óxidos o TiO₂ têm sido o material mais estudado nas últimas décadas devido ao seu baixo custo de produção e boa estabilidade química [11]. Entretanto o uso do TiO₂ com a luz solar é muito restrito devido ao seu *gap* de energia ser relativamente grande (~ 3,2 eV (387 nm)), o que permite que absorva apenas luz ultra-violeta (~ 4% do espectro solar), e baixa eficiência quântica [12]. Aqui, o ZnO, embora também possua um *gap* em energia grande (~ 3,37 eV (368 nm)), pode absorver luz em uma faixa relativamente maior na região do espectro ultra-violeta [13, 14]. O ZnO possui ainda alta mobilidade eletrônica (200 a 300 cm²/(V·s) comparado a apenas 0,1 a 0,4 cm²/(V·s) para o

TiO₂) que contribui para uma maior eficiência quântica [15, 16]. Tais características elevam o ZnO a uma categoria superior em se tratando da fotodegradação de poluentes orgânicos [17-21]. Nesse contexto, inúmeras estratégias têm sido propostas no sentido de se estender a faixa de absorção dos óxidos semicondutores para a região do visível (~ 43% do espectro solar) dentre estas destacamos [11]: a modificação de superfície e sensibilização com corantes, deposição com metais nobres e não-nobres, heteroestruturação com materiais de energia de *gap* no visível e, principalmente, a dopagem com impurezas (metais e não metais).

Por sua vez, nanopartículas de ZnO com propriedades ferromagnéticas têm sido também consideradas devido à sua baixa toxicidade em aplicações biomédicas, tais como em sistemas para bioimageamento, para entrega seletiva de fármacos [22] e como agente bactericida [23]. Entretanto, o ZnO é um material diamagnético, de modo que o desejado comportamento ferromagnético é conseguido através da dopagem da matriz de ZnO com elementos magnéticos ou pela incorporação de complexos magnéticos à sua superfície. Dessa maneira preparadas, nanopartículas de ZnO ferromagnéticas podem ser funcionalizadas tanto como sondas fluorescentes quanto magnéticas. Aqui o maior problema se relaciona ao fato de que usualmente a dopagem de nanoestruturas com elementos magnéticos, tais como o Fe, Co, Ni e o Mn, acaba por suprimir a fluorescência desejada devido ao fato destes elementos se concentrarem na superfície da nanopartícula, passivando os defeitos de superfície responsáveis pela fluorescência [24-27]. Uma estratégia para solucionar esse problema é preparar o material em escala volumétrica e reduzir sua dimensionalidade via moagem mecânica.

Por outro lado, o ZnO ferromagnético é um promissor semicondutor magnético diluído (SMD) a ser utilizado como material de injeção em sistemas semicondutores spintrônicos. A spintrônica é uma tecnologia que tem atraído enorme atenção da comunidade acadêmica devido ao seu enorme potencial de aplicação no desenvolvimento da próxima geração de dispositivos de armazenamento e de processamento de dados [28]. De acordo com Dietl *et al.* [29] semicondutores de *gap* largo, como o ZnO e o GaN, dopados com Mn teoricamente poderiam apresentar propriedades ferromagnéticas à temperatura ambiente (RTFM – *Room Temperature Ferromagnetism*). Entretanto, os resultados obtidos até a presente data, especialmente para os óxidos dopados com metais de transição (MT), são controversos e inconclusivos. Contudo, existe atualmente um consenso de que a dopagem com MT não é uma condição suficiente para se obter o RTFM [30, 31] e que defeitos pontuais (vacâncias e defeitos intersticiais) desempenham um importante papel no sentido de se atingir o ordenamento ferromagnético desejado [32-37].

Nesse ponto podemos concluir que a utilização de impurezas (dopantes) para controlar as propriedades de um material é essencial para o desenvolvimento de muitas tecnologias. Nesse contexto, o objetivo geral do presente trabalho é preparar e caracterizar amostras cerâmicas de ZnO dopadas com Mn ($Zn_{1-x}Mn_xO$), preparadas via sinterização, reação em estado sólido, com concentrações de $x = 0,06; 0,08; 0,10; 0,12; 0,14; 0,16; 0,18; 0,20$ e $0,22$. A avaliação da incorporação do Mn à estrutura do ZnO foi realizada via difração de raios X (DRX) e espectroscopia de espalhamento Raman. A morfologia dos grãos e a sua composição química foram caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e por espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDS – *Energy Dispersive Spectroscopy*). Para determinar o estado de oxidação e o ambiente cristalográfico em que se encontram os íons de Mn nas amostras preparadas utilizamos a espectroscopia de absorção de raios X (XAS – *X-Ray Absorption Spectroscopy*). Por fim, utilizamos a técnica de espectroscopia de reflectância difusa para determinar a energia de *gap* dos materiais sinterizados.

Na seção seguinte encontra-se uma revisão bibliográfica sobre os principais temas que serão tratados nesta dissertação. Na seção 3 apresentamos nossos objetivos gerais e específicos. Já na seção 4 apresentaremos os fundamentos de preparação dos materiais e das técnicas de caracterização utilizados. Na seção 5 detalharemos os procedimentos experimentais. Os principais resultados obtidos estão apresentados na seção 6. Na seção 7 encontram-se nossas conclusões, considerações finais, e perspectivas.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Nesta seção será feita uma revisão bibliográfica sobre os conteúdos tratados neste trabalho.

2.1 Semicondutores

O conteúdo desta seção está fundamentado nas referências [38, 39].

Individualmente, os níveis de energia dos elétrons em um átomo são discretos, indexados em camadas K, L, M, N, etc; associados ao número quântico principal $n = 1, 2, 3, \dots$; e subcamadas s, p, d, f , etc; associadas ao número quântico orbital $l = 0, 1, 2, 3, \dots, n - 1$. Para cada valor do número quântico orbital existe um total de $2l + 1$ valores para o número quântico magnético m_l , que para um dado l , assume os valores $m_l = -l, -l + 1, \dots, 0, \dots, l - 1, l$. Cada terna n, l , e m_l possível é chamado de um orbital e cada orbital pode ser ocupado por apenas dois elétrons com números quânticos de *spin* (momento angular intrínseco do elétron) dados por $m_s = 1/2$ e $m_s = -1/2$, respectivamente. Ao conjunto desses números, chamamos de estado quântico. Em um sistema fechado de elétrons (férmions de forma geral), o princípio de exclusão de Pauli na forma fraca², afirma que apenas um elétron pode ocupar um estado quântico. Já em um sólido cristalino que possui um número muito grande de átomos espaçados regularmente em distâncias próximas, os elétrons mais externos são influenciados por elétrons e o núcleo do átomo adjacente. Como consequência do princípio de exclusão os estados mais externos formarão bandas de energia. O espaçamento em energia entre os estados de uma banda depende da distância entre os átomos da rede, porém essa diferença é tão pequena que podemos considerar a banda como um contínuo. Elétrons mais internos (elétrons de caroço) interagem fracamente com a rede cristalina, por isso mantêm o caráter discreto de seus níveis de energia. Para uma descrição quantitativa desse efeito é necessário resolver explicitamente a equação de Schrödinger para o potencial periódico a que o elétron está sujeito na rede de um sólido cristalino. A Figura 1 ilustra a formação das bandas.

As propriedades elétricas e ópticas de um material dependem essencialmente de sua estrutura de bandas, podendo ser classificado em condutor, semicondutor e isolante. Existem quatro tipos diferentes de estruturas de bandas a 0 K. A primeira em que a banda mais externa está parcialmente preenchida por elétrons define um condutor. A segunda, em que há uma superposição parcial de uma banda vazia com uma preenchida também define um condutor.

¹ Os números quânticos l e m_l correspondem à constantes de separação que surgem naturalmente no processo de solução da equação de Schrödinger para o átomo de hidrogênio. Já o número quântico principal n , aparece na solução da equação radial e está intimamente ligado com os valores discretos permitidos para a energia total do elétron.

² Existe um enunciado alternativo (conhecido como forma forte) do princípio de exclusão de Pauli, que afirma que um sistema de férmios deve ser descrito por uma autofunção total antissimétrica.

A terceira e quarta estruturas, são semelhantes, diferindo apenas no espaçamento em energia entre o topo da banda de valência (BV) e a base da banda de condução (BC). Essa energia é chamada de *gap* (E_g) do material. Um semiconductor difere de um isolante apenas no valor da energia de *gap*, de modo que, materiais que possuem uma energia de *gap* grande, são isolantes, caso contrário, semicondutores. A Figura 2 ilustra os tipos de bandas descritas.

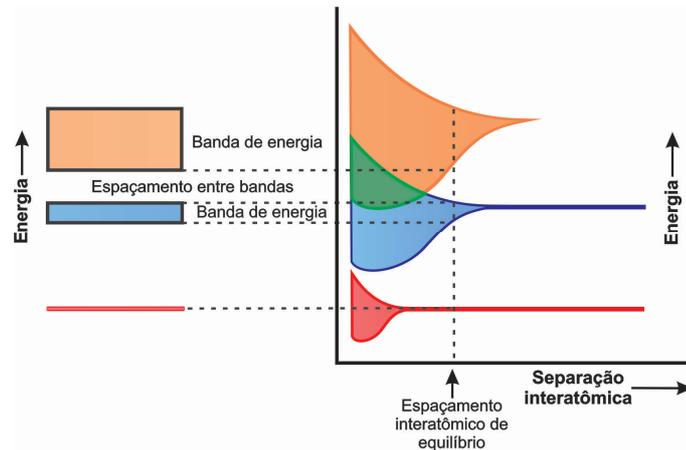


Figura 1 - Representação convencional da formação e da estrutura de bandas para um material sólido na separação interatômica de equilíbrio.

Fonte: Adaptado da referência [39].

Como exemplo tomemos o diamante, este possui uma energia de *gap* de 7 eV. A energia térmica à temperatura ambiente é de $\sim 0,025$ eV, portanto, o fator de Boltzmann, $\exp(-E_g/k_B T)$, torna desprezível a probabilidade de se encontrar elétrons na banda de condução do diamante, logo ele é um isolante até mesmo em temperaturas mais altas. O mesmo não ocorre com o silício que possui energia de *gap* de 1 eV, sendo assim caracterizado como um semiconductor por ser um razoável condutor à temperatura ambiente, embora seja isolante à baixas temperaturas. No caso dos condutores, é muito fácil elétrons serem excitados para níveis vizinhos desocupados, pela própria estrutura de suas bandas. Ao contrário dos condutores que possuem sua condutividade diminuída com o aumento da temperatura, os semicondutores possuem sua condutividade aumentada com a temperatura.

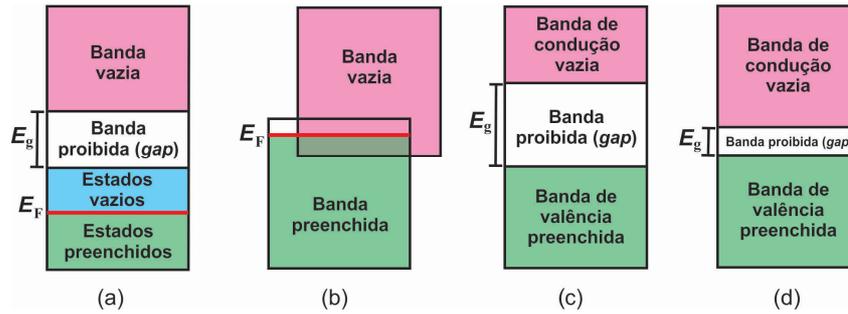


Figura 2 - Tipos de estruturas de bandas. Em (a) e (b) metais; em (c) isolantes e em (d) semicondutores. E_F é a energia de Fermi, que corresponde ao estado preenchido mais elevado a 0 K.

Fonte: Adaptado da referência [39].

Entretanto, existem os semicondutores em que determinada quantidade de impureza é inserida em sua estrutura de forma controlada, os chamados semicondutores extrínsecos. Materiais como estes são de suma importância na construção de dispositivos eletrônicos, como os diodos e transistores. Estas impurezas são inseridas na estrutura por um processo chamado de dopagem realizado logo após a preparação do semicondutor intrínseco. Existem dois tipos de semicondutores extrínsecos, os de tipo-*n*, quando a maioria dos portadores de carga são elétrons na BC e os de tipo-*p*, quando a maioria dos portadores são buracos na BV. Assim, o tipo do semicondutor extrínseco depende do dopante inserido. Se um dopante que possui mais elétrons que o necessário para formar a ligação com o átomos de um semicondutor for inserido na sua estrutura, têm-se um dopante tipo-*n*, ao passo que, se um dopante com menos elétrons que o necessário para completar as ligações é inserido, têm-se um dopante de tipo-*p*. A figura abaixo exemplifica ambos os tipos de dopante para o silício.

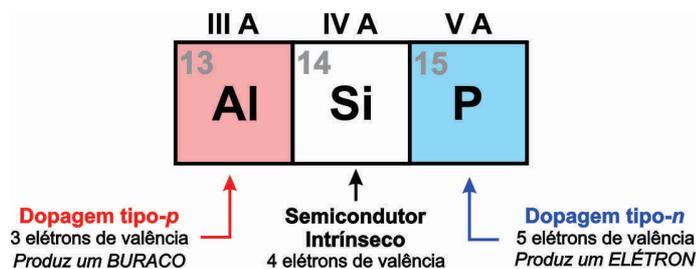


Figura 3 - Seção da tabela periódica. Sendo o silício um semicondutor intrínseco, com 4 elétrons de valência, o Al com 3 elétrons de valência é um dopante tipo-*p* para o silício, enquanto que o P, é um dopante tipo-*n* devido aos seus 5 elétrons de valência.

Fonte: Do autor.

2.2 Propriedades do sistema ZnO

Nesta seção apresentaremos e discutiremos as principais propriedades do ZnO.

2.2.1 O Óxido de Zinco - ZnO

O ZnO é um semicondutor da família II-VI. Sua estrutura cristalina estável é a wurtzita, estrutura hexagonal, pertencente ao grupo espacial $P6_3mc$, com parâmetros de rede $a \approx 3,25 \text{ \AA}$ e $c \approx 5,12 \text{ \AA}$ na proporção de $c/a \approx 1,60$, valor muito próximo ao ideal para células hexagonais onde $c/a = 1,633$. Esta estrutura é composta de duas subredes *hcp* (*hexagonal-close-packed*) interpenetradas, uma para o Zn e outra para O. As subredes são deslocadas ao longo do eixo-*c*, no caso ideal, de $0,375c$. A wurtzita é uma estrutura onde cada cátion (zinco) é rodeado por quatro ânions (oxigênio) nos cantos do tetraedro (Figura 4(a)). Essa coordenação tetraédrica é típica de ligações covalentes sp^3 , entretanto essas ligações possuem também um caráter iônico substancial. Devido à essa característica polar ($Zn^{2+}-O^{2-}$) os planos cristalinos do Zn^{2+} e do O^{2-} são eletricamente carregados, conferindo à estrutura do ZnO um momento dipolar e consequente propriedades piezoelétricas (Figura 4(b)) [40].

Como mencionado anteriormente, o ZnO possui energia de *gap* de aproximadamente 3,37 eV. Em comparação ao GaN, um semicondutor de energia de *gap* também largo (3,4 eV) e de grande interesse tecnológico dada sua aplicação em dispositivos optoeletrônicos, o ZnO possui maior disponibilidade no mercado, tecnologia muito mais simples para obtenção de cristais, o que resulta em um custo mais baixo para produção de dispositivos e possui alta energia de ligação de éxcitons³ (60 meV em comparação com apenas 25 meV para o GaN) [41, 42]. O ZnO apresenta uma boa mobilidade de elétrons, ganhando destaque dentre outros materiais semicondutores, embora hoje ainda seja difícil de se quantificar esta mobilidade devido às variações na qualidade das amostras usualmente obtidas. O trabalho teórico apresentado por Albrech *et al.* [43] a partir de simulações de Monte Carlo prevê que à temperatura ambiente, a mobilidade de elétrons do ZnO é de aproximadamente $300 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$. Experimentalmente encontrou-se um valor relativamente alto de mobilidade de elétrons de $205 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ à temperatura ambiente e de $2000 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ a 50 K [44]. O GaN possui uma mobilidade de elétrons de $1000 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ à temperatura ambiente [45].

³ Quando um material semicondutor absorve radiação suficiente para remover o elétron da banda de valência para a banda de condução, originam-se um portador de carga positivo (buraco na banda de valência) e um portador de carga negativo (elétron na banda de condução). Este par elétron-buraco recebe o nome de éxciton. O éxciton apresenta um estado ligado graças à interação coulombiana entre os portadores de cargas.

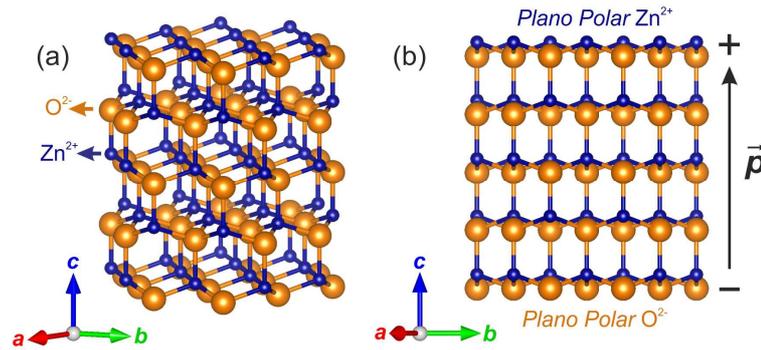


Figura 4 - (a) Estrutura hexagonal wurtzita do ZnO. Esferas amarelas correspondem aos átomos de O ($r = 1,37 \text{ \AA}$) e as esferas azuis aos átomos de Zn ($r = 0,74 \text{ \AA}$). (b) Vista lateral ao longo do eixo-c (vertical) evidenciando os planos polares e o momento dipolar formado.

Fonte: Do autor.

O ZnO com estrutura wurtzita é naturalmente um semicondutor do tipo- n (condução por elétrons) devido à desvios estequiométricos causados pela presença de defeitos intrínsecos como vacâncias de oxigênio (V_O) e zinco intersticiais (Zn_i). Entretanto esta questão é ainda muito controversa, a correta natureza a respeito de qual defeito é o verdadeiro responsável pela dopagem tipo- n do ZnO é ainda uma questão em aberto [46]. Uma explicação alternativa fundamentada em cálculos teóricos propõe que contaminações não intencionais com hidrogênio sejam as responsáveis pela condutividade tipo- n [47]. Assim, a dopagem tipo- n no ZnO é facilmente alcançada e controlada através da substituição do Zn^{2+} por elementos do grupo III, tais como o Al, Ga e o In, ou pela substituição do O^{2-} por elementos do grupo VII, como o Cl e o I [48]. Já a dopagem tipo- p do ZnO é, por sua vez, extremamente difícil [40]. Este fato deriva de dois problemas básicos, a baixa solubilidade dos dopantes tipo- p e a dificuldade de compensação dos elétrons de condução devido às impurezas tipo- n “intrínsecas” já mencionadas. A falta de ZnO com condução do tipo- p limita em muito a aplicação do ZnO em dispositivos de ordem prática, uma vez que essas tecnologias em geral necessitam de junções de materiais tipo- n e tipo- p . Os dopantes do tipo- p da estrutura do ZnO incluem elementos do grupo I, Li, Na, K; do grupo V, N, P e As; e ainda Cu e Ag. Entretanto, muitos destes dopantes introduzem níveis aceitadores profundos, de modo que não levam a condução do tipo- p significativa à temperatura ambiente [40, 49].

2.2.2 ZnO dopado com metais de transição: Aplicações

Como apresentado na Introdução (Seção 1) desta dissertação, as áreas de aplicação do ZnO correspondem a um universo consideravelmente amplo. Nesse contexto, a funcionalização do ZnO se dá, dentre outras maneiras, via engenharia de defeitos, a inclusão

de impurezas (dopantes) à estrutura do ZnO. Aqui vamos explicitar, em particular, os esforços relacionados à dopagem do ZnO com metais de transição (MT) nas áreas de fotocatalise, termoeletricidade e spintrônica, dado serem essas as áreas de interesse e experiência de nosso grupo de trabalho nos anos mais recentes.

A fotocatalise com materiais óxidos semicondutores (fotocatalise heterogênea) utiliza-se da energia solar na degradação de moléculas poluentes, POP [10]. O ZnO aqui tem chamado a atenção devido à sua alta fotossensibilidade, não-toxicidade, baixo custo, e atividade fotocatalítica superior ao TiO₂ [17-21], o material mais estudado na literatura em fotocatalise [11]. Na fotocatalise heterogênea os principais obstáculos a serem ultrapassados é o valor relativamente grande da energia de *gap* dos óxidos semicondutores, o que limita sua absorção na faixa do ultra-violeta (UV) do espectro solar e uma rápida recombinação dos pares elétron-buraco (e^-/h^+) fotogerados, reduzindo sua eficiência quântica. Para superar esses problemas é necessário modificar a estrutura eletrônica do ZnO com o objetivo de melhorar sua absorção na região do espectro visível e sua eficiência quântica. Isso pode ser feito introduzindo-se níveis eletrônicos no interior do *gap* do óxido semicondutor. Ali estes níveis extrínsecos atuam no sentido de diminuir a energia de *gap*, oferecendo-se como nível intermediário de transição, e como *trap* (armadilha) para os portadores fotogerados e aumentando a eficiência quântica do material [50]. Estes níveis eletrônicos estão associados a defeitos estruturais que podem ser alcançados por meio de tratamentos térmicos em alta temperatura e em atmosferas específicas [51] ou através do processo de dopagem, em especial com MT [52, 53].

Zhu *et al.* [54] demonstrou que a incorporação de dopantes como o Fe³⁺ à estrutura do ZnO favorece a formação de defeitos no sítio do O, levando a uma melhor performance fotocatalítica. Por outro lado, a dopagem com Sn⁴⁺ pode aumentar a condutividade do ZnO sem causar grandes distorções da rede cristalina, uma vez que o raio cristalino do Sn⁴⁺, $r_{Sn} = 0,69 \text{ \AA}$ (coordenação 4), é muito próximo ao do Zn²⁺, $r_{Zn} = 0,74 \text{ \AA}$ (coordenação 4) [55]. Xiao *et al.* sintetizaram ZnO dopado com Co por um método hidrotérmico e conseguiram um aumento da atividade fotocatalítica com irradiação de luz visível em comparação com o ZnO não dopado, degradando totalmente o corante azul de metileno em 300 minutos [56]. Os autores atribuem a melhor eficiência fotocatalítica à presença de vacâncias de oxigênio (V_O) e outros defeitos estruturais (não identificados) relacionados à dopagem com Co. Por outro lado, Saleh *et al.* [57] comparou a eficiência fotocatalítica do ZnO dopado com Co e com Mn preparados pelo método de co-precipitação e analisou a influência do pH (potencial hidrogeniônico). Eles observaram que o pH tem um papel importante na eficiência

fotocatalítica final dos materiais e que o ZnO dopado com Mn apresenta uma eficiência superior a do dopado com Co. De fato, foi observado que a dopagem com Mn na estrutura do ZnO pode levar a uma redução da energia de *gap* para valores da ordem de ~ 2 eV (~ 620 nm) para concentrações entre 15 e 20 at.% [58, 59]. Experimentalmente é observado que a dopagem com o Mn aumenta a eficiência fotocatalítica do ZnO na região espectral do visível [4, 60]. Em particular, Lu *et al.* [61] demonstrou que o ZnO dopado com Mn apresenta uma grande absorção no visível em comparação com o ZnO puro, com uma correspondente maior eficiência de degradação de corantes nessa faixa espectral. Lu *et al.* atribuem este comportamento a uma maior eficiência quântica corroborada por uma maior fotocorrente para a amostra dopada, além da maior absorção óptica.

O ZnO também tem atraído grande atenção na área de materiais termoelétricos com o objetivo de desenvolvimento de dispositivos para reciclagem de energia (*energy harvesting*). Estes dispositivos se valem do efeito Seebeck relacionado à conversão de calor em energia elétrica. Materiais sujeitos a um gradiente de temperatura (ΔT) entre suas extremidades apresentam uma diferença de potencial elétrico (ΔV) entre esses pontos. Assim $\Delta V = S \Delta T$, sendo S denominado de coeficiente Seebeck, o coeficiente de proporcionalidade entre ΔV e ΔT . Materiais termoelétricos com alta eficiência de conversão calor-eletricidade, além de possuírem um alto coeficiente Seebeck (S), devem apresentar alta condutividade elétrica (σ) e baixa condutividade térmica (κ). Estes requisitos são capturados em um parâmetro adimensional denominado de curva de mérito (ZT) definido como [6]

$$ZT = \frac{S^2 \sigma T}{\kappa_E + \kappa_F}. \quad (1)$$

Aqui T é a temperatura e κ_E e κ_F são as condutividades térmicas devido à condução eletrônica (elétrons e buracos) e devido à vibração da rede (fônons), respectivamente. As pesquisas em materiais termoelétricos se resumem em desenvolver materiais que possuem altos valores para ZT em uma faixa considerável de temperaturas. Entretanto, a alta correlação entre os parâmetros que compõe ZT torna essa procura um desafio. Enquanto S e σ são inversamente proporcionais através da dependência mútua com a densidade de portadores de carga (n), σ e κ_E variam de modo similar (relação de Wiedemann-Franz⁴) [62]. Para materiais metálicos e semicondutores degenerados, o numerador de ZT , $S^2 \sigma$ (conhecido como fator de potência),

⁴ A contribuição elétrica à condução de calor (κ_E) em metais está relacionada diretamente à condutividade eletrônica (σ) através da relação de Wiedemann-Franz, dada por $\kappa_E = \sigma L T$. Onde T é a temperatura e L é denominada de constante de Lorentz, seu valor é $2,44 \times 10^{-8}$ W Ω /K².

possui um máximo para concentrações de portadores da ordem de $n \approx 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, independente do material. Uma vez atingido essa condição, as únicas coisas que podemos fazer para aumentar ZT é aumentar a mobilidade dos portadores (μ) para n fixo e diminuir a condutividade térmica associada à rede (κ_F).

Materiais termoelétricos “convencionais” desenvolvidos a partir destes critérios são de modo geral compostos intermetálicos e ligas (*alloys*) de elementos relativamente pesados com ligações de caráter majoritariamente covalente, tais como Bi, Te e Pb (Bi_2Te_3 , PbTe , SiGe). Aqui as ligações covalentes conferem uma alta mobilidade de portadores para o material e a grande massa é responsável por uma baixa κ_F [63]. Entretanto, estes materiais apresentam baixa estabilidade em altas temperaturas e em atmosferas oxidantes, são materiais pouco abundantes na natureza e, portanto caros, apresentando também alta toxicidade. Por outro lado, óxidos metálicos são compostos iônicos, ou seja, as ligações metal-oxigênio são em geral muito polarizadas, de modo que portadores de carga tendem a se localizar ao redor dos íons. Ainda mais, a sobreposição dos orbitais atômicos entre átomos é relativamente pequena em comparação com compostos covalentes. Estas características levam a mobilidades que são cerca de 2 a 3 ordens de grandeza menores que para os materiais termoelétricos convencionais. Devido ainda às altas energias de ligação e à massa pequena do oxigênio, κ_F dos óxidos é consideravelmente alta. Estas características são evidentemente detrimento para a utilização dos óxidos como material termoelétrico. Entretanto, diferentemente dos materiais termoelétricos convencionais, os óxidos apresentam alta estabilidade em altas temperaturas, baixo custo, impacto ambiental mínimo e baixa toxicidade, características essas que têm impulsionado a pesquisa em materiais óxidos termoelétricos nas últimas duas décadas.

Estratégias para melhorar a resposta termoelétrica, maximizar ZT , dos óxidos semicondutores vão no sentido de se escolher óxidos que apresentem menor ionicidade das ligações metal-oxigênio, de modo a obter uma maior μ e maximizar os processos de espalhamento de fônons através da introdução de impurezas (dopantes) à estrutura do material, minimizando assim κ_F . Nesse contexto o ZnO se destaca [64, 65], o Zn possui eletronegatividade relativamente grande (1,65), resultando em uma ligação $\text{Zn}^{2+}\text{-O}^{2-}$ menos polarizada que quando comparada a outros óxidos metálicos. Ainda, como colocado na seção anterior, na estrutura wurtzita do ZnO o Zn^{2+} ocupa sítios tetraédricos com ligações típicas da forma sp^3 , similares às do carbono em compostos orgânicos, revelando seu caráter covalente. De fato, o valor experimentalmente obtido para a mobilidade do ZnO é, como apresentado na seção anterior, de $\sim 200 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$, um dos maiores valores observado para óxidos [44]. Contudo, uma vez constituído de elementos relativamente leves e com forte ligação

interatômica, o ZnO possui uma condutividade térmica relativamente alta, da ordem de 50 W/mK à temperatura ambiente [65]. Aqui os esforços em maximizar a eficiência termoelétrica do ZnO se concentram em otimizar o fator de potência ($S^2\sigma$) e minimizar a condutividade térmica de rede (κ_F) via dopagem e consequente nanoestruturação em alguns casos em particular. Dentre os inúmeros elementos testados destacamos o Al [65, 66], Ga [67, 68], In [69], Ni [70, 71] e o Mn [72].

A spintrônica, também como a eletrônica de *spin*, é o estudo do *spin* de portadores de carga e seu momento magnético associado em dispositivos em estado sólido [73]. A spintrônica emerge como tecnologia prática a partir das descobertas nos anos 1980 dos fenômenos de transporte dependentes de *spin* em dispositivos em estados sólido. Onde destacamos a observação da injeção de elétrons com polarização de *spin* em junções metálicas entre materiais ferromagnéticos e não ferromagnéticos por Johnson e Silsbee (1985) [74] e a descoberta da magnetorresistência gigante por Fert *et al.* [75] e G Grünberg *et al.* (1988) [76]. Entretanto, podemos traçar a origem da spintrônica aos experimentos pioneiros de tunelamentos em junções de materiais ferromagnéticos e supercondutores realizados por Meservey e Tedrow [77] e os experimentos em junções túnel magnéticas realizados por Julliere [78] nos anos 1970. Já a spintrônica em semicondutores começa com a proposta teórica da realização de um transistor de efeito de campo de *spin* por Datta e Das em 1990 [79] e da ressonância de dipolos elétricos de *spin* por Rashba em 1960 [80].

A spintrônica difere da eletrônica convencional explorando não só a carga elétrica de portadores de carga, mas também o seu momento magnético intrínseco de *spin*. Este novo grau de liberdade permite o desenvolvimento de novos dispositivos de armazenamento e processamento de dados, com particular interesse na área de computação quântica. Os materiais usualmente empregados nestes estudos são os semicondutores magnéticos diluídos (SMD) e ligas de Heusler [81]. Particularmente, os SMD são ligas de semicondutores dopados com metais de transição (MT) e, apesar dos grandes esforços empreendidos nas últimas décadas, estes materiais apresentam temperatura de transição ferromagnética-paramagnética (temperatura de Curie – T_C) bem abaixo da temperatura ambiente [82]. Entretanto, estudos relacionados a matrizes semicondutoras de energia de *gap* largo foram impulsionados no início dos anos 2000 pelo trabalho teórico de Dietl *et al.* [29], o qual apontou que ordenamento ferromagnético à temperatura ambiente poderia ser obtido em materiais como o GaN e, em especial, o ZnO dopados com Mn.

Seguindo-se o trabalho de Dietl *et al.*, muitos trabalhos experimentais e teóricos foram realizados, entretanto, os resultados obtidos quanto à origem do ferromagnetismo, hoje em

retrospectiva, são controversos e inconclusivos. Propriedades ferromagnéticas à temperatura ambiente (RTFM – *Room Temperature Ferromagnetism*) tem sido relatadas por diversos pesquisadores em sistemas de ZnO dopado com metais de transição (MT), $Zn_{1-x}MT_xO$ (MT = Co, Mn, Ni, entre outros). O processo de dopagem de ZnO com MT é, em comparação com outros metais, simples, pois a valência do íon Zn^{2+} pode ser assumida por vários metais de transição com o orbital $3d$ incompleto facilitando a substituição dos íons nos sítios de Zn^{2+} . Para tornar possível a aplicação em spintrônica, o ideal é que o material esteja livre de fases secundárias, ou seja, o íon magnético dopante deve entrar na matriz do óxido semiconductor de maneira substitucional. Aqui, apesar de muitos dos relatos experimentais comprovarem ser possível a obtenção de T_C acima da temperatura ambiente [83], resultados distintos são frequentemente obtidos em sistemas similares [84]. Por exemplo, para o $Zn_{1-x}Mn_xO$ em particular, muitos grupos têm também apresentado resultados contrários, como T_C de 83 K [85] e 110 K [86], comportamento paramagnético [87] e até mesmo de vidros de *spin* [88]. Estes dados indicam que a magnetização em $Zn_{1-x}MT_xO$ é fortemente dependente dos parâmetros de preparação e que estes mesmos processos de preparação são de difícil reprodução. Existem também relatos experimentais da observação de comportamento ferromagnético em sistemas não dopados [27, 89-91], demonstrando que, defeitos pontuais desempenham um papel importante e que a dopagem com MT não é condição suficiente para se obter o ordenamento ferromagnético à temperatura ambiente [92, 93]. Os defeitos em diferentes condições são responsáveis pela modulação de portadores de carga, os quais são diretamente ou indiretamente responsáveis pelo acoplamento ferromagnético entre os MT introduzidos no óxido via dopagem.

Nesse contexto, recentes resultados experimentais apontam que as propriedades magnéticas são função direta de defeitos pontuais, vacâncias de oxigênio (V_O), vacâncias de zinco (V_{Zn}) e zinco intersticial (Zn_i) presentes na estrutura [32, 34, 94]. Mais especificamente, Sharma *et al.* [95] e Almeida *et al.* [33] relacionaram o RTFM observado em amostras de ZnO dopadas com Mn à V_O e defeitos pontuais no sítio do Zn (Zn_i e V_{Zn}), respectivamente. Norton *et al.* [96] relataram que o comportamento ferromagnético em óxidos magnéticos diluídos (OMD) à base de ZnO pode ser obtido usando Mn co-dopado com Sn, onde o Sn^{4+} estabiliza a presença de V_{Zn} na estrutura do ZnO, defeitos estes os responsáveis pelo acoplamento ferromagnético dos íons de Mn^{2+} . Do ponto de vista teórico, encontramos na literatura diferentes modelos utilizados para explicar o ordenamento ferromagnético usualmente observado nos sistemas OMD. Trabalhos iniciais atribuíam o ordenamento ferromagnético a um mecanismo associado à mediação de portadores, modelo de Zener [97].

Entretanto, este modelo não explica o ferromagnetismo em sistemas isolantes. Para estes casos, Coey *et al.* propuseram em 2005 um modelo conhecido por BMP (BMP – *Bound Magnetic Polarons*), onde a mediação ferromagnética entre os íons de MT presentes no óxido se dá através de polarons [98]. Outro modelo teórico importante, para os sistemas não dopados, é o ferromagnetismo d^0 , onde os defeitos levam a uma densidade de estados de *spins* polarizados em torno do nível de Fermi [99].

Nos parágrafos anteriores tratamos da dopagem do ZnO com diferentes elementos. Apesar de já termos mencionado o Mn, chamamos aqui a atenção ao sistema Zn-Mn-O destacando algumas características importantes. Em especial, a inserção do Mn na estrutura wurtzita do ZnO introduz níveis no interior do *gap* do ZnO aumentando a absorção do material na região do visível contribuindo para uma melhor eficiência fotocatalítica do material [4, 58-61]. Do ponto de vista teórico e experimental, a dopagem do ZnO com o Mn pode ainda levar a um maior coeficiente Seebeck, contribuindo assim também no sentido de maximizar a eficiência termoelétrica do ZnO [72]. Já no que se refere aos materiais para spintrônica, os OMD, trabalhos teóricos e experimentais demonstram que especificamente os átomos de Mn na estrutura do ZnO podem apresentar comportamento ferromagnético via mediação de V_{Zn} [100, 101]. Aqui em termos da engenharia de defeitos a indução de V_{Zn} são relativamente fáceis de se colocar na estrutura wurtzita do ZnO [102].

Apesar das potenciais vantagens da dopagem com Mn, sua inclusão na matriz wurtzita do ZnO é relativamente difícil. Enquanto que para materiais em escala volumétrica (*bulk*) preparados via sinterização, reação em estado sólido, o limite de solubilidade em geral não ultrapassa os 6 at.%, em escala nanométrica o limite é ainda menor, não passando dos 3 at.%, dados do nosso grupo. Amostras preparadas tentativamente com maiores concentrações de Mn apresentam fases secundárias, muito frequentemente espinélios ($ZnMn_2O_4$ em altas temperaturas e Mn_3O_4 em baixas temperaturas) [103]. O processamento via reação em estado sólido em geral envolve a mistura de ZnO com óxidos de Mn (MnO e MnO_2) e queimas em altas temperaturas (1200 a 1400 °C) e em atmosferas ricas em oxigênio [31, 33]. Muito recentemente, Nadherny *et al.* apresentaram um diagrama de fase para o sistema Zn-Mn-O a partir de um modelo teórico e dados experimentais [104]. Seus resultados demonstram que a fase $Zn_{1-x}Mn_xO$ é obtida em uma pequena faixa de temperaturas e concentrações de Mn, em 1200 °C o limite de solubilidade calculado foi de apenas de 1,7 at.% ($x = 0,017$) em atmosfera rica em oxigênio ($p_{O_2} = 1$). Porém, esse limite aumenta para 2,2 at.% ($x = 0,022$) em atmosfera pobre em oxigênio ($p_{O_2} = 0,21$), indicando que processos de oxidação favorecem a formação

das fases secundárias, de modo que atmosferas inertes ou mesmo redutoras sejam favoráveis no sentido de obtermos maior solubilidade do Mn na estrutura wurtzita do ZnO.

3 OBJETIVOS

A partir do contexto apresentado anteriormente temos como objetivo geral deste trabalho a preparação e a caracterização estrutural do ZnO dopado com Mn ($\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$) para potencial aplicação especialmente nas áreas de fotocatalise, termoeletricidade e spintrônica.

Especificamente pretendemos determinar o limite máximo de solubilidade do Mn na estrutura do ZnO nas condições definidas experimentalmente. Para preparação das amostras estudadas aqui utilizaremos a técnica de sinterização, na qual pós em proporções estequiométricas dos precursores são processados, prensados e queimados, de forma a obtermos pastilhas do material desejado. Utilizaremos como precursor o Mn^0 (Mn metálico) e realizaremos a queima em atmosfera inerte de argônio (Ar) de modo a evitarmos processos de oxidação e obtermos um maior limite de solubilidade.

Os materiais serão estruturalmente caracterizados de forma a determinarmos a efetiva incorporação do Mn à estrutura do ZnO. Aqui as técnicas empregadas serão: difração de raios X e refinamento estrutural Rietveld, espectroscopia de espalhamento Raman, espectroscopia de absorção de raios X, microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de raios X por dispersão em energia, e espectroscopia de reflectância difusa.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Aqui serão apresentados e discutidos os materiais e métodos utilizados neste trabalho.

4.1 Solução em estado sólido

O conteúdo desta e da próxima seção está fundamentado na referência [105].

Primeiramente, vale ressaltar que nenhum tipo de material está livre de contaminações ou impurezas. Até mesmo as substâncias comerciais mais puras, possuem um certo grau mensurável de impurezas. Portanto, todos os materiais sólidos que estão disponíveis para uma pesquisa científica ou aplicação prática são na verdade soluções sólidas. Este conceito pode parecer estranho à primeira vista, mas é essencialmente idêntico para o caso de uma solução líquida de, digamos, água e açúcar. Neste caso, a solubilidade ocorre como consequência de uma mistura em nível atômico do açúcar (soluto) com a água (solvente). Para um sistema em estado sólido, por exemplo, átomos de cobre e níquel (Figura 5) que compartilham uma estrutura cúbica de face centrada (*fcc*), a solução ocorre quando o níquel que atua como soluto, substitui alguns átomos de cobre que atuam como solvente. Logo, podemos dizer que o níquel se dissolveu no cobre e teremos então uma solução sólida. Este é um exemplo do que chamamos de uma solução sólida substitucional, pois, como o nome sugere, o níquel substitui o cobre em alguns sítios atômicos.

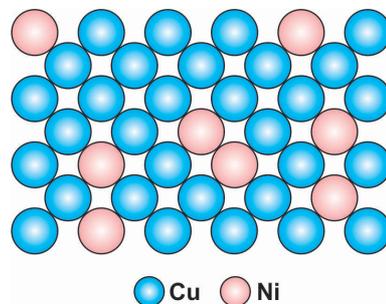


Figura 5 - Solução sólida substitucional com os átomos de Ni substituindo alguns átomos de Cu.

Fonte: Adaptado da referência [105].

Da mesma forma que não são todos os líquidos que se misturam (água e óleo por exemplo), em uma solução sólida metálica, a ocorrência da mistura completa depende de certos fatores serem ou não satisfeitos. Esses fatores foram descobertos pelo metalúrgico britânico Willian Hume-Rothery (1899-1968) e suas regras empíricas, conhecidas como regras de Hume-Rothery, dizem que para obtermos soluções sólidas de dois metais, estes materiais devem possuir:

1. Menos de cerca de 15% de diferença nos raios atômicos;
2. Mesma estrutura cristalina;

3. Eletronegatividades semelhantes;
4. Mesma valência.

O exemplo anterior do níquel e cobre, constitui uma solução sólida substitucional, mas também aleatória, pois não existe uma regularidade na ocupação dos sítios atômicos. Existe o caso de uma solução ordenada. Um exemplo típico é a liga AuCu_3 , que em altas temperaturas (acima de $390\text{ }^\circ\text{C}$) o movimento térmico mantém uma estrutura aleatória *fcc*, mas que abaixo de $390\text{ }^\circ\text{C}$, os átomos de Cu ocupam posições nos centros das faces e os átomos de Au se localizam preferencialmente nos vértices do cubo. Temos também uma solução sólida intersticial, que ocorre quando o tamanho dos átomos diferem muito (violando a primeira regra de Hume-Rothery) e uma substituição completa dos átomos em seus sítios não é energeticamente favorável. Com isso, um dos átomos pode se dissolver em algum interstício, um espaço entre átomos vizinhos. Um exemplo é o $\alpha\text{-Fe}$ que possui carbono dissolvido de forma intersticial na estrutura cristalina. Devido ao tamanho pequeno do átomo de C, menos de 0,1% de C é solúvel no $\alpha\text{-Fe}$.

Uma solução sólida não se resume a metais puros. As regras de Hume-Rothery também se aplicam aos compostos. Por exemplo, podemos formar uma solução sólida aleatória de NiO no MgO, neste caso os átomos de oxigênio não serão afetados. A substituição irá ocorrer entre os cátions (Mg^{2+} e Ni^{2+}). Porém, em geral, o estado de oxidação dos cátions afeta o processo de substituição na estrutura cristalina. No caso do composto Al_2O_3 , os cátions Al^{3+} não iriam substituir de forma indiscriminada os cátions Mg^{2+} , isso ocorre devido aos estados de oxidação diferentes. Uma condição de estabilidade é que a carga líquida do material deve ser nula após o processo de ocupação nos sítios atômicos. Caso o cátion Al^{3+} entrasse de forma indiscriminada no lugar do Mg^{2+} , teríamos uma estrutura altamente instável com uma carga líquida não nula. A natureza resolve esse problema induzindo vacâncias no sítio do Mg, para cada duas ocupações do Al teremos uma vacância de Mg, e com isso o material final é estável.

4.2 Defeitos estruturais

Aqui discutiremos apenas os defeitos de dimensão zero, por serem mais relevantes no contexto do nosso trabalho.

4.2.1 Imperfeições de dimensão zero

Na seção anterior foi feita uma breve discussão sobre imperfeições que são induzidas na estrutura do cristal em resposta às impurezas químicas. Porém, esses defeitos também estão presentes independentemente de fatores químicos. Sabemos que os átomos de todos os sólidos estão em uma contínua vibração por estarem a uma temperatura acima do zero absoluto, e

isso causa defeitos pontuais (de dimensão zero) na rede cristalina. Os mais comuns são: vacâncias, espaço vazio em um sítio atômico, e ocupações intersticiais, que constitui em um átomo extra inserido em uma região próxima entre dois sítios atômicos. A Figura 6 ilustra esses dois defeitos.

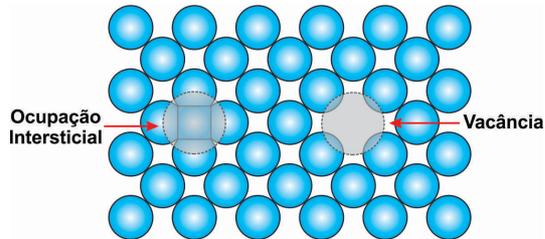


Figura 6 - Defeitos pontuais comuns em estruturas cristalinas elementares: vacâncias e ocupação intersticial.

Fonte: Adaptado da referência [105].

Existem dois tipos de defeitos em relação às vacâncias e ocupações intersticiais que valem a pena serem ainda relatados. O defeito de Schottky, em homenagem ao físico alemão Walter Hans Schottky (1886-1976), que consiste em um par de vacâncias de íons com cargas contrárias. Esse defeito é uma interessante evidência da condição extra de neutralidade local da carga. E o defeito de Frenkel, em homenagem ao físico russo Yakov Ilyich Frenkel (1894-1954), que consiste em uma combinação de vacância-interstício que aparece mais facilmente em estruturas “relativamente abertas” para acomodar átomos na forma intersticial. A Figura 7 ilustra esses defeitos.

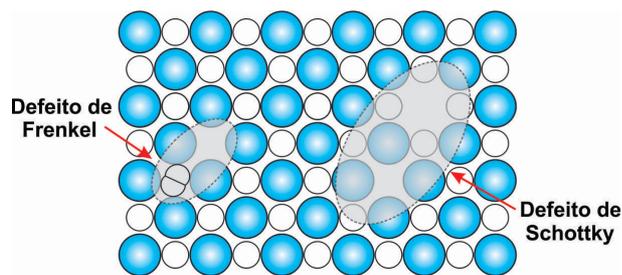


Figura 7 - Defeitos de Schottky e Frenkel em estruturas compostas.

Fonte: Adaptado da referência [105].

4.3 Sinterização

As cerâmicas são relativamente frágeis e de ponto de fusão elevado. Logo, os métodos de fabricação e conformação em metalurgia não se aplicam aos materiais cerâmicos. A quase totalidade dos materiais cerâmicos é fabricada por sinterização. A sinterização pode ser definida como um processo físico, termicamente ativado, que faz com que um conjunto de grãos de um determinado material, inicialmente em contato mútuo, adquira resistência

mecânica. Sua força motora é o decréscimo da área superficial livre do conjunto de grãos, tendo como consequência a eliminação do espaço vazio existente entre eles, resultando em um corpo denso [106].

A sinterização ocorre quando grãos micrométricos ou submicrométricos do pó estão em estreito contato entre si e em uma temperatura correspondente a 80% da temperatura de fusão dos materiais. A fase final da sinterização caracteriza-se pelo crescimento de grãos e surgimento de poros fechados e isolados no contorno do grão, sendo mais fácil visualizar a estrutura final, não como grãos isolados, mas sim como grãos contendo poros nos seus contornos.

4.3.1 Estágios de Sinterização

O processo de sinterização apesar de ser um processo único, pode ser dividido em três etapas:

1. *Estágio Inicial*: durante esse estágio, há a formação do pescoço através do contato entre os grãos. O aumento da densidade nesse processo é pequeno (Figura 8(a) e Figura 8(b)).
2. *Estágio Intermediário*: nesse estágio, o espaço vazio ao redor dos grãos é reduzido por uma “rede” contínua. Durante esta fase, a densidade aumenta de 65 a 90% da densidade teórica do material, logo, esse estágio é caracterizado pela ocorrência maior de densificação (Figura 8(c)).
3. *Estágio Final*: essa fase é marcada pelo aparecimento de poros isolados nos contornos dos grãos que podem migrar para o interior dos grãos quando há um crescimento excessivo destes. Uma característica importante é o aumento da mobilidade dos poros e grãos [107] (Figura 8(d)).

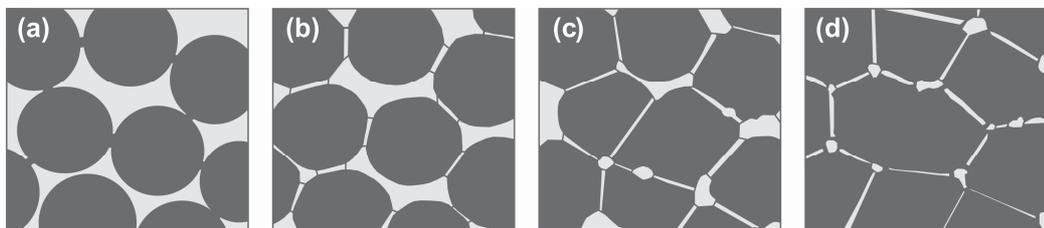


Figura 8 - Estágios de sinterização convencional: (a) e (b) estágio inicial, (c) estágio intermediário e (d) estágio final.

Fonte: Adaptado da referência [107].

4.4 Técnicas de caracterização

Nesta seção serão discutidos os fundamentos físicos básicos das técnicas de caracterização que foram utilizadas neste trabalho.

4.4.1 Difração de raios X (DRX) e refinamento Rietveld

Dentre as várias técnicas de caracterização de materiais, a difração de raios X é a mais indicada para determinação de fases presentes em materiais cristalinos. Pois, na maior parte dos sólidos, os átomos se ordenam em planos separados entre si por distâncias da mesma ordem de grandeza dos comprimentos de onda dos raios X (0,5 a 2,5 Å). Ao incidir um feixe de raios X em um determinado material, a radiação interage com os átomos e o fenômeno da difração ocorre, uma vez que os átomos do cristal funcionam como centros espalhadores. Para que tenhamos interferência construtiva em um detector colocado ao longo da direção de espalhamento (Figura 9), a diferença de caminho óptico entre os feixes de raios X adjacentes deve ser um múltiplo inteiro de comprimentos de onda da radiação. Assim

$$n\lambda = 2d\sin\theta. \quad (2)$$

Onde n é um número inteiro, λ o comprimento de onda do raio X, d é a distância interplanar para um determinado conjunto de planos cristalinos⁵ e θ é o ângulo de difração. A equação (2) é conhecida como Lei de Bragg.

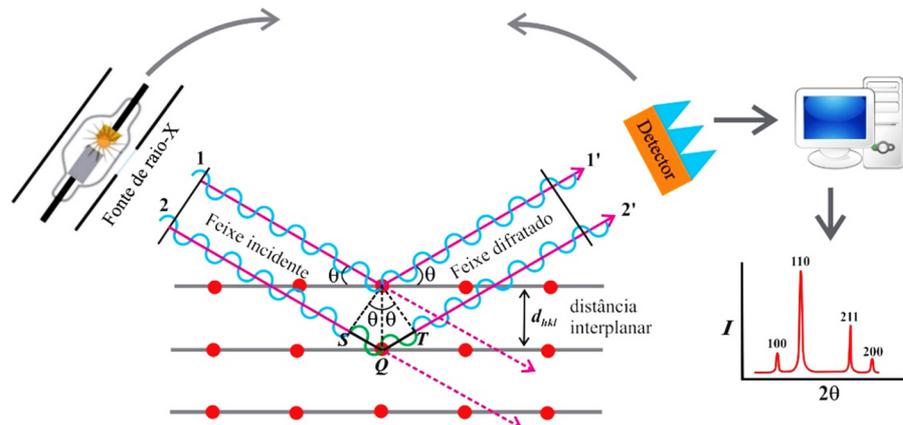


Figura 9 - Esquema ilustrativo do fenômeno de difração de raios X. A estrutura cristalina é uma rede de difração tridimensional. A lei de Bragg descreve a condição de difração.

Fonte: Do autor.

⁵ Em cristalografia, os planos são descritos em termos de três parâmetros denominados de índices de Miller. Demonstra-se que para uma dada família de planos separados por uma distância d , existem vetores da rede recíproca que são perpendiculares a esses planos, de modo que, o menor deles possui um comprimento $2\pi/d$. As componentes desse vetor com relação à uma determinada base (b_1, b_2, b_3) são os índices de Miller (hkl) de uma família de planos na rede direta. Como a rede recíproca é uma rede de Bravais, os índices de Miller são números inteiros. Uma interpretação física simples das quantidades (hkl), consiste nas componentes do vetor de onda K de uma onda plana com a mesma periodicidade da rede.

Cada material apresenta um padrão característico de difração que permite sua identificação através das posições angulares e intensidades relativas dos picos. Um banco de difratogramas é constantemente mantido atualizado pelo *International Center for Diffraction Data* (ICDD), com sede nos Estados Unidos, e a identificação das amostras é feita por comparação com esses padrões disponibilizados. Atualmente, há informações referentes a mais de 70.000 compostos cristalinos.

Uma ferramenta poderosa associada à técnica de difração de raios X é o método de refinamento Rietveld. Através desta técnica podemos extrair diversas informações contidas no padrão de difração de um material, como posições atômicas, parâmetros de rede, fatores de temperatura, taxas de ocupação. A seguir, será feita uma descrição teórica fundamentada na referência [108] a respeito do método de Rietveld.

Como estudante de doutorado na Universidade da Austrália Ocidental entre os anos de 1961 e 1964, Hugo M. Rietveld se tornou familiarizado com técnicas de difração de raios X e de nêutrons por meio de experimentos conduzidos no primeiro reator nuclear da Austrália, o HIFAR (*High Flux Australian Reactor*). A ênfase do seu trabalho era em difração de monocristais porque o método de difração de pó era considerado inferior, particularmente para o refinamento de estruturas. Foi durante esse período que os computadores começaram a ser utilizados no campo das pesquisas científicas, tornando possível o cálculo de complexos fatores de estruturas e densidades eletrônicas. Após finalizar seu doutorado, Rietveld se juntou a um grupo onde construíram um difratômetro de nêutrons com ênfase em técnicas de difração de pó, pois era muito difícil conseguir monocristais dos materiais interessados por eles. A primeira estrutura determinada era simples e altamente simétrica, os picos foram bem resolvidos e as intensidades integradas facilmente obtidas. No entanto, para compostos complexos e de baixa simetria, a sobreposição dos picos era muito grande, tornando praticamente impossível separá-los. Para contornar esse problema, a resolução do difratômetro foi aumentada utilizando-se um comprimento de onda de 2,6 Å, o que se mostrou muito eficiente, mas não a tal ponto de resolver picos muito sobrepostos. A solução foi refinar a estrutura considerando não apenas as intensidades individuais de cada pico, mas também grupos de picos sobrepostos. Isso funcionou bem, mas mesmo assim, parecia que toda a informação contida no perfil desses picos sobrepostos estava perdida. Esse era o principal problema do método das intensidades integradas. Rietveld percebeu aqui que seria possível construir um difratograma considerando as intensidades individuais de cada passo, ao invés das intensidades integradas a partir de técnicas computacionais. Assim, passou a refinar parâmetros relacionados com a forma do pico juntamente com a estrutura cristalina. A

primeira apresentação do método foi feita no 7º Congresso da União Internacional de Cristalografia em Moscow em 1966 [109], porém não teve resposta da comunidade científica. Somente com a publicação do seu trabalho seminal em 1969 [110] que obteve repercussão. Até então, o método era usado apenas para refinar estruturas a partir de dados de difração de nêutrons com comprimento de onda fixo. Foi sugerido por Rietveld em seu artigo de 1969, que o método poderia ser aplicado também para difração de raios X, mas foi apenas em 1977 que tornou-se amplamente aceito sua aplicação para tratar dados de difração de raios X assim como de nêutrons.

O método de Rietveld consiste no ajuste de uma curva teórica ao padrão de difração, minimizando a diferença entre os pontos experimentais e calculados pelo método dos mínimos quadrados. É importante ressaltar que o método de Rietveld não é um método de determinação de estruturas e sim de refinamento, portanto, um modelo inicial razoável é necessário. A quantidade a ser minimizada (S_y) é a seguinte função

$$S_y = \sum_i w_i (y_i - y_{ci})^2. \quad (3)$$

Aqui $w_i = 1/y_i$, y_i é a intensidade observada no i -ésimo passo, y_{ci} é a intensidade calculada no i -ésimo passo, e a soma é realizada sobre todos os pontos.

Tipicamente, muitas reflexões de Bragg contribuem para a intensidade observada no i -ésimo passo, de modo que, o padrão de difração de um determinado material pode ser pensado como uma coleção de picos individuais, cada um contendo uma altura, posição, largura, intensidade caindo lentamente com a distância e possuindo uma área integrada proporcional ao quadrado do módulo do fator de estrutura ($|F_K|^2$ definido mais adiante). As intensidades são determinadas, teoricamente, à partir dos valores calculados do $|F_K|^2$ obtidos do modelo estrutural, da seguinte forma

$$y_{ci} = s \sum_K L_K |F_K|^2 \phi(2\theta_i - 2\theta_K) P_K A + y_{bi}. \quad (4)$$

Onde s é o fator de escala, K representa os índices de Miller, L_K contém os fatores de Lorentz (surge do fato do feixe não ser monocromático e nem paralelo) de polarização (surge do fato do feixe não ser polarizado) e de multiplicidade que deve ser introduzido para corrigir a sobreposição de feixes difratados oriundos de famílias de planos (hkl) distintos, porém com a mesma distância interplanar d , ϕ é a função de perfil que é usada para modelar a forma do pico, P_K é a função para corrigir orientação preferencial, A é o fator de absorção, F_K é o fator de

estrutura e y_{bi} é a intensidade do *background* no i -ésimo passo, que pode ser obtida de uma função específica cujos parâmetros são refináveis.

O termo mais importante no cálculo das intensidades é o fator de estrutura, que é definido da seguinte maneira

$$F_k = \sum_j N_j f_j \exp[2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)] \exp(-M_j). \quad (5)$$

Onde h, k, l são os índices de Miller, x_i, y_i, z_i são as coordenadas do j -ésimo átomo da célula unitária, N_j é a taxa de ocupação do j -ésimo átomo, f_j é o fator de forma atômico ou fator de espalhamento, que corresponde a intensidade do raio X difratado por um único átomo do cristal e, por fim, M_j é dado por

$$M_j = 8\pi u_j^2 \sin^2 \theta / \lambda^2; \quad (6)$$

em que temos u_j^2 é o valor quadrático médio do deslocamento térmico (fator de temperatura) do j -ésimo átomo da célula unitária. Esse parâmetro é introduzido para contabilizar uma atenuação do raio X difratado devido à temperatura;

Analisando as equações (4) e (5) podemos entender a relação existente entre refinamentos estruturais obtidos de dados de difração de raios X e de nêutrons. A única diferença significativa está no fator f_j inserido na equação (5). Raios X são espalhados quase que exclusivamente pelos elétrons entorno do núcleo atômico, ou seja, em uma região da ordem de alguns angstroms de diâmetro, já os nêutrons, são espalhados pelos núcleos atômicos devido às forças nucleares de curto alcance. Portanto, a região de espalhamento dos raios X é da ordem de 10^4 vezes maior que a região na qual os nêutrons são espalhados. Em ambos os casos, o fator de espalhamento possui a forma da transformada de Fourier da distribuição de carga da região espalhadora⁶, o resultado é que o fator de espalhamento para os raios X varia bruscamente dentro da faixa $\sin\theta/\lambda$, onde observações típicas são realizadas, com comprimento de onda entre 0,5 – 2,5 Å. No entanto, a transformada de Fourier considerando a região muito mais compacta para o espalhamento dos nêutrons não varia tanto assim dentro da faixa de observação, logo, o fator de espalhamento (atômico nesse caso) para os nêutrons, é efetivamente constante.

⁶ Explicitamente é dado por $f_j(\vec{K}) = -\frac{1}{e} \int e^{i\vec{K}\cdot\vec{r}} \rho_j(\vec{r}) d\vec{r}$. Portanto depende não só do comprimento de onda, mas também dos detalhes da distribuição de carga do íon que ocupa uma determinada posição na rede cristalina.

A função de perfil ϕ , usada para modelar a forma dos picos, leva em consideração efeitos instrumentais e características da amostra. Diversas funções estão presentes nos programas de refinamento, a seguir, iremos descrever a função pseudo-Voigt que tem sido amplamente utilizada com sucesso. Essa função consiste em uma combinação linear de uma função lorentziana com uma função gaussiana, sendo definida da seguinte forma

$$\phi_{pV} = \eta L + (1 - \eta)G. \quad (7)$$

Onde η (termo de mistura) é um parâmetro refinável. L e G são as funções lorentzianas e gaussianas, respectivamente. Estas são dadas por

$$L = \frac{C_1^{1/2}}{\pi H_K} \left[1 + C_1 \frac{(2\theta_i - 2\theta_K)^2}{H_K^2} \right]^{-1}, \quad (8)$$

$$G = \frac{C_0^{1/2}}{H_K \pi^{1/2}} \exp[-C_0 (2\theta_i - 2\theta_K)^2 / H_K^2]. \quad (9)$$

Aqui $C_1 = 4$ e $C_0 = 4\ln 2$ são constantes de normalização. O termo H_K corresponde a largura à meia altura (FWHM) do K -ésimo pico de Bragg, sendo dada pela equação de Caglioti

$$H_K^2 = U \operatorname{tg}^2 \theta + V \operatorname{tg} \theta + W. \quad (10)$$

U , V , e W são parâmetros refináveis. Existe também uma modificação muito interessante da função pseudo-Voigt, cuja principal diferença está no cálculo da largura à meia altura. A função pseudo-Voigt de Thompson-Cox-Hastings modificada possui uma expressão análoga à equação (10) para cada componente lorentziana (H_{KL}) e gaussiana (H_{KG}), permitindo relacionar o alargamento dos picos com características físicas da amostra (tamanho do cristalito e deformações na rede).

É necessário ainda termos critérios para avaliarmos se o refinamento está procedendo de forma satisfatória, por isso, os usuários do método Rietveld desenvolveram alguns parâmetros que podem ser usados para determinar a qualidade do ajuste. De um ponto de vista estritamente matemático, o mais relevante de todos é o parâmetro R_{wp} (os índices vêm do inglês *weight pondered*). R_{wp} é dado por

$$R_{wp}(\%) = 100 \left[\frac{\sum_i w_i (y_i - y_{ci})^2}{\sum_i w_i y_i^2} \right]^{1/2}. \quad (11)$$

Observemos que R_{wp} possui no numerador o termo S_y . Outro fator muito utilizado é o chamado “*Goodness of Fit*”,

$$\chi^2 = \frac{\sum_i w_i (y_i - y_{ci})^2}{N - P}. \quad (12)$$

Onde N é o número de pontos usados no refinamento e P corresponde ao número de parâmetros refinados. Quanto mais próximo da unidade (refinamento perfeito) melhor a qualidade do ajuste, portanto, esse fator deve diminuir à medida que o refinamento progride. Entretanto, tanto R_{wp} quanto χ^2 apesar de fornecem informações a respeito do perfil do difratograma ajustado, nenhum deles está relacionado com a qualidade do modelo estrutural. Para isso, é necessário calcular o parâmetro R_B . Este parâmetro é função das intensidades integradas e está diretamente associado com a estrutura cristalina. R_B é definido por

$$R_B(\%) = 100 \frac{\sum_i |I_i - I_{ci}|}{\sum_i I_i}. \quad (13)$$

Aqui I_i e I_{ci} são as intensidades integradas observadas e calculadas do i -ésimo pico, respectivamente. É também imperativo o uso de critérios gráficos para a análise da qualidade do ajuste, permitindo identificar imediatamente erros grosseiros (como um modelo estrutural errado) que não seriam verificados apenas com tabelas numéricas. Finalmente, cabe ao experimentador tomar certos cuidados durante a obtenção dos dados de difração, tais como: realizar a medida em um amplo intervalo 2θ , passo angular pequeno com um alto tempo de contagem, e se certificar que a amostra está bem pulverizada no porta amostra para evitar efeitos de orientação preferencial.

4.4.2 Espectroscopia Raman

O conteúdo desta seção está fundamentado na referência [111].

O efeito Raman foi descoberto em 1928, pelo físico indiano Chandrasekhara Venkata Raman, que lhe valeu o prêmio Nobel de 1930. Raman usou como fonte de excitação a luz do sol, como coletor um telescópio, e seus olhos como detector. Esse efeito consiste no espalhamento inelástico da luz quando a onda eletromagnética interage com excitações mecânicas de um dado material. O exemplo mais conhecido é o espalhamento por fônons, as excitações elementares associadas aos modos normais de vibração do sistema, por exemplo, um sólido cristalino. O que difere o espalhamento inelástico (espalhamento Raman) do elástico (espalhamento Rayleigh) é o fato de que, no primeiro, a luz espalhada pelo material têm fótons

com uma energia diferente da luz incidente, enquanto que no segundo caso, os fótons espalhados têm uma energia igual à da luz incidente. Assim, a luz incidente pode interagir com o cristal e, em alguns casos, trocar energia com as vibrações do cristal. Essa diferença entre as energias dos fótons incidentes e espalhados é igual à diferença entre os níveis de energias vibracionais do cristal. O espalhamento inelástico pode ser classificado de duas maneiras: processo Stokes, no qual a energia dos fótons espalhados é menor que a energia do fóton incidente (Figura 10(a)) e o processo anti-Stokes, no qual os fótons espalhados ganham energia no processo (Figura 10(b)). Em ambos os casos a intensidade espalhada é pequena, cerca de 10^{-5} da intensidade da luz incidente.

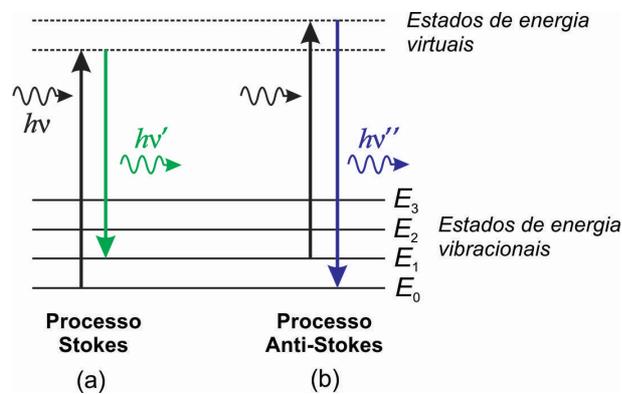


Figura 10 - Diagrama dos níveis vibracionais de energia para o espalhamento (a) Stokes e (b) anti-Stokes.

Fonte: Do autor.

De acordo com a teoria clássica, o efeito Raman pode ser compreendido como a consequência da indução de um momento de dipolo elétrico oscilante mediante iluminação. Essa oscilação (para pequenas amplitudes) possui duas componentes: uma associada ao espalhamento Rayleigh e outra ao espalhamento Raman. Com efeito, considere uma onda eletromagnética monocromática incidindo sobre uma molécula por exemplo, o campo elétrico⁷ oscila no tempo da seguinte maneira

$$E(t) = E_0 \cos(2\pi\nu_0 t) . \quad (14)$$

E_0 é a amplitude do campo elétrico e ν_0 é a frequência de excitação (laser). Com isso, um momento de dipolo elétrico proporcional ao campo, será induzido na molécula

⁷ Na descrição das ondas eletromagnéticas, focamos no campo elétrico pelo fato dele ser muito mais intenso que o campo magnético. De fato, para o caso de uma onda eletromagnética plana se propagando no vácuo, demonstra-se através das equações de Maxwell que vale a seguinte relação, $\vec{B} = (\hat{u} \times \vec{E}) / c$. Onde \hat{u} é o versor que define a direção de propagação. Portanto, a amplitude do campo elétrico é maior que a amplitude do campo magnético por um fator c .

$$p(t) = \alpha E(t). \quad (15)$$

Aqui α é uma constante de proporcionalidade chamada de polarizabilidade. Se a molécula vibra com frequência natural ν_m , o deslocamento nuclear q , é dado por

$$q(t) = q_0 \cos(2\pi\nu_m t). \quad (16)$$

Onde q_0 é a amplitude do deslocamento. Para pequenas vibrações da molécula em torno do equilíbrio, podemos expandir em série de Taylor a polarizabilidade e considerar até o termo de primeira ordem em q , assim

$$\alpha = \alpha_0 + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_0 q + \dots \quad (17)$$

α_0 é a polarizabilidade no equilíbrio e $(\partial \alpha / \partial q)_0$ é a taxa de variação da polarizabilidade com respeito ao deslocamento, calculado no equilíbrio. Combinando as equações (14), (15), (16) e (17), obtemos facilmente o seguinte resultado

$$p(t) = \alpha_0 E_0 \cos(2\pi\nu_0 t) + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_0 q_0 E_0 \{ \cos[2\pi(\nu_0 - \nu_m)t] + \cos[2\pi(\nu_0 + \nu_m)t] \}. \quad (18)$$

O primeiro termo representa um dipolo que irradia com frequência ν_0 , ou seja, espalhamento Rayleigh, ao passo que o segundo termo contendo duas componentes (entre chaves), representa o espalhamento Raman, Stokes ($\nu_0 - \nu_m$) e anti-Stokes ($\nu_0 + \nu_m$). Analisando a equação (18), vemos imediatamente uma condição para que um modo vibracional seja ativo por espalhamento Raman, a taxa de variação da polarizabilidade com respeito ao deslocamento deve ser diferente de zero (voltaremos a discutir essa questão mais adiante).

A Figura 11 nos mostra, como exemplo, um espectro obtido por espalhamento Raman para o CCl_4 . Alguns fótons aparecem em frequências mais baixas e outros com frequências mais altas que a da luz incidente, as diferenças em frequência, os deslocamentos de energia, correspondem às frequências vibracionais do CCl_4 . Tanto acima quanto abaixo da frequência incidente, observamos os mesmos modos vibracionais, entretanto a parte do espectro no lado de maior energia da linha de excitação é menos intenso (porque, uma vez em equilíbrio térmico, há menos moléculas nos estados de energia excitados – condição necessária para observação do espalhamento associado ao modo anti-Stokes). Sabendo os modos de vibração do material, podemos identificar e caracterizar tanto a estrutura quanto obter informações a respeito dos elementos que o compõe.

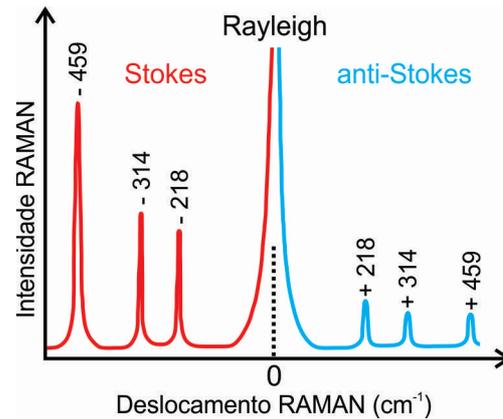


Figura 11 - Espectro Raman do CCl_4 . As linhas Stokes e as linhas anti-Stokes são imagens especulares uma da outra, refletidas por meio da frequência de excitação. Uma linha anti-Stokes tem sempre intensidade menor que a linha de Stokes correspondente.

Fonte: Adaptado da referência [111].

Ainda a título de ilustração, em moléculas diatômicas, a vibração ocorre ao longo da ligação química que conecta os núcleos, já em moléculas poliatômicas a situação é mais complicada porque cada núcleo executa seu próprio movimento harmônico. No entanto, é possível mostrar que por mais complicado que esse movimento vibracional possa ser, ele pode ser visualizado como a superposição de um conjunto de modos normais de vibração independentes. Para exemplificar, consideremos um modelo mecânico para a molécula de CO_2 (Figura 12), onde os átomos são representados por esferas conectados por molas cuja constante de força depende da intensidade da ligação. Suponha que ambas as molas entre o átomo de carbono e os átomos de oxigênio sejam esticadas e depois soltas simultaneamente (Figura 12(a)). Então, os átomos de oxigênio irão se mover para frente e para trás ao longo da direção da ligação, esse modo é chamado de simétrico (em fase). Podemos também esticar uma das molas e comprimir a outra (Figura 12(b)), nesse caso a vibração será antissimétrica (fora de fase). Finalmente, existe o caso onde os átomos são deslocados em uma direção perpendicular ao eixo da molécula e soltos simultaneamente, chamamos esse modo de vibração curva (Figura 12(c)).

Se nós excitarmos esse modelo mecânico o movimento resultante será bem complicado. Porém, se fotografarmos o sistema com uma câmera estroboscópica com frequência ajustada para um dado modo normal, veremos que cada modo é executado fielmente. Ou seja, o movimento total será uma combinação dos modos normais de vibração da molécula. Uma molécula com N átomos, possui $3N$ graus de liberdade, no entanto, este número inclui três graus de liberdade devido ao movimento de translação do centro de massa da molécula e outros três devido ao movimento de rotação da molécula como um todo em torno de três eixos

perpendiculares passando pelo centro de massa. Portanto, o número de graus de liberdade vibracionais de uma molécula com N átomos é $3N - 6$. No caso de moléculas lineares (como o CO_2) temos ainda que descontar a rotação em torno de um eixo que passa pelas moléculas⁸ e ficamos com $3N - 5$ graus de liberdade. No caso particular da molécula de CO_2 , portanto, existem quatro graus de liberdade vibracionais. Estes modos vibracionais são os representados na Figura 12. O modo curvo é duplamente degenerado, correspondendo às vibrações nos dois planos perpendiculares ao eixo da molécula.

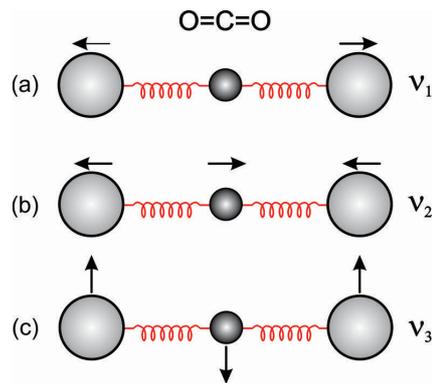


Figura 12 - Modos normais de vibração da molécula de CO_2 . Em (a) temos o modo simétrico de frequência 1340 cm^{-1} . Em (b) o modo antissimétrico de frequência 2350 cm^{-1} . E em (c) o modo vibracional curvo de frequência 667 cm^{-1} .

Fonte: Adaptado da referência [111].

Como dito anteriormente, para que um modo seja ativo por espalhamento Raman é necessário que a polarizabilidade da molécula varie com respeito ao deslocamento e isso está intimamente ligado em como a molécula vibra quando excitada. Para discutir a atividade Raman devemos considerar a natureza da polarizabilidade introduzida na equação (15). No caso mais geral, quando uma molécula é posta em um campo elétrico ou excitada por luz, não necessariamente ela vai se polarizar na mesma direção do campo, ou seja, a polarizabilidade não é um escalar e sim um objeto matemático de natureza tensorial definido por⁹

$$p_i = \sum_{j=1}^3 \alpha_{ij} E_j. \quad (19)$$

As quantidades α_{ij} são as componentes do tensor de polarizabilidade, que é um tensor simétrico. Então, basta que apenas uma componente do tensor varie (equação (18)), que este

⁸ De um ponto de vista clássico, podemos desprezar esse movimento pelo fato do momento de inércia em torno desse eixo ser muito pequeno.

⁹ Por razões de simplicidade utilizamos a notação na forma: $1 \rightarrow x$, $2 \rightarrow y$ e $3 \rightarrow z$.

modo será ativo. Essa é a regra seleção para a atividade Raman. No caso de moléculas simples, não é difícil visualizar se a polarizabilidade varia durante uma vibração. Considerando novamente a molécula de CO_2 , as nuvens eletrônicas possuem um formato alongado, de forma que a molécula se polariza mais facilmente ao longo da ligação do que em direções perpendiculares a ela. Se construirmos um gráfico das componentes do tensor de polarizabilidade em todas as direções, teremos uma superfície tridimensional. Tal superfície é chamada de elipsoide de polarização, de modo que em termos dessa construção, um modo será ativo quando a tamanho, forma, ou orientação do elipsoide mudar durante uma vibração. Na Figura 13, vemos a representação do elipsoide de polarização durante o movimento de vibração da molécula de CO_2 . No modo de frequência ν_1 , o tamanho do elipsoide muda porque os elementos diagonais do tensor (α_{11} , α_{22} , α_{33}) estão variando à mesma taxa. Portanto esse modo é ativo. Para os modos de frequência ν_2 e ν_3 , embora o elipsoide tenha mudado durante a vibração, ele é o mesmo nos extremos do deslocamento. Portanto a taxa de variação da polarizabilidade é zero e esses modos não são ativos. Notamos que a vibração que é simétrica (ν_1) em torno do centro de simetria da molécula é ativa, ao passo que as vibrações antissimétricas (ν_2 e ν_3) não são ativas. Esse fato é geral para todas as moléculas que possuem um centro de simetria, até mesmo se não houver nenhum átomo nessa posição, como é o caso da molécula de benzeno. O exemplo anterior demonstra como podemos determinar a atividade Raman de um modo por inspeção. Claramente essa abordagem não se aplica a moléculas grandes e complexas, nesses casos, é necessário recorrer a métodos mais sofisticados fornecidos pela teoria de grupos.

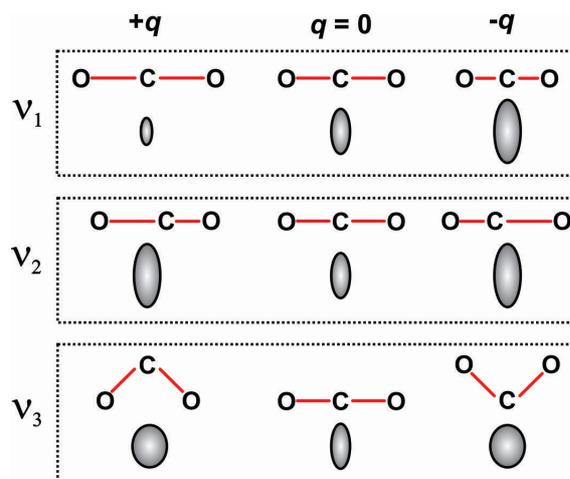


Figura 13 - Mudanças no elipsoide de polarização durante as vibrações da molécula de CO_2 .

Fonte: Adaptado da referência [111].

4.4.3 O Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV)

A discussão inicial desta seção está fundamentada na referência [112].

Em dispositivos óticos, a luz proveniente de um ponto objeto atravessa, em geral, diversas lentes, diafragmas, etc., de modo que, por mais que se corrijam as aberrações¹⁰, a imagem projetada em um determinado anteparo não é puntiforme, isso ocorre por causa de limitações fundamentais impostas pela difração da luz nas aberturas. Considerando uma abertura circular, pela própria geometria, a figura de difração é simétrica em torno do eixo da abertura, consistindo de círculos concêntricos claros e escuros (Figura 14). O disco claro central é denominado de disco de Airy.

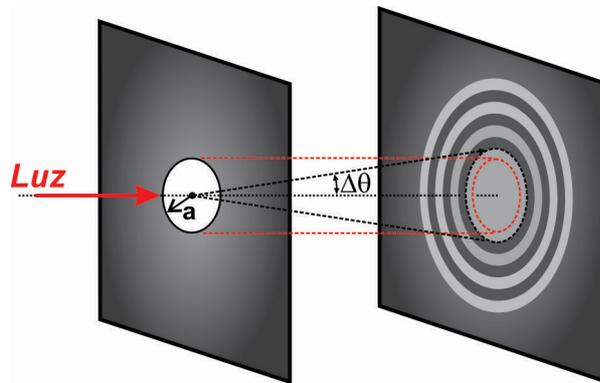


Figura 14 - Ilustração da difração da luz por um orifício circular. O disco central brilhante que contém cerca de 84% da intensidade incidente, é chamado de disco de Airy e delimitado em preto. Em vermelho temos delimitado a área da sombra geométrica.

Fonte: Adaptado da referência [112].

Um resultado importante que se obtém por meio da aplicação do princípio de Huygens-Fresnel¹¹ à abertura, é o valor do raio angular do máximo central, dado pela fórmula de Airy

$$\Delta\theta \approx 0,61 \frac{\lambda}{a}. \quad (20)$$

¹⁰ Uma aberração óptica é um desvio do desempenho de um sistema óptico a partir das previsões da óptica geométrica paraxial. Em um sistema de imagem, ela ocorre quando a luz de um objeto pontual não converge para (ou não diverge de) um único ponto depois da transmissão através do sistema. As aberrações ocorrem porque a teoria paraxial simples não é um modelo completamente exato do efeito de um sistema óptico sobre a luz, e não devido à falhas nos elementos ópticos.

¹¹Esse princípio consiste em uma modificação (devido à Fresnel) do princípio original de Huygens. Analiticamente, se escreve como

$$v(P) = \frac{1}{i\lambda} \iint_{\Lambda} \cos\theta' v_0(P') \frac{e^{ikr}}{r} d\sigma.$$

Onde $v(P)$ é a função de onda resultante no ponto de observação P , θ é o ângulo entre a normal à frente de onda e o segmento que une o ponto de observação e um ponto da frente de onda, e $v_0(P')$ é a onda incidente na abertura. A integral é realizada sobre toda a parte não obstruída da frente de onda incidente. Por meio da aplicação desta equação, podemos obter expressões explícitas para a distribuição da intensidade difratada por diversas geometrias de aberturas.

Onde a é o raio da abertura e λ é o comprimento de onda. Essa expressão possui consequências importantes na resolução (poder separador) de um instrumento ótico. Assim, se dois pontos estão muito próximos (ou duas aberturas), seus discos centrais brilhantes (disco de Airy) irão se sobrepor e veremos apenas uma mancha luminosa. Nesse caso não adianta ampliar a imagem, não iremos separar os pontos. O critério de Rayleigh, que é empregado para definir a resolução de um instrumento ótico, diz que: para distinguir dois objetos, basta que o máximo central de um deles coincida com o primeiro mínimo do outro. Desta forma, a menor distância angular entre dois pontos que um dispositivo ótico consegue resolver é dada pela equação (20). A Figura 15, mostra a situação onde dois objetos estão no limite do poder separador.

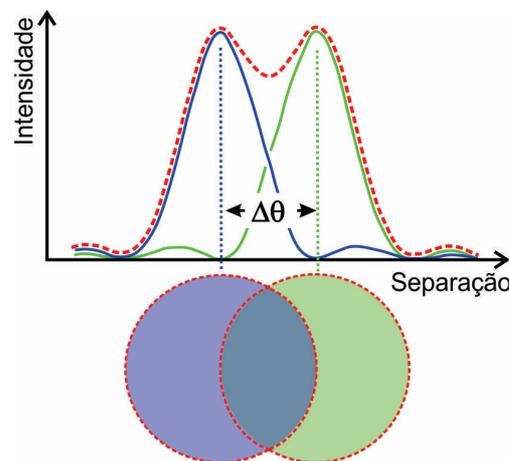


Figura 15 - As linhas contínuas representam as intensidades difratadas por cada objeto, em vermelho a intensidade resultante observada. Caso os objetos estivessem a uma distância menor, não iria se formar a depressão central na curva vermelha, logo, não seria possível diferenciá-los. Isso demonstra o critério de Rayleigh.

Fonte: Adaptado da referência [112].

Como a resolução é diretamente proporcional ao comprimento de onda, isso explica a limitação de um microscópio ótico frente a um microscópio eletrônico. O comprimento de onda dos elétrons é muito menor que os valores típicos para a luz visível (em média 10.000 vezes menor), portanto, conseguimos aumentos significativos explorando a natureza ondulatória dos elétrons. A equação (20) também explica a necessidade de se construir telescópios com objetivas de raio grande. Aumentando o raio da abertura aumentamos o poder separador do telescópio [112].

Assim, o microscópio eletrônico de varredura (MEV) utiliza-se um feixe de elétrons estreito para mapear a superfície de uma amostra. Os elétrons, em geral, são gerados no vácuo

a partir de um filamento de tungstênio aquecido (efeito termoiônico, descoberto por Edison em 1883) mediante uma diferença de potencial entre o anodo e o catodo. O feixe produzido pelo canhão passa por lentes eletromagnéticas de modo a focalizá-lo. Bobinas eletromagnéticas, ou bobinas de varredura, são responsáveis por defletir o feixe sobre a amostra. A Figura 16 apresenta o MEV e suas partes.

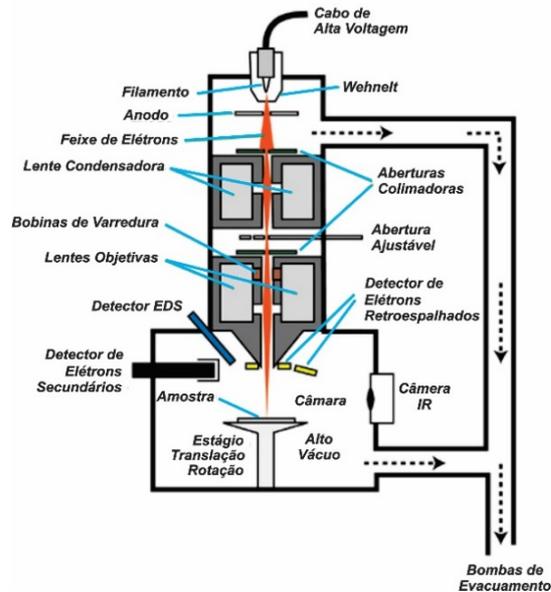


Figura 16 - Esquema dos principais componentes do MEV.
Fonte: Do autor.

As colisões dos elétrons do feixe com a amostra resultam em emissões de elétrons secundários, elétrons retroespalhados, raios X, elétrons auger, dentre outras radiações (Figura 17). Estes sinais são analisados por diferentes detectores, formando uma imagem de alta definição [113] contendo informações de topografia, de composição, e cristalográficas. Na prática, um MEV pode fornecer magnificações de até 300.000 vezes [114], o que o transforma em um importante aparelho a ser utilizado em diversas áreas [115]. Os sinais de maior interesse para a formação da imagem são os elétrons secundários (SE – *Secondary Electrons*) e os elétrons retroespalhados (BSE – *Backscattered Electrons*). Durante o processo de varredura, os elétrons secundários fornecem imagens nítidas das camadas mais superficiais da amostra, ao passo que, os elétrons retroespalhados fornecem informações de camadas mais internas da amostra e com sinal mais intenso. Outra funcionalidade do MEV é sua capacidade de realizar um mapeamento químico da amostra por meio dos raios X característicos que são emitidos também como consequência da interação entre o feixe de elétrons e a superfície do material. Portanto, podemos obter informações qualitativas e quantitativas da composição química na região de incidência. As medidas dos sinais de raio X emitidos pela amostra, constituem a

Espectroscopia de Raios X por Dispersão em Energia (EDS – *Energy-Dispersive X-Ray Spectroscopy*).

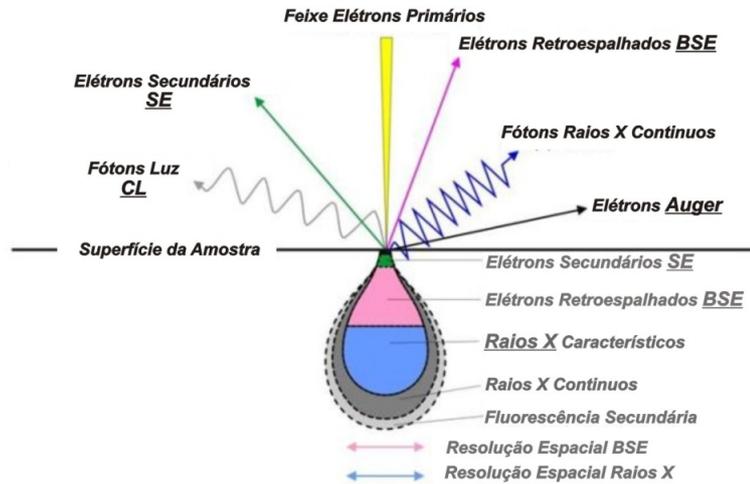


Figura 17 - Sinais provenientes da interação do feixe de elétrons com a superfície da amostra no processo de varredura. Abaixo da superfície, apresentam-se os volumes de interação de cada radiação.

Fonte: Do autor.

4.4.4 Espectroscopia de Absorção de Raios X (XAS)

O conteúdo dessa seção está fundamentado nas referências [116, 117].

A radiação interage com a matéria de diversas maneiras, a probabilidade de ocorrência de uma dada interação (absorção ou espalhamento, por exemplo) depende da seção de choque (σ) que possui dimensões de área. A seção de choque pode ser definida de forma operacional em termos do fluxo de um feixe de partículas que incide em um determinado objeto. O número de interações (eventos de absorção ou espalhamento, por exemplo) por unidade de tempo R , é igual ao produto da intensidade do feixe incidente I_0 pela seção de choque total do alvo. Assim

$$R = I_0 \sigma_{tot} . \quad (21)$$

Se a densidade volumétrica de partículas de um determinado alvo é ρ , então a probabilidade de uma partícula do feixe interagir com uma fina camada do alvo de espessura dx é

$$\rho \sigma dx = \mu dx . \quad (22)$$

Onde μ é o coeficiente de absorção, que possui importância central em XAS. Ele engloba diversas contribuições, como espalhamento elástico, inelástico, e efeito fotoelétrico. No

entanto, a seção de choque para o efeito fotoelétrico é dominante na faixa de energia de interesse usada em XAS.

XAS é um efeito intrinsecamente quântico baseado na emissão de um fotoelétron de camadas mais internas dos átomos presentes no alvo. A função de onda do elétron emitido é espalhada pelos átomos vizinhos do átomo absorvedor, criando interferências. Essas interferências causam variações na probabilidade de absorção do raio X pelo material, gerando uma modulação no coeficiente de absorção que é uma quantidade mensurável (Figura 18).

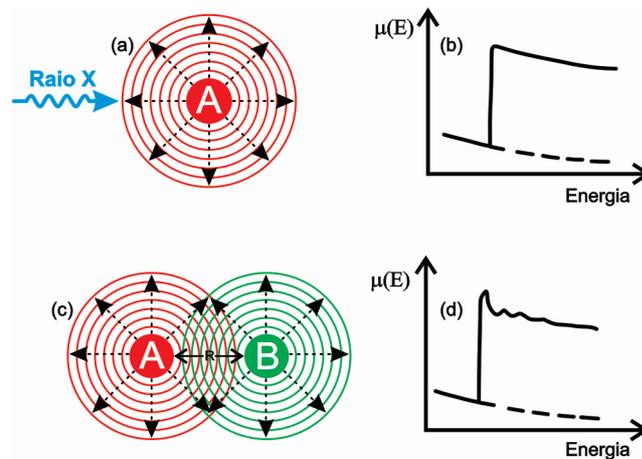


Figura 18 - Em (a) temos a ilustração de um fóton incidindo em um átomo absorvedor **A** (emitindo um fotoelétron) sem a presença de um vizinho, (b) resultando em um aumento na absorção (borda de absorção) seguido de uma queda suave. Já em (c) (com a presença de um átomo vizinho **B**), (d) a interferência da função de onda do fotoelétron espalhado por **B** gera modulações no coeficiente de absorção tendo como consequência algumas ondulações na região depois da borda de absorção.

Fonte: Adaptado da referência [117].

Podemos dividir o espectro de absorção em três regiões: a pré-borda, a região XANES (*X-Ray Absorption Near Edge Structure*) e a região EXAFS (*Extended X-Ray Absorption Fine Structure*). A região da pré-borda, que fica localizada entre 2 e 10 eV abaixo da borda de absorção, nos fornece informações sobre a simetria do sítio cristalino do átomo absorvedor. A região de XANES que se estende até 50 eV após a borda de absorção, possui informações sobre o estado de oxidação e estrutura cristalina onde está inserido o átomo absorvedor. Finalmente, a região de EXAFS ocorre entre 50 e 1000 eV acima da borda de absorção. Por meio de uma análise teórica mais profunda dessa parte do espectro, é possível obter informações como distância e número de vizinhos próximos ao átomo absorvedor (Figura 19).

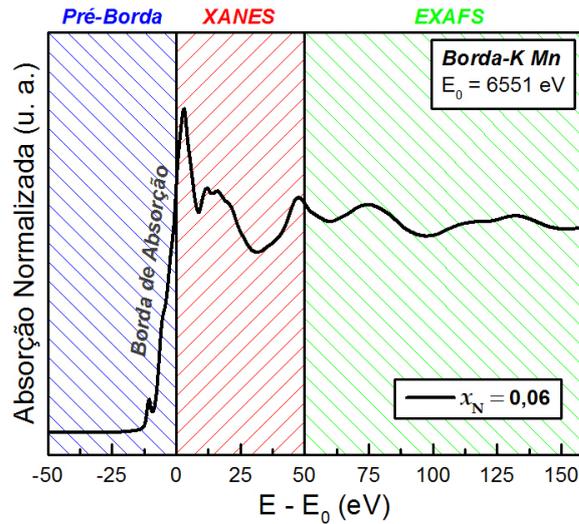


Figura 19 - Exemplo de um espectro de absorção de raios X de uma de nossas amostras com 6 at.% de Mn. O espectro apresenta as três regiões: Pré-borda, XANES e EXAFS.

Fonte: Do autor.

Medidas de XAS necessitam de um feixe de raio X com energia ajustável, por isso essa técnica de caracterização se desenvolveu juntamente com o crescimento das pesquisas em radiação síncrotron. Esse tipo de radiação é gerado nos chamados “anéis de armazenamento” que consiste de tubos onde se faz alto vácuo (10^{-12} Torr) nos quais elétrons relativísticos (velocidades relativamente próximas a da luz) transladam em linha reta entre regiões nas quais um campo magnético é colocado perpendicular ao plano da trajetória desejada. Quando os elétrons penetram na região do campo magnético, eles sofrem a ação de uma força magnética, responsável esta por curvar sua trajetória. Esse processo se repete até que o caminho se feche, de modo que a trajetória dos elétrons se parece mais com um polígono de cantos arredondados do que com um anel propriamente dito. Sempre que a trajetória se curva (elétrons acelerados) ocorre emissão de radiação de modo direcional e, uma vez que estes elétrons possuem alta energia, o padrão de emissão corresponde a fótons de energia relativamente alta¹².

¹² As propriedades da radiação emitida são dadas pela generalização relativística (devido à Lienard) da fórmula de Larmor

$$P = \frac{\mu_0 q^2 \gamma^6}{6\pi c} \left(a^2 - \left| \frac{\vec{v} \times \vec{a}}{c} \right|^2 \right).$$

Nessa expressão, v e a são a velocidade e aceleração da partícula de massa m e carga q , $\gamma = E/mc^2$, aqui E é a energia total (energia cinética + energia de repouso) e μ_0 é a permeabilidade magnética do vácuo. Aplicando essa equação para uma partícula se movendo em um arco, é possível obter a potência irradiada (P) como função do ângulo. Observe que a potência emitida é proporcional à E^6 , e isso possui implicações importantes na construção das linhas. Entendemos também o porquê de usar elétrons ao invés de prótons que geralmente são preferidos em experimentos de física de altas energias. Elétrons possuem massa menor que prótons, portanto irradiam com uma potência maior para uma dada energia total.

Experimentos de XAS podem ser feitos nos modos de transmissão, fluorescência e no modo *electron yield*. O modo de transmissão é o mais direto, e foi utilizado nesse trabalho. Iremos descrevê-lo brevemente na sequência.

O modo de transmissão consiste em medir o fluxo de raio X antes e depois de passar pela amostra. Com efeito, considere um feixe de raios X incidindo normalmente em uma amostra homogênea de espessura x . Podemos considerar a amostra como sendo uma soma de n camadas infinitesimais de espessura $dx = x/n$. A probabilidade de absorção do raio X em uma camada é μdx (equação (22)), logo a probabilidade de transmissão é $1 - \mu dx$. A probabilidade de que ele seja transmitido através das n camadas é¹³

$$(1 - \mu dx)^n = \left(1 - \frac{\mu x}{n}\right)^n \rightarrow e^{-\mu x}, \text{ quando } n \gg 1. \quad (23)$$

Baseado nesse raciocínio, podemos inferir que a diminuição da intensidade do feixe ao passar por uma camada dx é dada por

$$dI = -I\mu dx. \quad (24)$$

Que pode ser facilmente integrada, obtendo-se

$$\frac{I}{I_0} = e^{-\mu x}. \quad (25)$$

A equação acima é o equivalente da Lei de Beer-Lambert utilizada em espectroscopia UV-VIS. Portanto, basta medir a intensidade incidente e transmitida pela amostra, que podemos obter o coeficiente de absorção. A Figura 20 ilustra esse arranjo experimental utilizado nas medidas de XAS.

A espectroscopia de absorção de raios X é uma ferramenta poderosa no estudo em escala atômica e molecular da estrutura local em torno de certos elementos selecionados contidos no interior do material. XAS pode ser aplicada não só em cristais, mas também em materiais que possuem pouca ordem de longo alcance como sistemas amorfos, vidros, líquidos, soluções, e até mesmo gases moleculares. Essa versatilidade permite a aplicação da técnica em uma variedade de disciplinas como física, química, biologia, biofísica, medicina, engenharia, ciências ambientais, e geologia.

¹³ Esse resultado é baseado na convergência da seguinte sequência: $\lim_{n \rightarrow \infty} \left(1 + \frac{1}{n}\right)^n = e$.

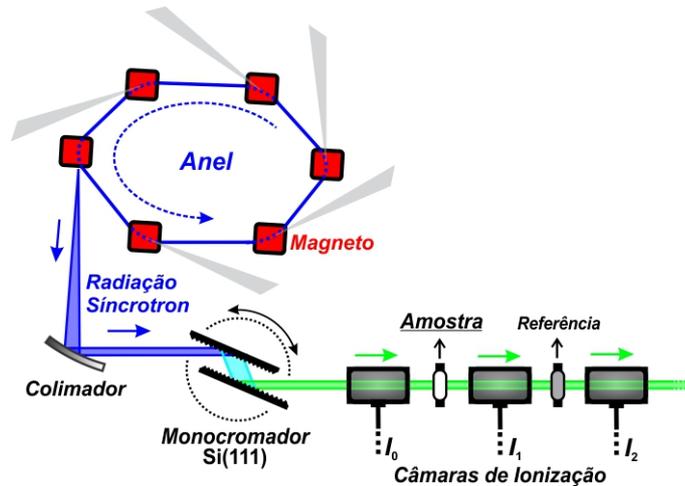


Figura 20 - Esquema de uma medida no modo de transmissão. Aqui destacamos o anel com a corrente eletrônica, os magnetos, o colimador de feixe, monocromador de Si(111), as câmaras de ionização responsáveis pela medida das intensidades do feixe (I_0 , I_1 e I_2), a amostra e uma amostra de referência, normalmente um material com o elemento a ser analisado com estado de oxidação bem definido.

Fonte: Adaptado da referência [116].

4.4.5 Espectroscopia de Reflectância Difusa

O conteúdo dessa seção está fundamentado no capítulo 13 da referência [118].

A reflectância é uma grandeza relacionada ao processo de reflexão da luz sendo definida como a razão da intensidade da luz refletida pela intensidade da luz incidente, ou simplesmente, a fração da intensidade refletida. Em geral, a reflectância de um determinado material pode ser considerada como a soma de duas componentes (Figura 21): regular ou especular (direcional), e difusa (não direcional).



Figura 21 - Ilustração das formas de reflexão da luz por um material: reflexão difusa e especular.

Fonte: Do autor.

Medidas de reflectância difusa são realizadas usando um espectrômetro equipado com um acessório para a reflectância difusa, uma esfera de integração, capaz de coletar o fluxo da radiação refletida em quase todas as direções. A esfera possui aberturas pelas quais a luz pode penetrar e ser detectada posteriormente. O diâmetro das esferas de integração comerciais variam de 50 a 250 mm e são internamente revestidas de politetrafluoretileno (PTFE) ou sulfeto de bário (BaSO_4), materiais esses altamente refletivos. A maioria dos equipamentos mede na

condição de reflectância hemisférica direcional, onde a amostra é iluminada por um feixe cujo ângulo de inclinação em relação à normal na amostra é menor que 10° e a radiação coletada pela esfera é medida por um detector (Figura 22).

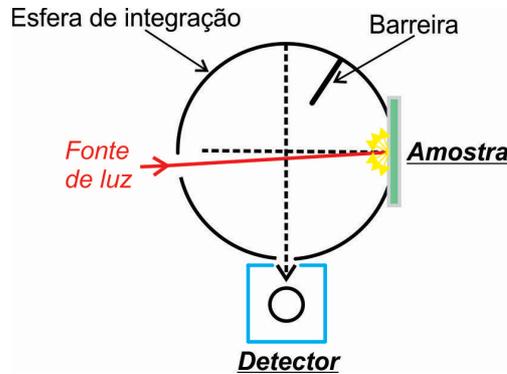


Figura 22 - Esquema de uma medida de reflectância difusa na condição hemisférica direcional. A esfera de integração geralmente contém barreiras para bloquear o caminho direto da luz incidente até o detector via reflexões especulares.

Fonte: Adaptado da referência [118].

As excitações óticas dos elétrons da banda de valência para a banda de condução em um semiconductor são evidenciadas por um aumento da absorção do material para um dado comprimento de onda. A espectroscopia por reflectância difusa é um dos métodos mais empregados na determinação da energia de *gap* dos materiais por meio da análise do seu espectro de reflexão. Isso pode ser feito aplicando-se a teoria de Kubelka-Munk. O modelo de Kubelka-Munk assume que uma camada plana e de faces paralelas de espessura h é capaz de absorver e espalhar a radiação incidente. As dimensões da camada no plano xy são muito maiores que a dimensão ao longo do eixo z , de modo que podemos “fatiá-la” em camadas de espessuras infinitesimais dz (Figura 23).

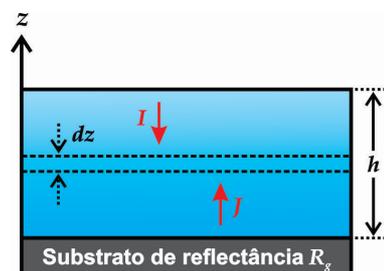


Figura 23 - Representação esquemática do modelo. I e J representam a intensidade do fluxo de radiação na direção negativa e positiva do eixo z , respectivamente.

Fonte: Adaptado da referência [118].

Na passagem através de dz , o fluxo de radiação na direção negativa do eixo z diminui de uma quantidade $KI dz$ devido a absorção, e aumenta de uma quantidade $SJ dz$ devido ao

espalhamento, onde K e S são os coeficientes de absorção e espalhamento do material, respectivamente. Um raciocínio análogo pode ser empregado para o fluxo na direção positiva do eixo z , de modo que, podemos obter o seguinte conjunto de equações diferenciais acopladas

$$-\frac{dI}{dz} = -(K + S)I + SJ, \quad (26)$$

$$\frac{dJ}{dz} = -(K + S)J + SI. \quad (27)$$

Kubelka (1948) obteve soluções hiperbólicas explícitas para essas equações, a mais geral é dada por

$$R = \frac{1 - R_g [a - b \cotgh(bSh)]}{a - R_g + b \cotgh(bSh)}. \quad (28)$$

Onde R é a reflectância da camada situada em um substrato de reflectância R_g , $a = 1 + K/S$ e $b = (a^2 - 1)^{1/2}$. Um caso de interesse é quando $h \rightarrow \infty$. Nesse limite, o substrato passa a ser o próprio material, ou seja, $R_g = R$, e a equação (28) pode ser escrita da seguinte maneira

$$\frac{K}{S} = \frac{(1 - R_\infty)^2}{2R_\infty} = F(R_\infty). \quad (29)$$

$F(R_\infty)$ é a reemissão ou função de Kubelka-Munk. Na prática, o limite anterior é alcançado quando a espessura da camada é tal que um aumento não irá provocar nenhuma alteração no espectro de reflexão difusa do material, nessa condição, R_∞ é medido pelo detector.

A equação (29) foi testada através de cuidadosos experimentos com amostras de vidros coloridos e o coeficiente de absorção no modo de reflectância (K) foi encontrado como sendo proporcional ao coeficiente de absorção no modo de transmitância (α) [119], isso permite uma adaptação ao método de Tauc [120] que é usado para estimar a energia de *gap* de um material. Podemos obter uma função modificada, multiplicando $F(R_\infty)$ pela energia dos fótons. Construindo um gráfico de $[F(R_\infty)hv]^n$ vs. hv , estimamos a energia de *gap* do material por meio da intersecção da porção linear dessa curva com o eixo das abcissas. Ou seja, em uma certa região, a função de Kubelka-Munk modificada obedece a seguinte relação¹⁴ [121-125]

$$[F(R_\infty)hv]^n = A(hv - E_g). \quad (30)$$

¹⁴ No método de Tauc, a equação considerada é $(\alpha hv)^n = C(hv - E_g)$, mas como $F(R_\infty) \propto K$, e $K \propto \alpha$, então $F(R_\infty) \propto \alpha$.

Aqui, $h\nu$ é a energia dos fótons, A é uma constante de proporcionalidade, E_g é a energia de *gap*, e n é um expoente que assume os valores 2 (*gap* direto) ou 1/2 (*gap* indireto).

5 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

Nesta seção detalharemos os procedimentos experimentais do nosso trabalho, como foram calculadas as massas, e como foram feitas as caracterizações.

5.1 Preparação das amostras $Zn_{1-x}Mn_xO$

Neste trabalho, os precursores utilizados foram pós de ZnO (Sigma Aldrich, 99,99%) e Mn-Metálico (Sigma Aldrich, 99%). Primeiramente, os precursores foram pesados em proporções estequiométricas de 6, 8, 10, 12, 14, 16, 18, 20 e 22 at.% para obtermos duas pastilhas em cada caso. Posteriormente, os pós foram misturados manualmente em um almofariz de ágata e mecanicamente em um moinho de esferas. Utilizamos um moinho Retsch (PM100) com um jarro de inox e esferas de carbeto de tungstênio. As amostras foram processadas durante 4 horas à velocidade de 200 RPM. Em seguida, adicionamos uma gota (cerca de 90 mg) de solução aquosa de álcool polivinílico (PVA) com o objetivo de otimizar a compactação das pastilhas no processo de prensagem. As amostras foram então prensadas a frio uniaxialmente em 200 MPa em uma prensa da Carver, obtendo pastilhas verdes com 13 mm de diâmetro. Finalmente, os discos foram sinterizados a 1200 °C por 4 horas em um forno elétrico tubular com um fluxo contínuo de argônio de 1,5 L/min. Adicionamos um patamar intermediário em 400 °C por 4 horas para eliminar o material orgânico associado ao PVA. Todas as etapas descritas anteriormente foram realizadas nas dependências do Laboratório de Novos Materiais e Dispositivos – LNMD da UNIFAL-MG. Feito isso, uma das pastilhas foi encaminhada para o Laboratório de Difusão em Materiais – LDM do Departamento de Física da Universidade Federal de Ouro Preto – UFOP. No LDM, as amostras foram embutidas e polidas. Na sequência, foi realizado um tratamento térmico a 1100 °C por 30 minutos para revelação dos grãos. A Figura 24 a seguir apresenta um diagrama de preparo das amostras e a Figura 25 apresenta a rampa utilizada na sinterização.

5.1.1 Cálculo das Massas

É necessário calcular os valores teóricos das massas dos pós que serão pesados para obter uma determinada dopagem de manganês. O cálculo será detalhado em seguida, como resposta à seguinte pergunta: Para uma concentração de x at.% de manganês na matriz do ZnO, quanto de massa dos precursores é necessário misturar?

A massa total da mistura é,

$$M_{ZnO} + M_{Mn} = M_{tot} \cdot \quad (31)$$

Onde M_{ZnO} e M_{Mn} são as massas dos pós que serão pesados na balança de precisão.

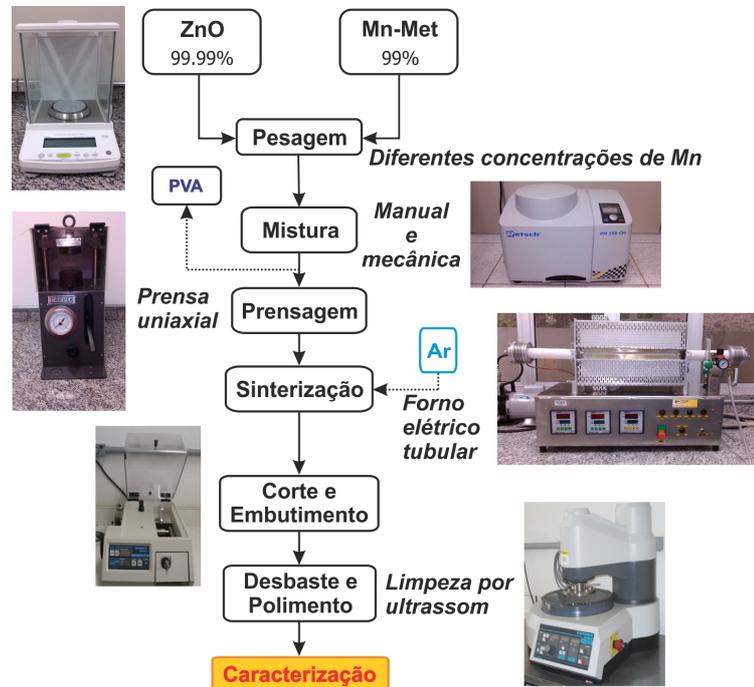


Figura 24 - Rota de preparo das amostras.
Fonte: Do autor.

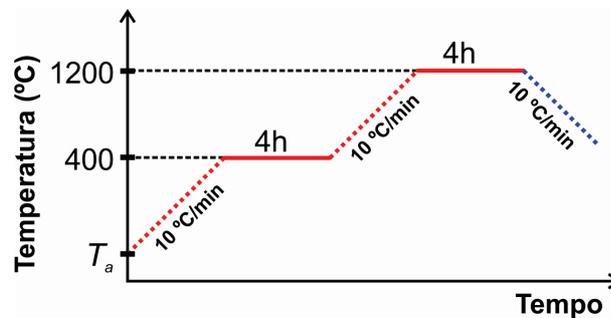


Figura 25 - Rampa de sinterização. T_a corresponde a temperatura ambiente.

Fonte: Do autor.

Entretanto, a massa de uma determinada quantidade dos precursores é dada pelo número de unidades presentes na amostra multiplicado pela massa molar da amostra e dividido pelo número de Avogadro (N_A), ou seja

$$M_{\text{ZnO}} = \frac{N_{\text{ZnO}}}{N_A} m_{\text{ZnO}}, \quad (32)$$

$$M_{\text{Mn}} = \frac{N_{\text{Mn}}}{N_A} m_{\text{Mn}}. \quad (33)$$

Aqui, N_{ZnO} e N_{Mn} são o número de moléculas, m_{ZnO} e m_{Mn} são as massas molares. O número total de cátions (N) na amostra pode ser obtido da seguinte maneira

$$N_{\text{ZnO}} = N_{\text{Zn}} = N(1-x) \text{ ou,} \quad (34)$$

$$N = \frac{N_{\text{Zn}}}{1-x}. \quad (35)$$

O número de moléculas de Mn-Metálico é

$$N_{\text{Mn}} = Nx \text{ ou,} \quad (36)$$

$$N_{\text{Mn}} = \frac{x}{1-x} N_{\text{Zn}}. \quad (37)$$

Onde N foi substituído por (35). Substituindo (37) em (33), temos

$$M_{\text{Mn}} = \frac{N_{\text{Zn}}}{N_{\text{A}}} \frac{x}{1-x} m_{\text{Mn}}. \quad (38)$$

Substituindo (38) e (32) em (31), obtemos

$$\frac{N_{\text{Zn}}}{N_{\text{A}}} m_{\text{ZnO}} + \frac{N_{\text{Zn}}}{N_{\text{A}}} \frac{x}{1-x} m_{\text{Mn}} = M_{\text{tot}}. \quad (39)$$

Lembrando que $N_{\text{ZnO}} = N_{\text{Zn}}$. Resolvendo para a razão $N_{\text{Zn}}/N_{\text{A}}$

$$\frac{N_{\text{Zn}}}{N_{\text{A}}} = \left(m_{\text{ZnO}} + \frac{x}{1-x} m_{\text{Mn}} \right)^{-1} M_{\text{tot}}. \quad (40)$$

Assim, os valores teóricos são dados pelas equações (32) e (38), com a razão $N_{\text{Zn}}/N_{\text{A}}$ dada por (40).

Com efeito, podemos exemplificar esses resultados considerando um caso onde queremos uma concentração de Mn de 5 at.% com massa total de 2g. Neste caso nossas contas nos retornam uma massa de 1,9314 g para o ZnO (M_{ZnO}) e uma massa de 0,0386 g para o Mn-Metálico (M_{Mn}).

5.2 Caracterizações

As medidas de DRX foram realizadas no Laboratório de Cristalografia da UNIFAL-MG coordenado pelo Prof. Dr. Antônio Carlos Doriguetto. Foi utilizado um difratômetro Rigaku Ultima IV, geometria $\theta - 2\theta$, empregando radiação Cu- $k\alpha$ ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$).

As medidas de DRX foram feitas à temperatura ambiente na faixa de $2\theta = 15^\circ - 120^\circ$ com passo de $0,02^\circ/\text{ponto}$ e um tempo de contagem de 7 s/ponto . Para o refinamento das medidas de DRX utilizamos o software GSAS (*Generalized Structure Analysis System*) na interface EXPGUI. Já as medidas de espalhamento Raman, foram realizadas no Laboratório de Propriedades Ópticas e Elétricas – LPOE da UNIFAL-MG. Utilizamos um sistema Raman modular, composto por um microscópio Olympus B-X41 e um monocromador da Horiba iHR550 na geometria de detecção de fótons retroespalhados. Como fonte de excitação, utilizamos um laser em estado sólido de 785 nm da B&W Tek. As análises de microscopia eletrônica de varredura foram realizadas no Laboratório de Microscopia e Microanálises – LMic do Departamento de Geologia da Escola de Minas da Universidade Federal de Ouro Preto – UFOP em um microscópio da marca JEOL, modelo JSM 6510. As medidas de absorção de raios X foram realizadas no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) – Campinas, linha XAFS2. As análises de reflectância difusa foram realizadas na faixa de $400 \text{ a } 700 \text{ nm}$ em um espectrofotômetro Minilota modelo CM2600d nas dependências do Laboratório de Nanomateriais e Cerâmicas Avançadas – NACA do Instituto de Física de São Carlos da Universidade de São Paulo – USP em colaboração com a Dra. Maria Inês Basso Bernardi.

6 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Aqui iremos apresentar e discutir os resultados que foram obtidos.

6.1 Difratomia de raios X (DRX) e espectroscopia Raman

Nas seções seguintes encontram-se as análises de DRX e Raman para os precursores e para as amostras $Zn_{1-x}Mn_xO$.

6.1.1 Precursores

Inicialmente caracterizamos os precursores utilizados em nosso estudo. Essa etapa é necessária para verificarmos se os materiais de partida estão livres de contaminações e fases espúrias. Na Figura 26(a) temos o difratograma do pó de ZnO normalizado pela intensidade do pico mais intenso (002) em escala logarítmica. Observamos os picos principais da estrutura wurtzita do ZnO (ficha cristalográfica PDF No. 36-1451), os símbolos (★) indicam a presença de fases espúrias não identificadas. Uma análise qualitativa indica que a fase corresponde a menos que 0,2% de todo o material. É importante colocar que independente da natureza dessa contaminação, após o processo de sinterização esses picos desaparecem (como será visto mais adiante) indicando que o contaminante foi calcinado ou incorporado à matriz do ZnO.

O ZnO na estrutura wurtzita possui 4 átomos por célula unitária com um total de 12 modos vibracionais, um longitudinal acústico (LA), 2 transversais acústicos (TA), 3 longitudinais ópticos (LO), e 6 transversais ópticos (TO). Em estruturas cristalinas com simetria C_{6v}^4 a teoria de grupos prediz oito conjuntos de modos vibracionais no ponto Γ da zona de Brillouin representados por $2A_1 + 2B_1 + 2E_1 + 2E_2$. Os modos A_1 , E_1 (polares) e os dois modos E_2 são ativos na espectroscopia Raman enquanto que os modos B_1 são inativos (modos silenciosos). Esses modos são divididos em fônons ópticos transversais (TO) e ópticos longitudinais (LO). O modo E_2 (não polar) possui duas frequências, E_{2H} e E_{2L} que estão associados aos modos vibracionais da subrede do oxigênio e do zinco, respectivamente [126]. A Figura 26(b) apresenta o espectro Raman do pó de ZnO normalizado pela área integrada do modo E_{2H} . Observamos os modos vibracionais E_{2L} em $\sim 100 \text{ cm}^{-1}$, $2E_{2L}(M)$ em $\sim 330 \text{ cm}^{-1}$, e E_{2H} em $\sim 436 \text{ cm}^{-1}$ associados à estrutura wurtzita do ZnO. Vemos também os modos vibracionais $2LA(M)$ em $\sim 538 \text{ cm}^{-1}$ e LO (que consiste em uma mistura dos modos longitudinais $A_1(LO)$ em $\sim 574 \text{ cm}^{-1}$ e $E_1(LO)$ em $\sim 584 \text{ cm}^{-1}$), estes modos são pouco intensos para o ZnO devido a interferência destrutiva entre o potencial de deformação e de Frölich [127]. No entanto, desordem e defeitos na estrutura cristalina podem levar a uma amplificação desses modos devido à quebra de conservação de momento [128]. Existem relatos experimentais em sistemas

semelhantes que indicam que essa intensificação dos modos 2LA(M) e LO é devido à defeitos intrínsecos, tais como vacâncias de oxigênio (V_O) e zinco intersticial (Zn_i) [129]. Embora tenham aparecido picos de contaminação na medida de DRX, no espectro Raman não vemos nenhum modo que possa ser atribuído a essas impurezas.

A Figura 26(c) apresenta o difratograma do pó de Mn-Metálico normalizado pelo pico mais intenso (330) em escala logarítmica. Aqui observamos os picos principais do Mn-Metálico (ficha cristalográfica PDF No. 32-0637) e também picos de Mn_3O_4 (indexados pela ficha PDF No. 24-0734), indicando que fração do Mn-Metálico oxidou. Entretanto, análise qualitativa da composição indica que a porcentagem de Mn_3O_4 está em torno de 7%. Embora o precursor tenha oxidado, novamente destacamos que isso não afetou o processo de preparo das amostras porque os picos das fases não desejadas desapareceram após a sinterização evidenciando sua incorporação à matriz wurtzita do ZnO.

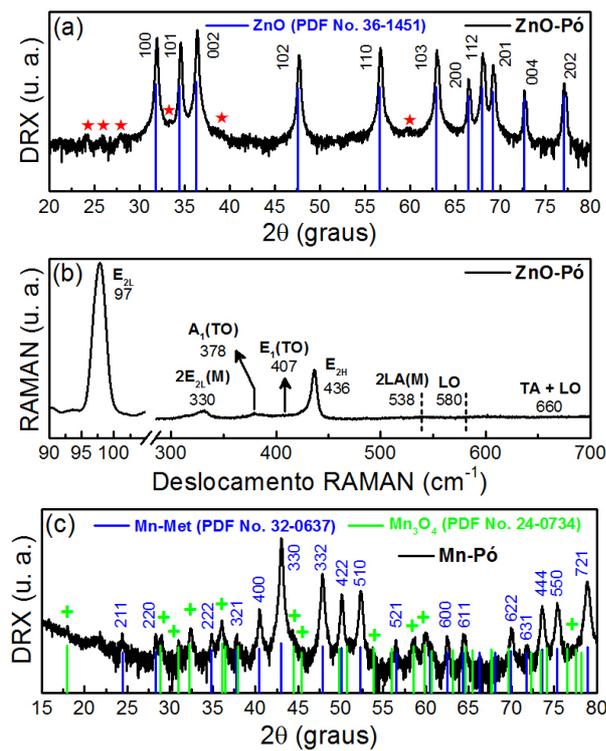


Figura 26 - (a) Difratograma do ZnO em escala logarítmica com os picos indexados. Os símbolos (★) indicam os picos de difração de fases não identificadas. A escala vertical é logarítmica. (b) Espectro Raman do ZnO normalizado pela área integrada do modo E_{2H} com os modos vibracionais indexados. (c) Difratograma do Mn metálico em escala logarítmica com os picos indexados. Os símbolos (+) indicam a fase espúria Mn_3O_4 presente no precursor.

Fonte: Do autor.

6.1.2 Amostras $Zn_{1-x}Mn_xO$

As Figuras 27(a) até 35(a) apresentam os difratogramas refinados e normalizados pelo pico (101), o mais intenso. As escalas verticais são aqui lineares. Para as amostras com concentração de Mn até 20 at.% ($x_N = 0,20$) observamos apenas os picos de difração característicos associados à estrutura hexagonal wurtzita do ZnO, aqui, dentro do limite de detecção da técnica, não foi verificado nenhum traço de fases secundárias de óxidos de Mn ou ligas contendo Zn, Mn e O. Este resultado é um primeiro indicativo de que o Mn nestas amostras está substituindo o Zn em seu sítio cristalino na estrutura wurtzita do ZnO. Entretanto, para a amostra de 22 at.% ($x_N = 0,22$), Figura 35(a), encontramos a presença de picos de difração espúrios associados a fase $ZnMn_2O_4$. Este dados nos leva a inferir que o limite de solubilidade do Mn na matriz wurtzita de ZnO está entre 20 e 22 at.%.

Nas Figuras 27(b) até 35(b), temos os resultados obtidos via espectroscopia Raman, os espectros estão normalizados pela área integrada do modo E_{2H} (subrede do oxigênio). Identificamos aqui para as amostras com concentração até 20 at.% ($x_N = 0,20$) apenas os modos correspondentes à estrutura hexagonal wurtzita do ZnO. Porém, para a amostra de 22 at.% ($x_N = 0,22$), Figura 35(b), observamos na mesma região do modo TA + LO (660 cm^{-1}) um modo vibracional aparente relacionado à fase $ZnMn_2O_4$. Estes dados estão em completo acordo com os resultados de DRX. Observamos ainda que na região entre 500 e 600 cm^{-1} os modos vibracionais 2LA(M) e LO aumentam em intensidade à medida que a concentração de Mn aumenta. Ainda nessa região, observamos a presença de um modo adicional em $\sim 515\text{ cm}^{-1}$ que não pode ser atribuído a nenhum modo da estrutura wurtzita do ZnO, este modo vibracional é indexado como MA (modo adicional). A natureza desse modo ainda é controverso, porém, dada nossa experiência neste sistema, acreditamos se tratar de um modo vibracional local do Mn na estrutura wurtzita do ZnO [130].

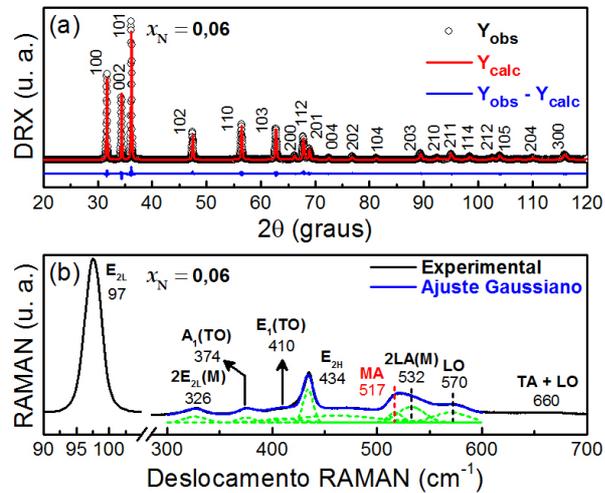


Figura 27 - (a) Difratoograma e (b) espectro Raman da amostra $\text{Zn}_{0,94}\text{Mn}_{0,06}\text{O}$. O espectro está normalizado pela área integrada do modo E_{2H} . As linhas tracejadas (verde) em (b), correspondentes às funções Gaussianas, foram deslocadas para melhor visualização.

Fonte: Do autor.

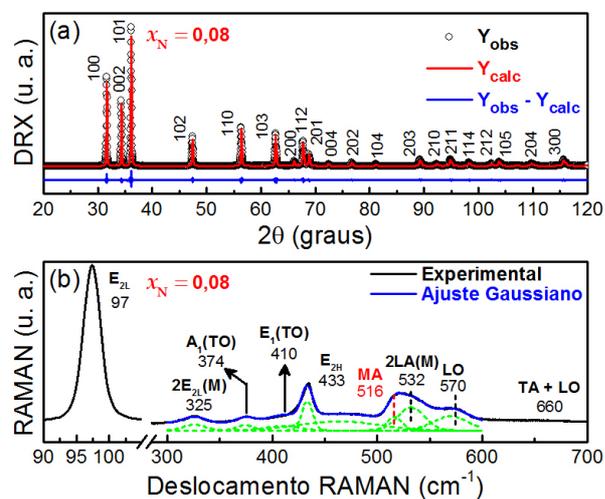


Figura 28 - (a) Difratoograma e (b) espectro Raman da amostra $\text{Zn}_{0,92}\text{Mn}_{0,08}\text{O}$. O espectro está normalizado pela área integrada do modo E_{2H} . As linhas tracejadas (verde) em (b), correspondentes às funções Gaussianas, foram deslocadas para melhor visualização.

Fonte: Do autor.

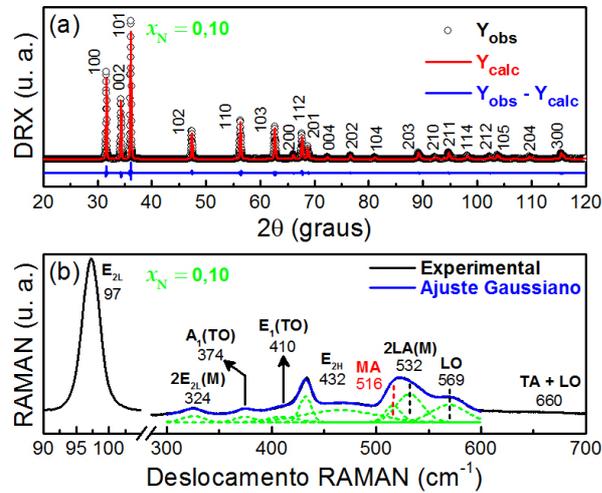


Figura 29 - (a) Difratoograma e (b) espectro Raman da amostra $\text{Zn}_{0,90}\text{Mn}_{0,10}\text{O}$. O espectro está normalizado pela área integrada do modo E_{2H} . As linhas tracejadas (verde) em (b), correspondentes às funções Gaussianas, foram deslocadas para melhor visualização.

Fonte: Do autor.

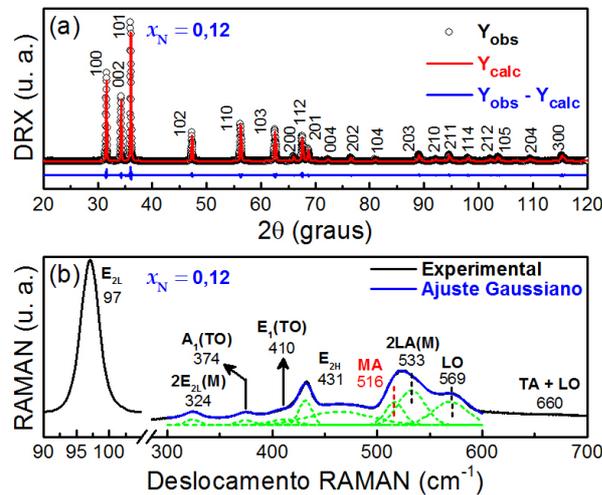


Figura 30 - (a) Difratoograma e (b) espectro Raman da amostra $\text{Zn}_{0,88}\text{Mn}_{0,12}\text{O}$. O espectro está normalizado pela área integrada do modo E_{2H} . As linhas tracejadas (verde) em (b), correspondentes às funções Gaussianas, foram deslocadas para melhor visualização.

Fonte: Do autor.

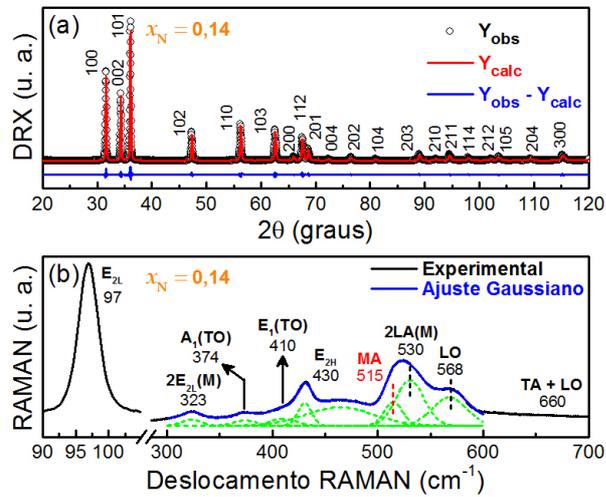


Figura 31 - (a) Difratoograma e (b) espectro Raman da amostra $\text{Zn}_{0,86}\text{Mn}_{0,14}\text{O}$. O espectro está normalizado pela área integrada do modo E_{2H} . As linhas tracejadas (verde) em (b), correspondentes às funções Gaussianas, foram deslocadas para melhor visualização.

Fonte: Do autor.

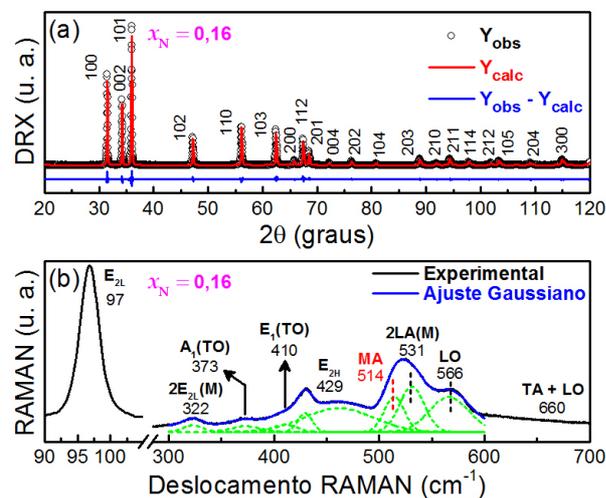


Figura 32 - (a) Difratoograma e (b) espectro Raman da amostra $\text{Zn}_{0,84}\text{Mn}_{0,16}\text{O}$. O espectro está normalizado pela área integrada do modo E_{2H} . As linhas tracejadas (verde) em (b), correspondentes às funções Gaussianas, foram deslocadas para melhor visualização.

Fonte: Do autor.

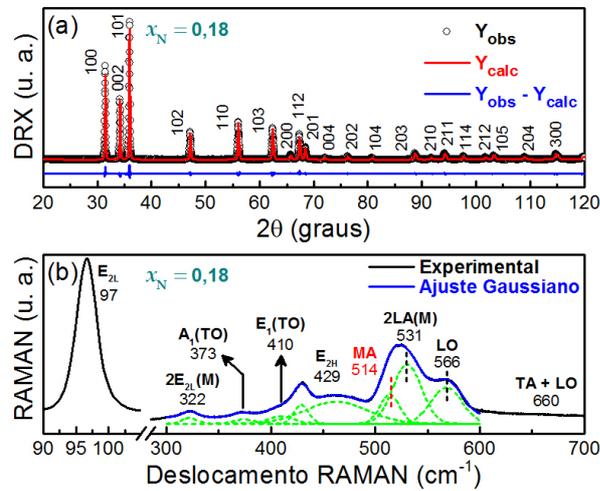


Figura 33 - (a) Difratoograma e (b) espectro Raman da amostra $\text{Zn}_{0,82}\text{Mn}_{0,18}\text{O}$. O espectro está normalizado pela área integrada do modo E_{2H} . As linhas tracejadas (verde) em (b), correspondentes às funções Gaussianas, foram deslocadas para melhor visualização.

Fonte: Do autor.

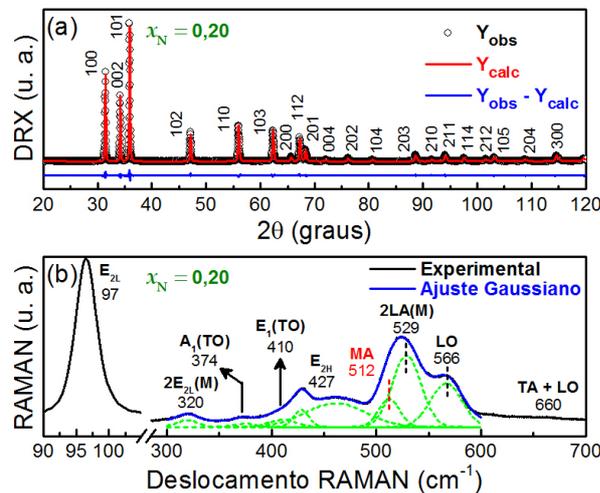


Figura 34 - (a) Difratoograma e (b) espectro Raman da amostra $\text{Zn}_{0,80}\text{Mn}_{0,20}\text{O}$. O espectro está normalizado pela área integrada do modo E_{2H} . As linhas tracejadas (verde) em (b), correspondentes às funções Gaussianas, foram deslocadas para melhor visualização.

Fonte: Do autor.

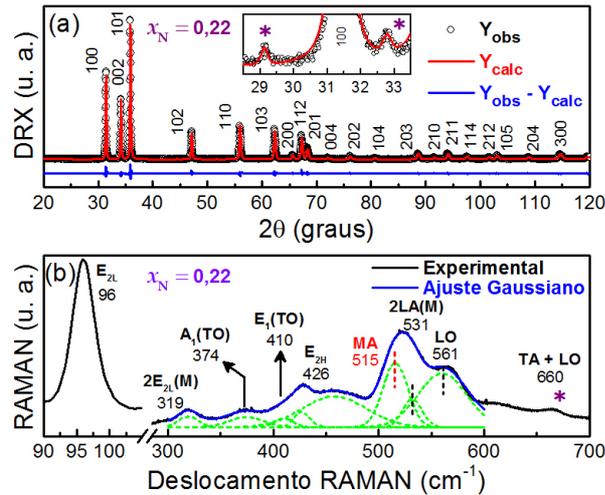


Figura 35 - (a) Difratoograma e (b) espectro Raman da amostra $\text{Zn}_{0,78}\text{Mn}_{0,22}\text{O}$. O espectro está normalizado pela área integrada do modo E_{2H} . As linhas tracejadas (verde) em (b), correspondentes às funções Gaussianas, foram deslocadas para melhor visualização. A inserção em (a) evidencia a faixa do padrão de difração onde encontramos os picos de difração associados ao ZnMn_2O_4 indicados pelo símbolo (*).

Fonte: Do autor.

Para o refinamento Rietveld dos padrões de difração, o perfil dos picos foi ajustado por meio de uma função pseudo-Voigt de Thompson-Cox-Hastings modificada¹³¹ (função de número 4 no GSAS). Podemos observar nas Figuras 27(a) até 35(a) uma boa concordância entre os dados experimentais (Y_{obs}) e as curvas teóricas (Y_{calc}). A Tabela 1 apresenta os parâmetros do ajuste obtidos pelo refinamento Rietveld. Observamos aqui primeiramente que os valores dos parâmetros de qualidade do refinamento (χ^2 e R_B) corroboram a afirmação anterior a respeito da qualidade do refinamento obtido. Observamos aqui também, que as taxas de ocupação para as amostras com concentração de Mn até 20 at.% ($x_N = 0,20$) estão em excelente concordância com os valores nominais, principalmente no que se refere à ocupação do Mn. Para a amostra com concentração de 22 at.% ($x_N = 0,22$) a ocupação para o Mn no sítio do Zn foi de 0,213 (21,3 at.%). Dada a qualidade do refinamento, podemos atribuir esse valor ao limite de solubilidade do Mn na estrutura wurtzita do ZnO nas condições de preparação aqui realizadas. Destacamos ainda que a ocupação dos sítios do Zn e do O corresponde para todas as amostras em cerca de 100%, de modo que podemos inferir a inexistência de defeitos do tipo vacâncias em nossas amostras. Por fim, destacamos o aumento dos parâmetros de rede à medida que a concentração de Mn aumenta até a concentração de 20 at.%.

Tabela 1 - Parâmetros do refinamento Rietveld. x_N é a concentração nominal de Mn nas amostras, a e c são os parâmetros de rede da estrutura wurtzita, V é o volume da célula unitária, $Occ-Zn$, $Occ-Mn$ e $Occ-O$ são as taxas de ocupação dos sítios cristalinos. χ^2 e R_B são os parâmetros de qualidade do refinamento como definidos na seção 4.4.1.

x_N	a (Å)	c (Å)	V (Å ³)	$Occ-Zn$	$Occ-Mn$	$Occ-O$	χ^2	R_B (%)
0,06	3,25977(2)	5,21648(4)	48,005(1)	0,940(1)	0,060(1)	0,997(5)	5,694	2,89
0,08	3,26391(1)	5,22122(4)	48,170(1)	0,920(1)	0,080(1)	1,000(4)	4,968	1,77
0,10	3,26705(1)	5,22475(3)	48,296(1)	0,900(1)	0,100(1)	0,994(5)	4,551	2,67
0,12	3,26705(1)	5,22829(4)	48,416(1)	0,880(1)	0,120(1)	0,976(4)	4,131	1,90
0,14	3,27002(2)	5,23236(4)	48,557(1)	0,860(1)	0,140(1)	0,996(4)	4,160	1,36
0,16	3,27350(2)	5,23738(3)	48,727(1)	0,840(1)	0,159(1)	1,022(5)	3,975	3,00
0,18	3,27764(2)	5,23975(4)	48,834(1)	0,820(1)	0,180(1)	1,003(4)	2,962	2,58
0,20	3,28049(2)	5,24483(3)	48,997(1)	0,800(1)	0,200(1)	0,991(4)	2,548	1,73
0,22	3,28466(2)	5,24538(3)	49,011(1)	0,790(1)	0,213(1)	0,993(4)	3,315	4,20

Fonte: Do autor.

O aumento dos parâmetros de rede é esperado admitindo-se que o Mn esteja sendo incorporado à estrutura wurtzita do ZnO em caráter substitucional ao Zn. Na estrutura do ZnO, o íon Zn^{2+} possui coordenação tetraédrica ($N = 4$) com raio cristalino de 0,74 Å, considerando o Mn no sítio cristalino do Zn, esperamos que assumo o estado de oxidação +2 (por neutralidade de carga), assim o íon de Mn^{2+} , com coordenação tetraédrica ($N = 4$), possui raio cristalino de 0,80 Å, levando, pois, a uma expansão da rede cristalina. Na Figura 36 apresentamos o volume da célula unitária (Tabela 1) em função da concentração nominal (x_N) de Mn em nossas amostras. Vemos aqui que a relação entre estes dois parâmetros é linear, de acordo com a lei de Vegard¹⁵ para soluções em estado sólido até a concentração de 20 at.%. Para a amostra com concentração de 22 at.% vemos que o volume não segue a linearidade indicando que foi atingido o limite de solubilidade. Estes resultados são evidências adicionais a respeito da incorporação do Mn à estrutura wurtzita do ZnO.

¹⁵ A lei de Vegard é uma relação empírica a qual estabelece que os parâmetros de rede de uma solução sólida de dois constituintes são aproximadamente iguais à proporção entre os parâmetros de rede dos constituintes considerados individualmente ponderada pela proporcionalidade de cada constituinte na solução.

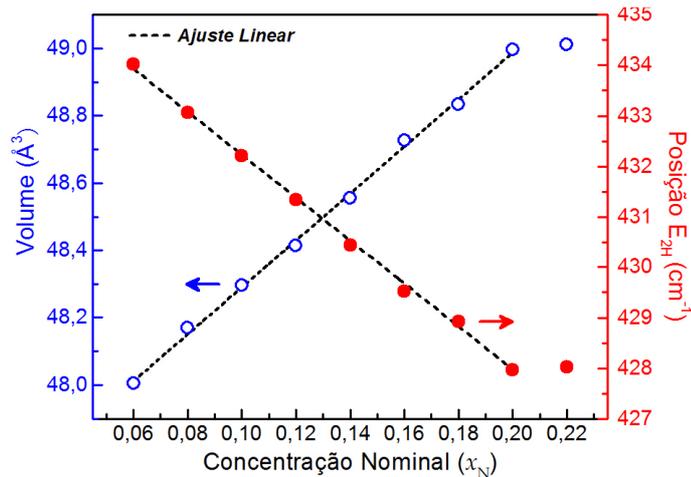


Figura 36 - Volume da célula unitária e posição do modo E_{2H} em função da concentração nominal de Mn (x_N).

Fonte: Do autor.

Para uma análise quantitativa dos dados obtidos via espectroscopia Raman, realizamos um ajuste gaussiano dos modos vibracionais presentes na região $300 - 600 \text{ cm}^{-1}$ do espectro. Vemos nos espectros das Figuras 27(b) até 35(b) um ótimo acordo entre a curva experimental e o ajuste gaussiano (linha azul). Este ajuste nos permite extrair a posição dos modos e suas intensidades (áreas integradas). Por meio do ajuste observamos também um deslocamento para baixas frequências dos modos vibracionais, indicando uma mudança nos parâmetros de rede das amostras sinterizadas. A Figura 36 também apresenta a posição central do modo vibracional E_{2H} em função da concentração nominal (x_N) de Mn em nossas amostras. Destacamos que a variação da posição do E_{2H} é, como esperado, linear com x_N até a concentração de 20 at.%. O mesmo comportamento é observado para o modo vibracional E_{2L} (subrede do Zn). A variação de frequência de um modo vibracional devido à uma variação de parâmetros de rede (volume) é entendida em termos dos parâmetros de Grüneisen (γ)¹⁶ [132]. De uma maneira simplificada, como apresentado anteriormente, com o aumento de x_N os parâmetros de rede aumentam (Tabela 1 e Figura 36), com o aumento das distâncias interatômicas a interação entre os átomos na estrutura diminui, diminuindo assim, conseqüentemente, a frequência de vibração. Este mesmo fenômeno é observado pela dilatação térmica quando o material é sujeito a uma variação de temperatura. De modo que podemos concluir que os resultados obtidos via espectroscopia Raman estão em acordo com os resultados de DRX.

¹⁶ Quando as forças restauradoras em um oscilador não é linear com o deslocamento, a frequência dos fônons (ω) varia com o volume (V). O parâmetro de Grüneisen (γ) de um modo vibracional é definido como $\gamma = -V/\omega \partial\omega/\partial V$, de forma que, a grosso modo, podemos escrever $\Delta\omega = -\gamma\omega\Delta V/V$. O sinal negativo indica a variação contrária.

A título de comparação, apresentamos na Figura 37 os espectros Raman obtidos para as amostras dentro do limite de solubilidade (até 20 at. %). Podemos observar claramente, como colocado anteriormente, um aumento da intensidade da banda entre 500 – 600 cm^{-1} à medida que a concentração de Mn cresce (lembrando que os espectros estão normalizados pela área integrada do modo E_{2H}). As inserções na Figura 37 apresentam as intensidades relativas dos modos LO, 2LA(M) e MA em função da concentração nominal de Mn (x_N). Pudemos ajustar o comportamento das intensidades dos modos LO e 2LA(M) a partir de uma função polinomial, já para o modo MA o ajuste foi realizado por uma função linear. A natureza desse comportamento ainda é uma questão de debate, entretanto a ativação dos modos 2LA(M) e LO podem ser associados a defeitos estruturais (deformações, tensões (*strain*), etc.) introduzidos na estrutura wurtzita do ZnO via adição do dopante, no caso o Mn; por outro lado, a dependência linear do modo MA reforça as suposições iniciais de que este modo trata-se de um modo vibracional local do Mn [130].

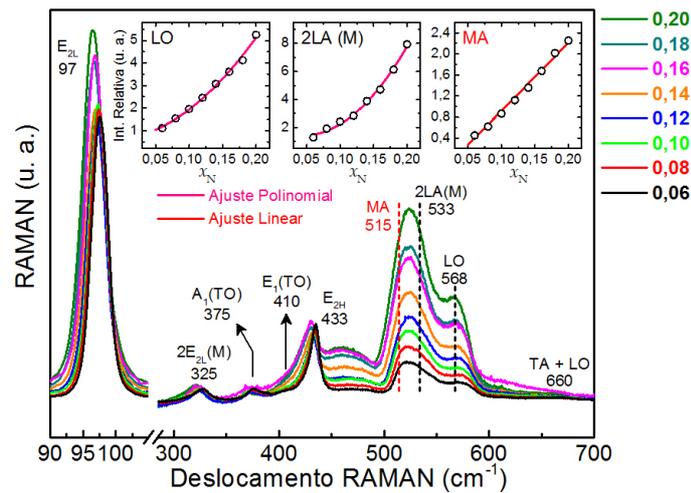


Figura 37 - Espectro RAMAN de todas as amostras. As inserções evidenciam um aumento da intensidade relativa dos modos LO, 2LA(M) e MA, respectivamente.

Fonte: Do autor.

6.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A caracterização da morfologia e composição química das amostras sinterizadas foi realizada via microscopia eletrônica de varredura (MEV) juntamente com medidas de espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDS). As Figuras 38 até 45 apresentam os resultados obtidos, aqui temos imagens representativa da superfície da amostra obtidas via detector de elétrons secundários e retroespalhados (a), o histograma com a estatística da distribuição do tamanho dos grãos (b), o mapeamento dos elementos presentes na amostra (Zn, O e Mn) via EDS (c), e um espectro representativo de EDS (d).

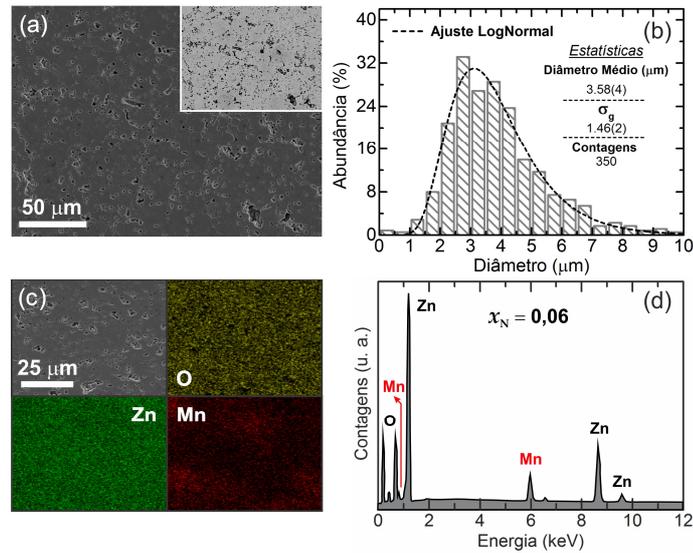


Figura 38 - (a) Imagem representativa da superfície da amostra $\text{Zn}_{0,94}\text{Mn}_{0,06}\text{O}$ obtida via detector de elétrons secundários, na inserção temos a mesma imagem obtida via detector de elétrons retroespalhados. (b) Histograma com a estatística da distribuição do tamanho dos grãos. (c) Mapeamento representativo dos elementos, Zn, O e Mn, na superfície da amostra. (d) Espectro EDS representativo.

Fonte: Do autor.

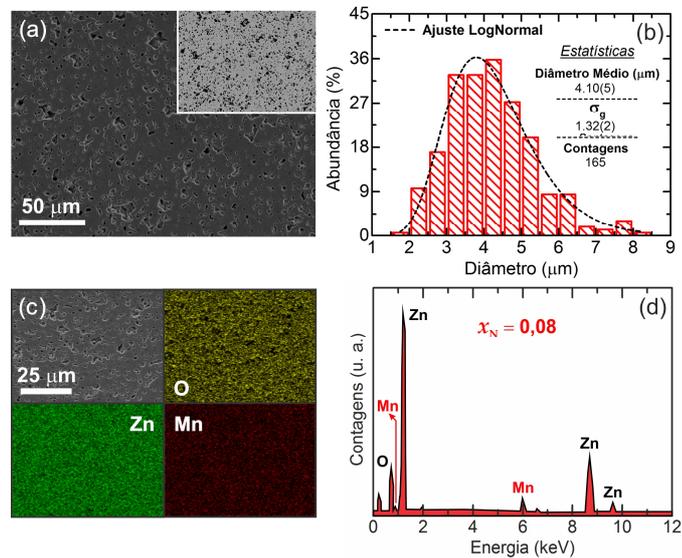


Figura 39 - (a) Imagem representativa da superfície da amostra $\text{Zn}_{0,92}\text{Mn}_{0,08}\text{O}$ obtida via detector de elétrons secundários, na inserção temos a mesma imagem obtida via detector de elétrons retroespalhados. (b) Histograma com a estatística da distribuição do tamanho dos grãos. (c) Mapeamento representativo dos elementos, Zn, O e Mn, na superfície da amostra. (d) Espectro EDS representativo.

Fonte: Do autor.

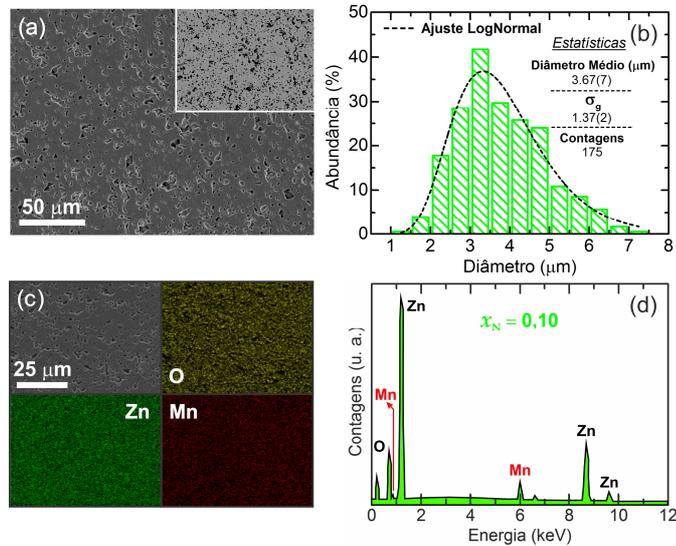


Figura 40 - (a) Imagem representativa da superfície da amostra $\text{Zn}_{0,90}\text{Mn}_{0,10}\text{O}$ obtida via detector de elétrons secundários, na inserção temos a mesma imagem obtida via detector de elétrons retroespalhados. (b) Histograma com a estatística da distribuição do tamanho dos grãos. (c) Mapeamento representativo dos elementos, Zn, O e Mn, na superfície da amostra. (d) Espectro EDS representativo.

Fonte: Do autor.

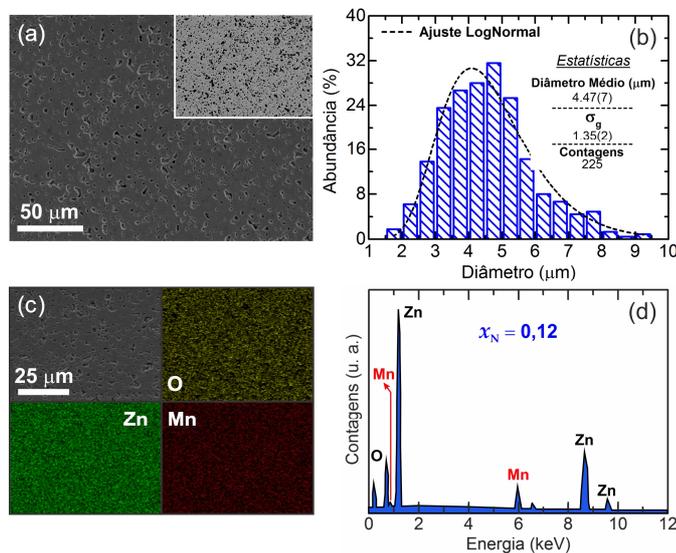


Figura 41 - (a) Imagem representativa da superfície da amostra $\text{Zn}_{0,88}\text{Mn}_{0,12}\text{O}$ obtida via detector de elétrons secundários, na inserção temos a mesma imagem obtida via detector de elétrons retroespalhados. (b) Histograma com a estatística da distribuição do tamanho dos grãos. (c) Mapeamento representativo dos elementos, Zn, O e Mn, na superfície da amostra. (d) Espectro EDS representativo.

Fonte: Do autor.

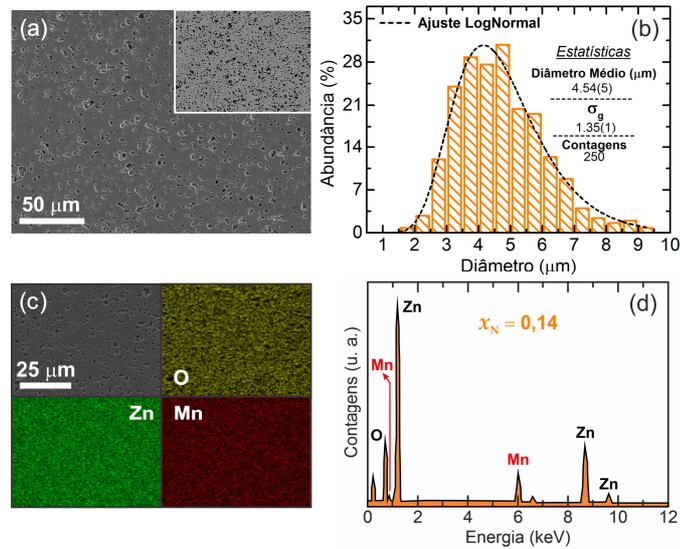


Figura 42 - (a) Imagem representativa da superfície da amostra $\text{Zn}_{0,86}\text{Mn}_{0,14}\text{O}$ obtida via detector de elétrons secundários, na inserção temos a mesma imagem obtida via detector de elétrons retroespalhados. (b) Histograma com a estatística da distribuição do tamanho dos grãos. (c) Mapeamento representativo dos elementos, Zn, O e Mn, na superfície da amostra. (d) Espectro EDS representativo.

Fonte: Do autor.

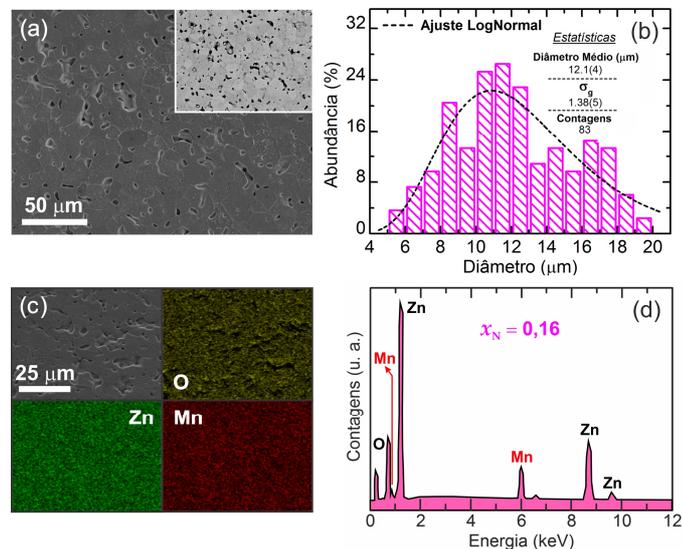


Figura 43 - (a) Imagem representativa da superfície da amostra $\text{Zn}_{0,84}\text{Mn}_{0,16}\text{O}$ obtida via detector de elétrons secundários, na inserção temos a mesma imagem obtida via detector de elétrons retroespalhados. (b) Histograma com a estatística da distribuição do tamanho dos grãos. (c) Mapeamento representativo dos elementos, Zn, O e Mn, na superfície da amostra. (d) Espectro EDS representativo.

Fonte: Do autor.

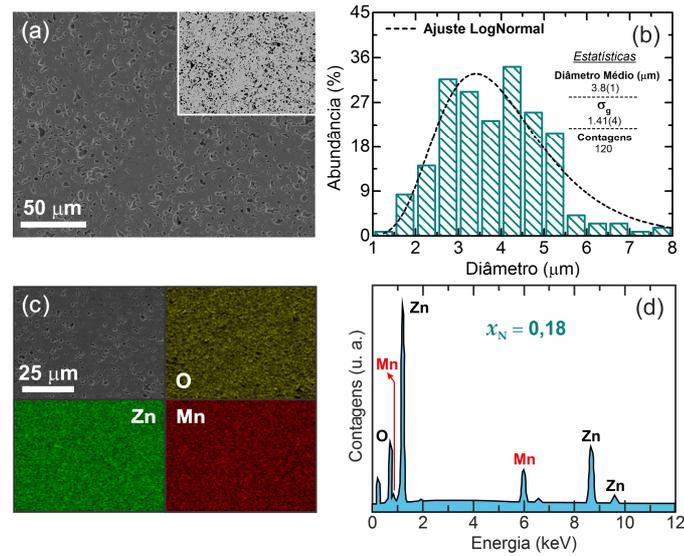


Figura 44 - (a) Imagem representativa da superfície da amostra $\text{Zn}_{0,82}\text{Mn}_{0,18}\text{O}$ obtida via detector de elétrons secundários, na inserção temos a mesma imagem obtida via detector de elétrons retroespalhados. (b) Histograma com a estatística da distribuição do tamanho dos grãos. (c) Mapeamento representativo dos elementos, Zn, O e Mn, na superfície da amostra. (d) Espectro EDS representativo.

Fonte: Do autor.

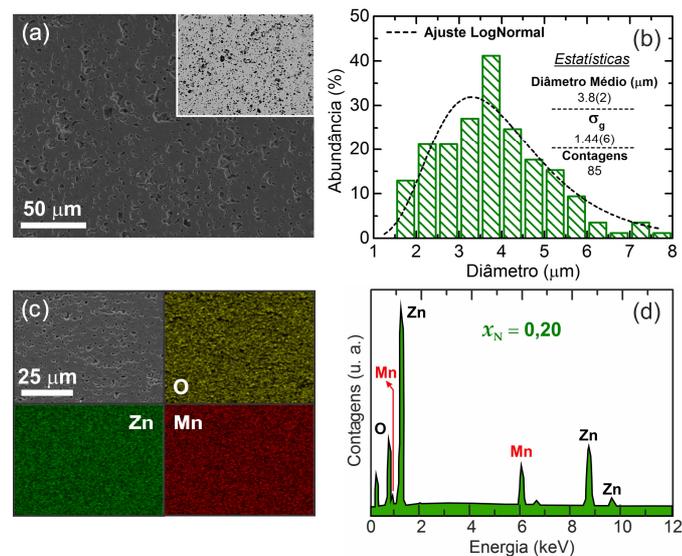


Figura 45 - (a) Imagem representativa da superfície da amostra $\text{Zn}_{0,80}\text{Mn}_{0,20}\text{O}$ obtida via detector de elétrons secundários, na inserção temos a mesma imagem obtida via detector de elétrons retroespalhados. (b) Histograma com a estatística da distribuição do tamanho dos grãos. (c) Mapeamento representativo dos elementos, Zn, O e Mn, na superfície da amostra. (d) Espectro EDS representativo.

Fonte: Do autor.

Como colocado anteriormente, os sinais mais importantes para a formação da imagem são os de elétrons secundários e retroespalhados. Particularmente, a imagem obtida via detector de elétrons retroespalhados nos dá na imagem contrastes entre elementos de número atômico distintos, auxiliando-nos na identificação de possíveis regiões ricas em Mn, o que caracterizaria a presença de fases espúrias. Observamos nas imagens obtidas para todas as

amostras (inserções nas Figuras 38(a) a 45(a)) que dentro do limite de detecção da técnica, não há evidências da presença de fases secundárias. O diâmetro mediano (d) dos grãos em cada amostra foi determinado a partir de uma análise estatística em que os tamanhos dos grãos são medidos manualmente em diferentes imagens com o auxílio do *software* Image Pro 4. Os histogramas obtidos foram então ajustados por uma função log-normal que nos dá o diâmetro mediano (d) e o desvio padrão geométrico (σ_g) das distribuições. Os resultados estatísticos estão apresentados na Tabela 2. Observamos que na média o valor obtido para o diâmetro mediano está em $\sim 5 \mu\text{m}$, valores menores que os tipicamente obtidos em nosso grupo para o ZnO nas condições de preparo utilizadas. Um fator que limita o crescimento de grão nos processos de sinterização é a formação de fases secundárias intermediárias. No processo de sinterização e incorporação do Mn, em relativamente altas concentrações como é nosso caso, o Mn-Metálico reage com a matriz de ZnO formando a liga ternária ZnMn_2O_4 antes de ser efetivamente incorporado à matriz. A presença da fase secundária inibe o crescimento do grão, aumentando a energia de ativação de crescimento do grão [133, 134].

Tabela 2 - Estatísticas da distribuição do tamanho dos grãos. Aqui, x_N e x_E são as concentração nominal e efetiva de Mn. d é o diâmetro mediano, σ_g é o desvio padrão geométrico e N é o número de contagens. E_g a energia de *gap*.

x_N	x_E	d (μm)	σ_g	N	E_g (eV)
0,06	6,5(4)	3,58(4)	1,43(2)	350	2,28(1)
0,08	8,3(1)	4,10(5)	1,32(2)	165	2,25(1)
0,10	10,5(1)	3,67(7)	1,37(2)	175	2,20(1)
0,12	12,7(1)	4,47(7)	1,35(2)	225	2,18(1)
0,14	14,8(2)	4,54(5)	1,35(1)	250	2,16(1)
0,16	17,0(1)	12,1(4)	1,38(5)	83	2,15(1)
0,18	19,1(9)	3,8(1)	1,48(4)	120	2,13(1)
0,20	21,2(2)	3,8(2)	1,44(6)	85	2,13(1)

Fonte: Do autor.

Outro fator importante se relaciona ao desvio padrão geométrico (σ_g), uma distribuição em tamanhos de grãos é dita monodispersa se $\sigma_g \leq 1,25$ [135]. Levando-se em consideração este parâmetro, podemos afirmar que os tamanhos dos grãos de nossas amostras estão relativamente próximos da condição de homogeneidade. Por sua vez, os mapeamentos via EDS (Figuras 38(c) a 45(c)) revelam ainda uma distribuição homogênea do Mn, evidenciando também a não formação de fases secundárias e a incorporação do Mn à estrutura wurtzita do

ZnO. A Tabela 2 apresenta também os resultados obtidos através das análises de EDS para as concentrações efetivas de Mn (x_E). Observamos que, dentro do limite de detecção da técnica, os dados obtidos encontram-se em boa concordância com a estequiometria nominal das amostras de $Zn_{1-x}Mn_xO$.

6.3 Espectroscopia de absorção de raios X (XANES)

Os espectros XANES trazem informações sobre a simetria de coordenação e da valência dos átomos incorporados em um sólido. A energia da borda de absorção desloca em energia de acordo com a valência do íon de absorção, uma vez que a energia de ligação dos elétrons aumenta à medida que aumentamos o estado de oxidação. Desta forma, o estado de oxidação dos dopantes pode ser determinado pela comparação de sua borda de absorção com espectros de amostras de referências. Assim, para determinar o estado de oxidação do Mn em nossas amostras, realizamos medidas de absorção de raios X na borda-K do Mn (6539 eV). As Figuras 46 até 53 apresentam os espectros XANES obtidos para as amostras $Zn_{1-x}Mn_xO$ à temperatura ambiente. Espectros de Mn-Metálico (estado de oxidação zero), MnO (+2), Mn_2O_3 (+3) e MnO_2 (+4) também são apresentados para comparação. Observamos que a borda de absorção das amostras corresponde à borda de absorção do Mn quando ele assume o estado de valência +2, ou seja, ao padrão do MnO. Por comparação, concluímos então que em nosso conjunto de amostras o Mn possui estado de oxidação +2. Observamos também que todos os espectros apresentam características muito semelhantes indicando que não há distorções estruturais locais significativas ao redor dos átomos de Mn nas diferentes concentrações. O espectro de absorção do Mn é relacionado a transições eletrônicas do estado $1s$ ($l = 0$) para estados desocupados $4p$ ($l = 1$). Por outro lado, o pico de pré-borda origina de transições $1s$ ($l = 0$) para $3d$ ($l = 2$). Embora as regras de seleção dipolares não permitam essa transição ($\Delta l \neq 1$), ela ocorre devido à hibridização entre os estados $3d$ do Mn com estados $2p$ do O em sítios que não dispõem de um centro de simetria de inversão, como é um sítio tetraédrico [136, 137]. Na estrutura wurtzita o Zn assume estado de oxidação +2 e ocupa sítio tetraédrico, sem centro de simetria de inversão, cercado por quatro íons de O^{2-} . Portanto, o estado de oxidação +2 para os átomos de Mn e a observação do pico de pré-borda são fortes indícios de que o Mn em nossas amostras ocupa os sítios do Zn na estrutura wurtzita do ZnO.

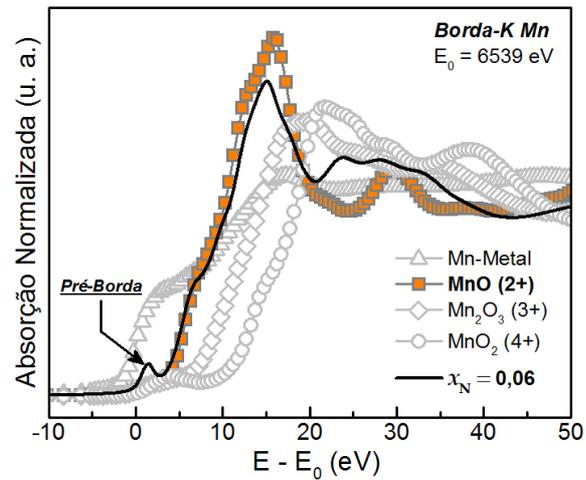


Figura 46 - Espectro XANES medido na borda-K do Mn para a amostra $\text{Zn}_{0,94}\text{Mn}_{0,06}\text{O}$. Espectros do Mn-Metálico, MnO (oxidação +2), Mn_2O_3 (oxidação +3) e MnO_2 (oxidação +4) também são mostrados para comparação.

Fonte: Do autor.

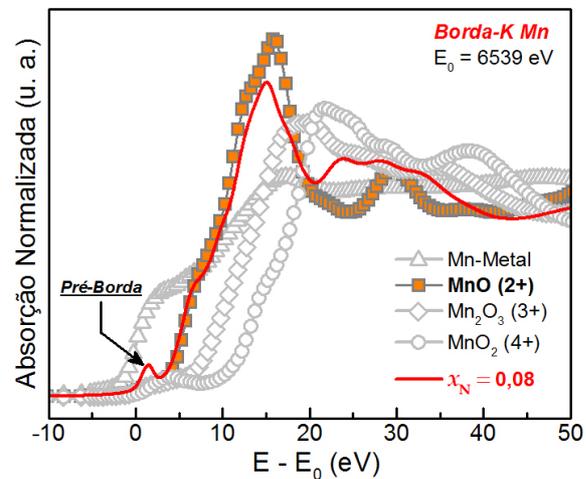


Figura 47 - Espectro XANES medido na borda-K do Mn para a amostra $\text{Zn}_{0,92}\text{Mn}_{0,08}\text{O}$. Espectros do Mn-Metálico, MnO (oxidação +2), Mn_2O_3 (oxidação +3) e MnO_2 (oxidação +4) também são mostrados para comparação.

Fonte: Do autor.

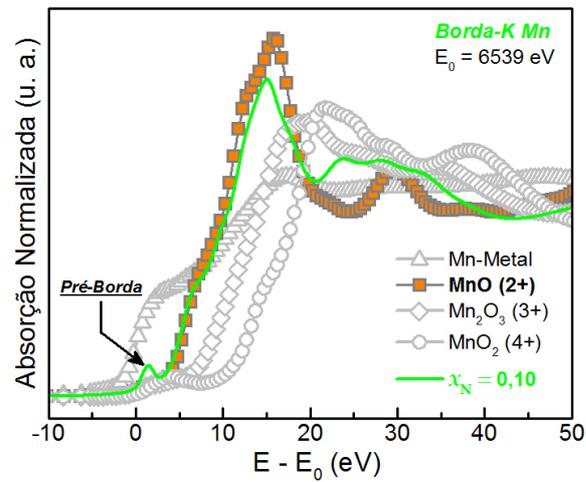


Figura 48 - Espectro XANES medido na borda-K do Mn para a amostra $\text{Zn}_{0,90}\text{Mn}_{0,10}\text{O}$. Espectros do Mn-Metálico, MnO (oxidação +2), Mn_2O_3 (oxidação +3) e MnO_2 (oxidação +4) também são mostrados para comparação.

Fonte: Do autor.

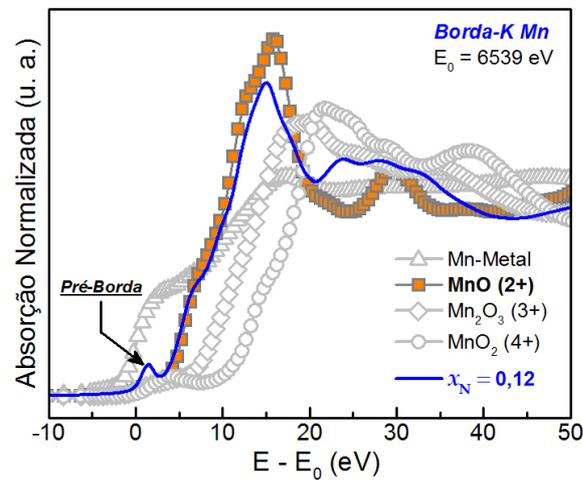


Figura 49 - Espectro XANES medido na borda-K do Mn para a amostra $\text{Zn}_{0,88}\text{Mn}_{0,12}\text{O}$. Espectros do Mn-Metálico, MnO (oxidação +2), Mn_2O_3 (oxidação +3) e MnO_2 (oxidação +4) também são mostrados para comparação.

Fonte: Do autor.

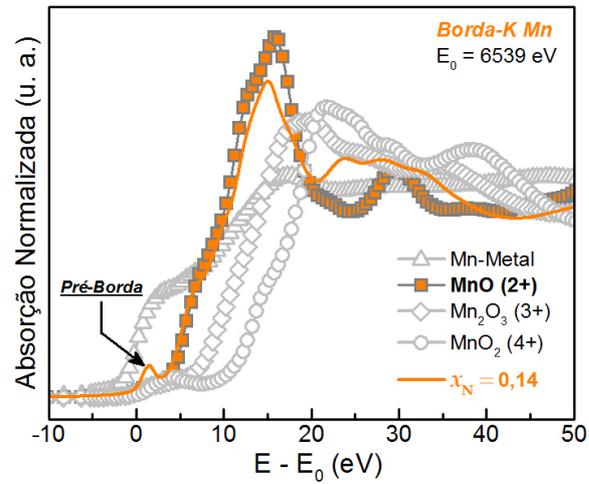


Figura 50 - Espectro XANES medido na borda-K do Mn para a amostra $\text{Zn}_{0,86}\text{Mn}_{0,14}\text{O}$. Espectros do Mn-Metálico, MnO (oxidação +2), Mn_2O_3 (oxidação +3) e MnO_2 (oxidação +4) também são mostrados para comparação.

Fonte: Do autor.

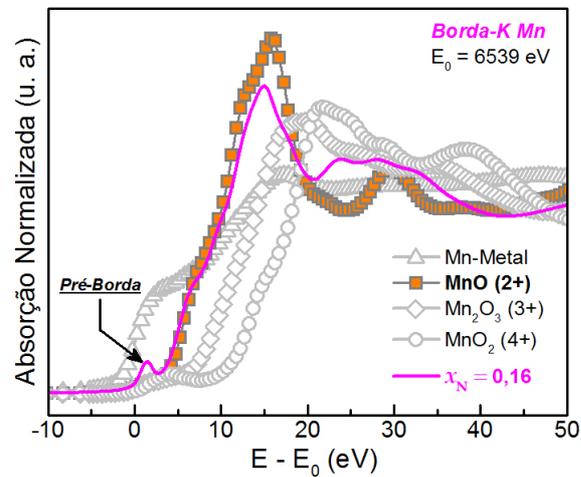


Figura 51 - Espectro XANES medido na borda-K do Mn para a amostra $\text{Zn}_{0,84}\text{Mn}_{0,16}\text{O}$. Espectros do Mn-Metálico, MnO (oxidação +2), Mn_2O_3 (oxidação +3) e MnO_2 (oxidação +4) também são mostrados para comparação.

Fonte: Do autor.

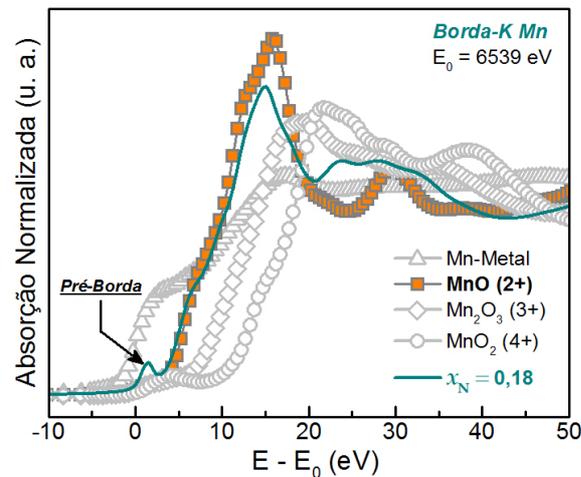


Figura 52 - Espectro XANES medido na borda-K do Mn para a amostra $\text{Zn}_{0,82}\text{Mn}_{0,18}\text{O}$. Espectros do Mn-Metálico, MnO (oxidação +2), Mn_2O_3 (oxidação +3) e MnO_2 (oxidação +4) também são mostrados para comparação.

Fonte: Do autor.

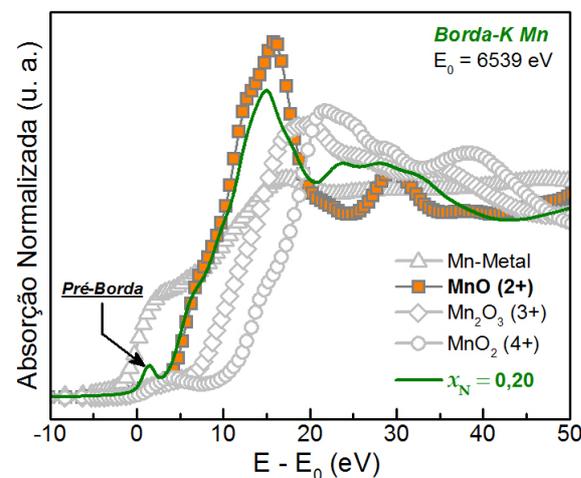


Figura 53 - Espectro XANES medido na borda-K do Mn para a amostra $\text{Zn}_{0,80}\text{Mn}_{0,20}\text{O}$. Espectros do Mn-Metálico, MnO (oxidação +2), Mn_2O_3 (oxidação +3) e MnO_2 (oxidação +4) também são mostrados para comparação.

Fonte: Do autor.

Para se obter uma maior comprovação das afirmações anteriores foram realizadas medidas também na borda-K do Zn em cada uma de nossas amostras $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$. A Figura 54 apresenta os espectros XANES estendidos para as amostras nas bordas-K do Zn e do Mn. Podemos observar uma correlação muito grande entre as oscilações para o Mn e para o Zn em todas as amostras, diferente de outros semicondutores magnéticos onde os átomos do metal de transição encontram-se em sítios intersticiais na matriz hospedeira [138, 139]. Portanto, estes resultados confirmam a incorporação substitucional do Mn na matriz wurtzita do ZnO.

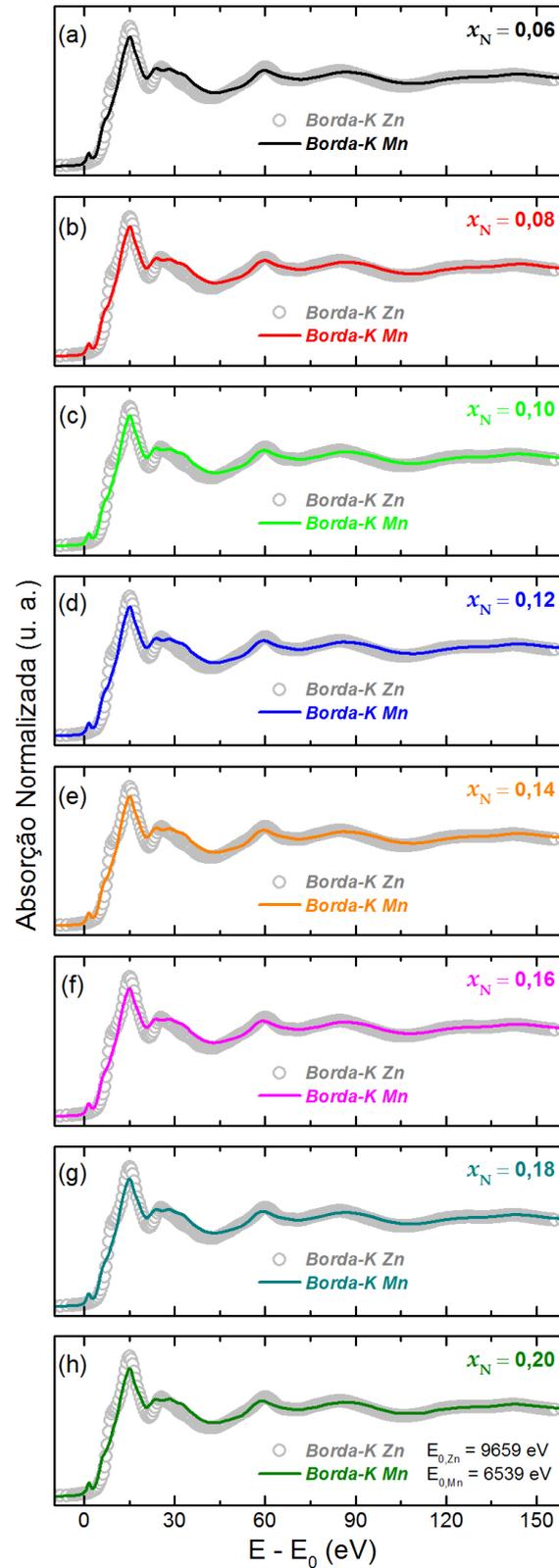


Figura 54 - XANES estendido da borda-K do Zn e do Mn para as amostras $Zn_{1-x}Mn_xO$. (a) $x_N = 0,06$; (b) 0,08; (c) 0,10; (d) 0,12; (e) 0,14; (f) 0,16; (g) 0,18 e (h) 0,20.

Fonte: Do autor.

Pode-se concluir nesse ponto que para as amostras de ZnO dopadas com Mn ($\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$) preparadas através do processo de sinterização (reação em estado sólido), o Mn está incorporado à estrutura wurtzita da matriz de ZnO em caráter substitucional ao Zn (XANES). Nenhuma fase secundária rica em Mn ou agregados metálicos de Mn foi detectado (DRX, RAMAN e MEV). Considerando as semelhanças atômicas (raio iônico, eletronegatividade, estado de oxidação, etc.) entre o Mn^{2+} e o Zn^{2+} , a incorporação do Mn leva a uma expansão da célula unitária (DRX e RAMAN) com a introdução de tensões estruturais (RAMAN), porém sem distorções locais significativas (XANES).

6.4 Reflectância difusa

Os espectros obtidos por reflectância difusa tomados à temperatura ambiente de nossas amostras de $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$ são apresentados na Figura 55. Primeiramente observamos que a reflectância para todas as amostras se dá na região do visível, vemos o início do degrau de reflectância em ~ 500 nm (verde). Destacamos ainda que à medida que a concentração de Mn (x_N) aumenta o degrau de reflectância gradualmente desloca para maiores comprimentos de onda (menores energias) e o máximo de reflectância cai em intensidade (aumenta absorção, material se torna mais “opaco”). Na inserção da Figura 55 temos fotografias de um conjunto representativo de amostras com concentrações de Mn (x_N) crescente da esquerda para a direita. Como podemos observar, as amostras apresentam cor marrom, com o aumento de x_N o tom do marrom se intensifica, em acordo com o comportamento espectral. A Figura 56 apresenta as curvas $[F(R)hv]^2$ (*Tauc plots*) utilizadas no cálculo da energia de *gap* (E_g). Os valores obtidos são listados também na Tabela 2.

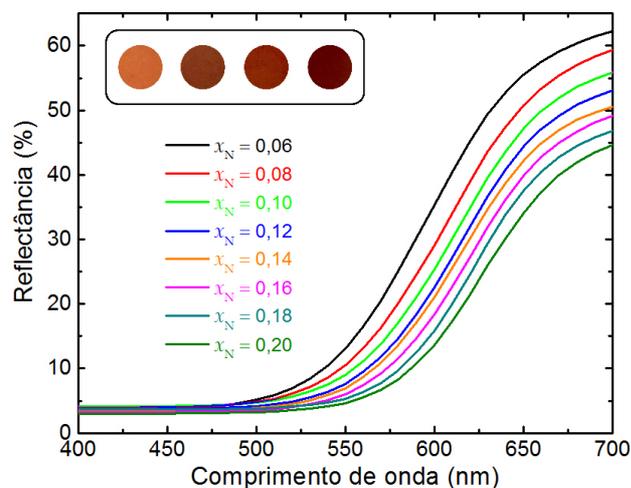


Figura 55 - Espectros de reflectância difusa para as amostras $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$. Na inserção temos imagens de um conjunto representativo de amostras, x_N aumenta da esquerda para a direita.

Fonte: Do autor.

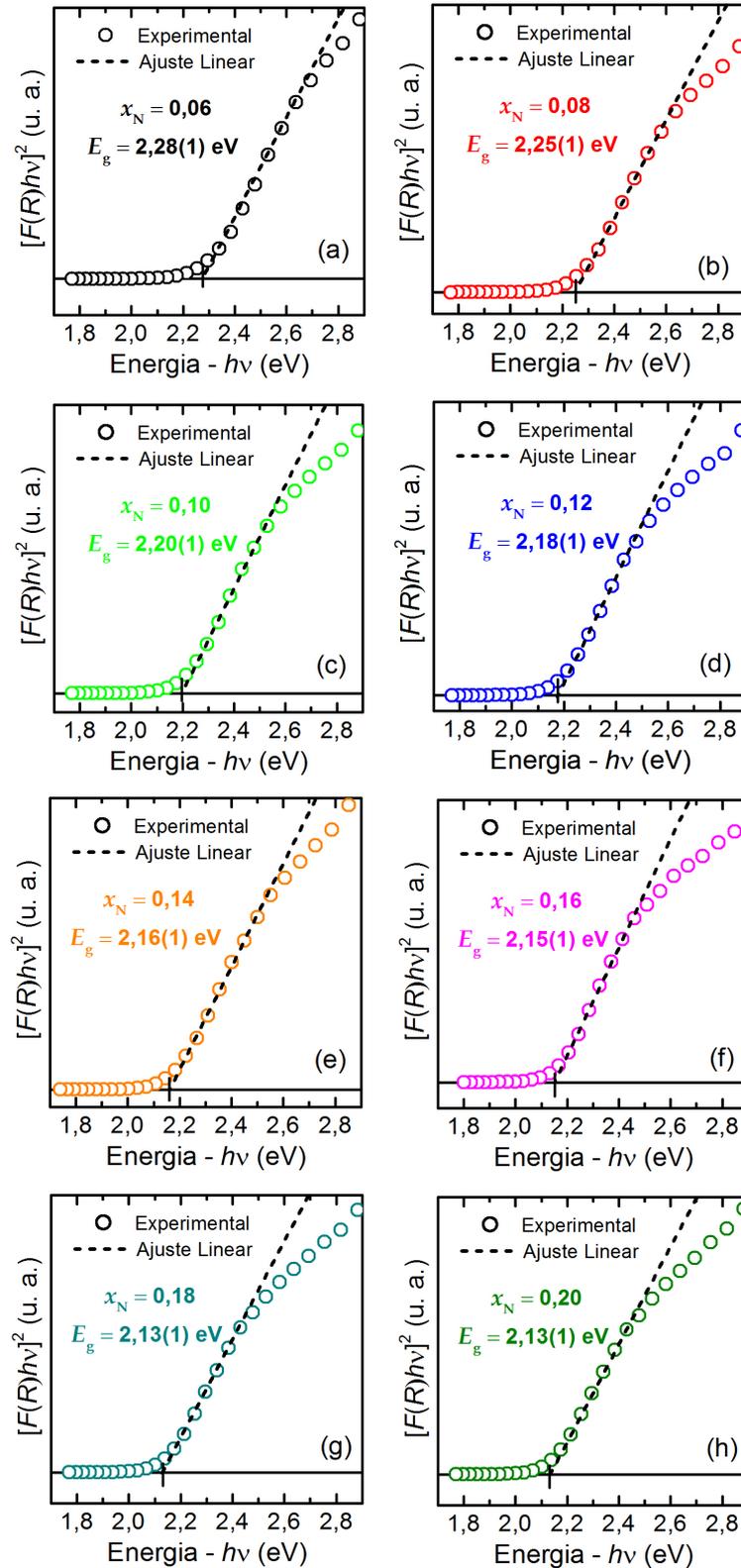


Figura 56 - Curva $[F(R)hv]^2$ (Tauc plot) em função da energia do fóton incidente próxima à região da energia de *gap* para as amostras $Zn_{1-x}Mn_xO$. (a) $x_N = 0,06$; (b) 0,08; (c) 0,10; (d) 0,12; (e) 0,14; (f) 0,16; (g) 0,18 e (h) 0,20. O intercepto da reta (linhas tracejadas) nas bordas de absorção com o eixo hv nos fornece o valor direto da energia de *gap*.

Fonte: Do autor.

Observamos aqui uma redução substancial de E_g para as amostras de $Zn_{1-x}Mn_xO$ em comparação com o ZnO puro (sem dopagem), enquanto que para o ZnO puro E_g é da ordem de 3,4 eV, para nossas amostras E_g está em torno de apenas 2,15 eV. Chamamos a atenção ainda para o fato de que como observado na Figura 55, o aumento da concentração de Mn leva a uma diminuição, mesmo que pequena, de E_g . Estes resultados estão em muito bom acordo com os reportados por outros grupos experimentais [58, 140] e teóricos [59]. De modo geral, uma pequena fração de Mn na estrutura do ZnO é suficiente para a redução de E_g para a faixa de 2 eV. Na literatura encontramos a diminuição de E_g com a dopagem com Mn atribuída à transições interatômicas do Mn^{2+} em um campo cristalino $3d^5$ [140, 141], por outro lado encontramos ainda argumentos a favor da ideia de que a redução de E_g se deva à transições entre níveis de defeitos do tipo doadores e/ou aceitadores introduzidos pela dopagem com o Mn e o contínuo da banda de condução [58, 142]. Entretanto, como é sabido, a dopagem com Mn reduz a densidade de elétrons de condução no ZnO via adição de níveis de defeitos aceitadores [33, 143], de forma que nosso entendimento, segue no sentido de que a segunda hipótese, transições entre níveis de defeitos no interior do *gap* do ZnO e a banda de condução, seja a mais plausível.

7 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

A técnica de sinterização, reação em estado sólido, utilizada na preparação do $Zn_{1-x}Mn_xO$ mostrou-se efetiva, no sentido de obtermos amostras sem a presença de fases secundárias. De forma que podemos concluir que o Mn em nossas amostras encontra-se em caráter substitucional ao Zn na estrutura wurtzita do ZnO. A utilização do Mn^0 (Mn metálico) como precursor, bem como a queima em atmosfera inerte de Ar, permitiu conseguirmos elevar o limite de solubilidade do Mn no ZnO para cerca de 21 at.% ($x = 0,021$). Corroborando a suposição que processos de oxidação são os responsáveis pela formação das fases secundárias usualmente observadas no sistema Zn-Mn-O ($ZnMn_2O_4$ e Mn_3O_4). A avaliação da energia de *gap* (E_g) destes materiais mostrou que, com a inserção do Mn na estrutura do ZnO, o material passa a ter absorção considerável na região do visível (verde), potencializando sua aplicação em sistemas fotocatalíticos.

Como perspectiva futuras, com o domínio de preparação do $Zn_{1-x}Mn_xO$ até o limite de 21 at.%, pretendemos avaliar sua resposta termoelétrica, magnética e fotocatalítica. Entretanto, alguns passos intermediários devem ser realizados. Nas análises magnéticas pretendemos adicionar ao sistema vacâncias de Zn (V_{Zn}) via tratamentos térmicos em atmosferas controladas e/ou através da adição de outros elementos co-dopantes. Para a avaliação da resposta catalítica a redução de dimensionalidade do material deve ser realizada, aqui pretendemos realizar estudos de moagem mecânica (*colloidal grinding*) a fim de obtermos materiais em escala nanométrica.

Para finalizar, é importante ainda salientar que o trabalho e desenvolvimento das análises relacionadas ao objeto de estudo desta dissertação tem seu mérito fundamentado não só nos importantes resultados obtidos, mas principalmente no aprendizado das técnicas de preparação e caracterização utilizadas. Este aprendizado foi potencialmente significativo uma vez que possibilitou o entendimento da natureza das propriedades estruturais e ópticas destes materiais, o domínio do processo de fabricação e suas potenciais aplicações.

REFERÊNCIAS

- 1 TEKE, A. et al. Excitonic fine structure and recombination dynamics in single-crystalline ZnO. **Physical Review B**, v. 70, n. 19, p. 195207, Nov 2004.
- 2 DENG, G. C. et al. Two-dimensional zinc oxide nanostructure. **Solid State Communications**, v. 134, n. 4, p. 283-286, Apr 2005.
- 3 LEE, J. H.; KO, K. H.; PARK, B. O. Electrical and optical properties of ZnO transparent conducting films by the sol-gel method. **Journal of Crystal Growth**, v. 247, n. 1-2, p. 119-125, Jan 2003.
- 4 ULLAH, R.; DUTTA, J. Photocatalytic degradation of organic dyes with manganese-doped ZnO nanoparticles. **Journal of Hazardous Materials**, v. 156, n. 1-3, p. 194-200, Aug 2008.
- 5 KIM, Y. T. et al. Fabrication of hierarchical ZnO nanostructures for dye-sensitized solar cells. **Electrochimica Acta**, v. 78, p. 417-421, Sep 2012.
- 6 OHTAKI, M. Recent aspects of oxide thermoelectric materials for power generation from mid-to-high temperature heat source. **Journal of the Ceramic Society of Japan**, v. 119, n. 1395, p. 770-775, 2011.
- 7 KUMAR, B.; KIM, S. W. Energy harvesting based on semiconducting piezoelectric ZnO nanostructures. **Nano Energy**, v. 1, n. 3, p. 342-355, May 2012.
- 8 PHAN, D. T.; CHUNG, G. S. Surface acoustic wave hydrogen sensors based on ZnO nanoparticles incorporated with a Pt catalyst. **Sensors and Actuators B-Chemical**, v. 161, n. 1, p. 341-348, Jan 2012.
- 9 HARTLEY, T. W. Public perception and participation in water reuse. **Desalination**, v. 187, n. 1-3, p. 115-126, Feb 2006.
- 10 WANG, K. H.; TSAI, H. H.; HSIEH, Y. H. A study of photocatalytic degradation of trichloroethylene in vapor phase on TiO₂ photocatalyst. **Chemosphere**, v. 36, n. 13, p. 2763-2773, Jun 1998.

- 11 KUMAR, S. G.; RAO, K. Comparison of modification strategies towards enhanced charge carrier separation and photocatalytic degradation activity of metal oxide semiconductors (TiO₂, WO₃ and ZnO). **Applied Surface Science**, v. 391, p. 124-148, Jan 2017.
- 12 WANG, A. N. et al. Diphenylarsinic acid contaminated soil remediation by titanium dioxide (P25) photocatalysis: Degradation pathway, optimization of operating parameters and effects of soil properties. **Science of the Total Environment**, v. 541, p. 348-355, Jan 2016.
- 13 QIU, R. L. et al. Photocatalytic activity of polymer-modified ZnO under visible light irradiation. **Journal of Hazardous Materials**, v. 156, n. 1-3, p. 80-85, Aug 2008.
- 14 K., Y. et al. A comparative study of photocatalytic activities of two different synthesized ZnO composites against Coralene red F3BS dye in presence of natural solar light. **International Journal of Environmental Sciences and Research**, n. 1, p. 11-15, 2011.
- 15 CHANDIRAN, A. K. et al. Analysis of Electron Transfer Properties of ZnO and TiO₂ Photoanodes for Dye-Sensitized Solar Cells. **Acs Nano**, v. 8, n. 3, p. 2261-2268, Mar 2014.
- 16 ANTA, J. A.; GUILLEN, E.; TENA-ZAERA, R. ZnO-Based Dye-Sensitized Solar Cells. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 116, n. 21, p. 11413-11425, May 2012.
- 17 HARIHARAN, C. Photocatalytic degradation of organic contaminants in water by ZnO nanoparticles: Revisited. **Applied Catalysis a-General**, v. 304, n. 1, p. 55-61, May 2006.
- 18 AKYOL, A.; YATMAZ, H. C.; BAYRAMOGLU, M. Photocatalytic decolorization of remazol red RR in aqueous ZnO suspensions. **Applied Catalysis B-Environmental**, v. 54, n. 1, p. 19-24, Nov 2004.
- 19 COLON, G. et al. Highly photoactive ZnO by amine capping-assisted hydrothermal treatment. **Applied Catalysis B-Environmental**, v. 83, n. 1-2, p. 30-38, Sep 2008.

- 20 LIZAMA, C. et al. Optimized photodegradation of Reactive Blue 19 on TiO₂ and ZnO suspensions. **Catalysis Today**, v. 76, n. 2-4, p. 235-246, Nov 2002.
- 21 MIJIN, D. et al. A study of the photocatalytic degradation of metamitron in ZnO water suspensions. **Desalination**, v. 249, n. 1, p. 286-292, Nov 2009.
- 22 XIONG, H. M. ZnO Nanoparticles Applied to Bioimaging and Drug Delivery. **Advanced Materials**, v. 25, n. 37, p. 5329-5335, Oct 2013.
- 23 RANA, S. B.; SINGH, R. P. P. Investigation of structural, optical, magnetic properties and antibacterial activity of Ni-doped zinc oxide nanoparticles. **Journal of Materials Science-Materials in Electronics**, v. 27, n. 9, p. 9346-9355, Sep 2016.
- 24 INAMDAR, D. Y. et al. Room Temperature Ferromagnetism and Photoluminescence of Fe Doped ZnO Nanocrystals. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 115, n. 48, p. 23671-23676, Dec 2011.
- 25 KUMAR, S. et al. Sol-Gel-Derived ZnO:Mn Nanocrystals: Study of Structural, Raman, and Optical Properties. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 116, n. 31, p. 16700-16708, Aug 2012.
- 26 RANA, S. B. Influence of CTAB assisted capping on the structural and optical properties of ZnO nanoparticles. **Journal of Materials Science-Materials in Electronics**, v. 28, n. 18, p. 13787-13796, Sep 2017.
- 27 DA SILVA, R. T. et al. Multifunctional nanostructured Co-doped ZnO: Co spatial distribution and correlated magnetic properties. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 20, n. 30, p. 20257-20269, 2018.
- 28 ZUTIC, I.; FABIAN, J.; DAS SARMA, S. Spintronics: Fundamentals and applications. **Reviews of Modern Physics**, v. 76, n. 2, p. 323-410, Apr 2004.

- 29 DIETL, T. et al. Zener model description of ferromagnetism in zinc-blende magnetic semiconductors. **Science**, v. 287, n. 5455, p. 1019-1022, Feb 2000.
- 30 DE CARVALHO, H. B. et al. Absence of ferromagnetic order in high quality bulk Co-doped ZnO samples. **J Appl. Phys.**, v. 108, n. 3, p. 033914, Aug 2010.
- 31 KOLESNIK, S.; DABROWSKI, B.; MAIS, J. Structural and magnetic properties of transition metal substituted ZnO. **J Appl. Phys.**, v. 95, n. 5, p. 2582-2586, Mar 2004.
- 32 DE GODOY, M. P. F. et al. Evidence of defect-mediated magnetic coupling on hydrogenated Co-doped ZnO. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 555, p. 315-319, Apr 2013.
- 33 DE ALMEIDA, V. M. et al. Room temperature ferromagnetism promoted by defects at zinc sites in Mn-doped ZnO. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 655, p. 406-414, JAN 15 2016 2016.
- 34 MAMANI, N. C. et al. On the nature of the room temperature ferromagnetism in nanoparticulate co-doped ZnO thin films prepared by EB-PVD. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 695, p. 2682-2688, Feb 2017.
- 35 RAHMAN, G.; GARCIA-SUAREZ, V. M.; HONG, S. C. Vacancy-induced magnetism in SnO(2): A density functional study. **Physical Review B**, v. 78, n. 18, p. 184404, Nov 2008.
- 36 RAHMAN, G. et al. Stabilizing intrinsic defects in SnO₂. **Physical Review B**, v. 87, n. 20, p. 205205, May 2013.
- 37 SINGH, R. P. P. et al. The Effect of Co Doping on the Structural, Optical, and Magnetic Properties of Fe-Doped ZnO Nanoparticles. **Journal of Superconductivity and Novel Magnetism**, v. 29, n. 3, p. 819-827, Mar 2016.
- 38 KITTEL, C. **Introdução à Física do Estado Sólido**. LTC, 2006.

- 39 CALLISTER JR, W., D. **Ciência e Engenharia de Materiais - Uma Introdução**. 7ª. LTC, 2008.
- 40 OZGUR, U. et al. A comprehensive review of ZnO materials and devices. **Journal of Applied Physics**, v. 98, n. 4, p. 103, Aug 2005.
- 41 LU, J. G.; CHANG, P.; FAN, Z. Quasi-one-dimensional metal oxide materials – Synthesis, properties and applications. **Materials Science and Engineering: R: Reports**, v. 52, n. 1-3, p. 49-91, 5/30/2006.
- 42 LIANG, W. Excitons. **Physics Education**, v. 5, n. 4, p. 226, 1970.
- 43 ALBRECHT, J. et al. High field electron transport properties of bulk ZnO. **Journal of Applied Physics**, v. 86, n. 12, p. 6864-6867, 1999.
- 44 LOOK, D. C. et al. Electrical properties of bulk ZnO. **Solid state communications**, v. 105, n. 6, p. 399-401, 1998.
- 45 CHIN, V.; TANSLEY, T.; OSOTCHAN, T. Electron mobilities in gallium, indium, and aluminum nitrides. **Journal of Applied Physics**, v. 75, n. 11, p. 7365-7372, 1994.
- 46 LOOK, D. C.; HEMSKY, J. W.; SIZELOVE, J. R. Residual native shallow donor in ZnO. **Physical Review Letters**, v. 82, n. 12, p. 2552-2555, Mar 1999.
- 47 JANOTTI, A.; VAN DE WALLE, C. G. Hydrogen multicentre bonds. **Nature Materials**, v. 6, n. 1, p. 44-47, Jan 2007.
- 48 KATO, H. et al. Growth and characterization of Ga-doped ZnO layers on a-plane sapphire substrates grown by molecular beam epitaxy. **Journal of Crystal Growth**, v. 237, p. 538-543, Apr 2002.
- 49 OZGUR, U. et al. A comprehensive review of ZnO materials and devices. **Journal of Applied Physics**, v. 98, n. 4, Aug 2005.

- 50 REZAEI, M.; HABIBI-YANGJEH, A. Simple and large scale refluxing method for preparation of Ce-doped ZnO nanostructures as highly efficient photocatalyst. **Applied Surface Science**, v. 265, p. 591-596, Jan 2013.
- 51 SUN, J. H. et al. Enhanced sunlight photocatalytic performance of Sn-doped ZnO for Methylene Blue degradation. **Journal of Molecular Catalysis a-Chemical**, v. 335, n. 1-2, p. 145-150, Feb 2011.
- 52 UMAR, K. et al. Synthesis, characterization of Mo and Mn doped ZnO and their photocatalytic activity for the decolorization of two different chromophoric dyes. **Applied Catalysis a-General**, v. 505, p. 507-514, Sep 2015.
- 53 KHATAEE, A. et al. Synthesis and Characterization of Dysprosium-Doped ZnO Nanoparticles for Photocatalysis of a Textile Dye under Visible Light Irradiation. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 53, n. 5, p. 1924-1932, Feb 2014.
- 54 ZHU, D. et al. High-performance self-powered/active humidity sensing of Fe-doped ZnO nanoarray nanogenerator. **Sensors and Actuators B-Chemical**, v. 213, p. 382-389, Jul 2015.
- 55 PHURUANGRAT, A. et al. Ultrasound-assisted synthesis, characterization and optical property of 0-3 wt% Sn-doped ZnO. **Materials Letters**, v. 91, p. 179-182, Jan 2013.
- 56 XIAO, Q. et al. Photocatalytic decolorization of methylene blue over Zn_{1-x}CoxO under visible light irradiation. **Materials Science and Engineering B-Solid State Materials for Advanced Technology**, v. 142, n. 2-3, p. 121-125, Sep 2007.
- 57 SALEH, R.; DJAJA, N. F. Transition-metal-doped ZnO nanoparticles: Synthesis, characterization and photocatalytic activity under UV light. **Spectrochimica Acta Part a-Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 130, p. 581-590, Sep 2014.

- 58 SAAL, H. et al. Unusual Optical Properties of Mn-doped ZnO: The Search for a New Red Pigment-A Combined Experimental and Theoretical Study. **Chemistry-a European Journal**, v. 15, n. 26, p. 6408-6414, 2009.
- 59 JUG, K.; TIKHOMIROV, V. A. Comparative Studies of Cation Doping of ZnO with Mn, Fe, and Co. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 113, n. 43, p. 11651-11655, Oct 2009.
- 60 MAHMOOD, M. A.; BARUAH, S.; DUTTA, J. Enhanced visible light photocatalysis by manganese doping or rapid crystallization with ZnO nanoparticles. **Materials Chemistry and Physics**, v. 130, n. 1-2, p. 531-535, Oct 2011.
- 61 LU, Y. C. et al. Enhancement of visible-light-driven photoresponse of Mn/ZnO system: photogenerated charge transfer properties and photocatalytic activity. **Nanoscale**, v. 4, n. 20, p. 6393-6400, 2012.
- 62 DOUMERC, J. P. et al. Transition-metal oxides for thermoelectric generation. **Journal of Electronic Materials**, v. 38, n. 7, p. 1078-1082, 2009.
- 63 **Thermoelectric Nanomaterials.** Koumoto, Kunihito, Mori, Takao. Springer, 2013.
- 64 OHTAKI, M. et al. High-temperature thermoelectric properties of (Zn_{1-x}Al_x)O. **Journal of Applied Physics**, v. 79, n. 3, p. 1816-1818, Feb 1996.
- 65 TSUBOTA, T. et al. Thermoelectric properties of Al-doped ZnO as a promising oxide material for high-temperature thermoelectric conversion. **Journal of Materials Chemistry**, v. 7, n. 1, p. 85-90, Jan 1997.
- 66 JOOD, P. et al. Al-Doped Zinc Oxide Nanocomposites with Enhanced Thermoelectric Properties. **Nano Letters**, v. 11, n. 10, p. 4337-4342, Oct 2011.

- 67 OHTAKI, M.; ARAKI, K.; YAMAMOTO, K. High Thermoelectric Performance of Dually Doped ZnO Ceramics. **Journal of Electronic Materials**, v. 38, n. 7, p. 1234-1238, Jul 2009.
- 68 GUILMEAU, E. et al. Inversion Boundaries and Phonon Scattering in Ga:ZnO Thermoelectric Compounds. **Inorganic Chemistry**, v. 56, n. 1, p. 480-487, Jan 2017.
- 69 JOOD, P. et al. Heavy element doping for enhancing thermoelectric properties of nanostructured zinc oxide. **Rsc Advances**, v. 4, n. 13, p. 6363-6368, 2014.
- 70 PARK, K.; SEONG, J. K.; KIM, G. H. NiO added Zn_{1-x}Ni_xO (0 ≤ x ≤ 0.05) for thermoelectric power generation. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 473, n. 1-2, p. 423-427, Apr 2009.
- 71 WU, Z. H.; XIE, H. Q.; ZHAI, Y. B. Enhanced thermoelectric figure of merit in nanostructured ZnO by nanojunction effect. **Applied Physics Letters**, v. 103, n. 24, Dec 2013.
- 72 GHOSH, C. K.; DAS, S.; CHATTOPADHYAY, K. K. Enhancement of thermopower of Mn doped ZnO thin film. **Physica B-Condensed Matter**, v. 399, n. 1, p. 38-46, Oct 2007.
- 73 BHATTI, S. et al. Spintronics based random access memory: a review. **Materials Today**, v. 20, n. 9, p. 530-548, Nov 2017.
- 74 JOHNSON, M.; SILSBEE, R. H. INTERFACIAL CHARGE-SPIN COUPLING - INJECTION AND DETECTION OF SPIN MAGNETIZATION IN METALS. **Physical Review Letters**, v. 55, n. 17, p. 1790-1793, 1985.
- 75 BAIBICH, M. N. et al. GIANT MAGNETORESISTANCE OF (001)FE/(001) CR MAGNETIC SUPERLATTICES. **Physical Review Letters**, v. 61, n. 21, p. 2472-2475, Nov 1988.

- 76 BINASCH, G. et al. ENHANCED MAGNETORESISTANCE IN LAYERED MAGNETIC-STRUCTURES WITH ANTIFERROMAGNETIC INTERLAYER EXCHANGE. **Physical Review B**, v. 39, n. 7, p. 4828-4830, Mar 1989.
- 77 MESERVEY, R.; TEDROW, P. M. SPIN-POLARIZED ELECTRON-TUNNELING. **Physics Reports-Review Section of Physics Letters**, v. 238, n. 4, p. 173-243, Mar 1994.
- 78 JULLIERE, M. TUNNELING BETWEEN FERROMAGNETIC-FILMS. **Physics Letters A**, v. 54, n. 3, p. 225-226, 1975.
- 79 DATTA, S.; DAS, B. ELECTRONIC ANALOG OF THE ELECTROOPTIC MODULATOR. **Applied Physics Letters**, v. 56, n. 7, p. 665-667, Feb 1990.
- 80 RASHBA, E. I. Cyclotron and combined resonances in a perpendicular field. **Sov. Phys. Solid State**, v. 2, n. 2, p. 1109-1122, 1960.
- 81 PALMSTROM, C. J. Heusler compounds and spintronics. **Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials**, v. 62, n. 2, p. 371-397, Jun 2016.
- 82 OLEJNIK, K. et al. Enhanced annealing, high Curie temperature, and low-voltage gating in (Ga,Mn)As: A surface oxide control study. **Physical Review B**, v. 78, n. 5, Aug 2008.
- 83 PAN, F. et al. Ferromagnetism and possible application in spintronics of transition-metal-doped ZnO films. **Materials Science & Engineering R-Reports**, v. 62, n. 1, p. 1-35, Jun 2008.
- 84 FUKUMURA, T.; TOYOSAKI, H.; YAMADA, Y. Magnetic oxide semiconductors. **Semiconductor Science and Technology**, v. 20, n. 4, p. S103-S111, Apr 2005.
- 85 LEE, S., ET AL. Improved ferromagnetism of $(\text{Zn}_{0.93}\text{Mn}_{0.07})\text{O}$ through rapid thermal annealing. **Applied Physics Letters**, v. 88, n. 21, 2006.

- 86 _____. Microstructural, optical, and magnetic properties of $(\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{O}$ thin films grown on (001) Al_2O_3 substrates. **Journal of Crystal Growth**, v. 276, n. 1-2, p. 121-127, 2005.
- 87 VENKATARAJ, S., ET AL. Structural and magnetic properties of Mn-ion implanted ZnO films. **Journal of Applied Physics**, v. 102, n. 1, p. 7, 2007.
- 88 KOLESNIK, S.; DABROWSKI, B.; MAIS, J. Structural and magnetic properties of transition metal substituted ZnO. **Journal of Applied Physics**, v. 95, n. 5, p. 2582-2586, Mar 2004.
- 89 GAO, D. Q. et al. Room temperature ferromagnetism of pure ZnO nanoparticles. **Journal of Applied Physics**, v. 105, n. 11, p. 4, Jun 2009.
- 90 XU, Q. Y. et al. Room temperature ferromagnetism in ZnO films due to defects. **Applied Physics Letters**, v. 92, n. 8, p. 3, Feb 2008.
- 91 COEY, J. M. D. Dilute magnetic oxides. **Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.**, v. 10, n. 2, p. 83-92, 2006.
- 92 DE CARVALHO, H. B. et al. Absence of ferromagnetic order in high quality bulk Co-doped ZnO samples. **Journal of Applied Physics**, v. 108, n. 3, p. 1-5, 2010.
- 93 MESQUITA, A. et al. Dynamics of the incorporation of Co into the wurtzite ZnO matrix and its magnetic properties. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 637, p. 407-417, JUL 2015.
- 94 VALÉRIO, L. R. et al. Preparation and structural-optical characterization of dip-coated nanostructured Co-doped ZnO dilute magnetic oxide thin films. **RSC Advances**, v. 7, n. 33, p. 20611-20619, 2017.
- 95 SHARMA, V. K.; VARMA, G. D. Oxygen vacancies induced room temperature ferromagnetism in hydrogenated Mn-doped ZnO. **Journal of Applied Physics**, v. 102, n. 5, p. 3, Sep 2007.

- 96 NORTON, D. P. et al. Ferromagnetism in Mn-implanted ZnO : Sn single crystals. **Applied Physics Letters**, v. 82, n. 2, p. 239-241, Jan 2003.
- 97 DIETL, T. E. A. Zener Model Description of Ferromagnetism in Zinc-Blende Magnetic Semiconductors. **Science** v. v. 287, p. p. 1019-1022, 2000.
- 98 COEY, J. M. D.; VENKATESAN, M.; FITZGERALD, C. B. Donor impurity band exchange in dilute ferromagnetic oxides. **Nature Materials**, v. 4, n. 2, p. 173-179, Feb 2005.
- 99 COEY, J. M. D. et al. Charge-transfer ferromagnetism in oxide nanoparticles. **Journal of Physics D-Applied Physics**, v. 41, n. 13, p. 6, Jul 2008.
- 100 KITTLILSTVED, K. R.; LIU, W. K.; GAMELIN, D. R. Electronic structure origins of polarity-dependent high-T-C ferromagnetism in oxide-diluted magnetic semiconductors. **Nature Materials**, v. 5, n. 4, p. 291-297, Apr 2006.
- 101 IUSAN, D.; SANYAL, B.; ERIKSSON, O. Theoretical study of the magnetism of Mn-doped ZnO with and without defects. **Physical Review B**, v. 74, n. 23, Dec 2006.
- 102 JANOTTI, A.; VAN DE WALLE, C. G. Native point defects in ZnO. **Physical Review B**, v. 76, n. 16, p. 165202, Oct 2007.
- 103 M., D. F. C.; D., R. G. Phase equilibria in the system Zn-Mn-O in air. **Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry**, v. 28, n. 8, p. 1593-1600, 1966.
- 104 NADHERNY, L. et al. Phase equilibria in the Zn-Mn-O system. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 35, n. 2, p. 555-560, Feb 2015.
- 105 CHACKELFORD, F., D. **Ciência dos Materiais**. 6^a. Pearson Prentice Hall, 2008.

- 106 SILVA, A., G., P.; JÚNIOR, C., A. A sinterização rápida: sua aplicação, análise e relação com as técnicas inovadoras de sinterização. **Cerâmica**, v. 44, n. 290, 1998.
- 107 BARSOUM, M., W. **Fundamentals of Ceramics**. Institute of Physics Publishing, 1997.
- 108 YOUNG, R., A. **The Rietveld Method**. Oxford University Press, 1993.
- 109 RIETVELD, H. M. A METHOD FOR INCLUDING LINE PROFILES OF NEUTRON POWDER DIFFRACTION PEAKS IN DETERMINATION OF CRYSTAL STRUCTURES. **Acta Crystallographica**, v. S 21, p. A228-&, 1966.
- 110 _____. A PROFILE REFINEMENT METHOD FOR NUCLEAR AND MAGNETIC STRUCTURES. **Journal of Applied Crystallography**, v. 2, p. 65-&, 1969.
- 111 FERRARO, J., R.,; NAKAMOTO, K.; BROWN, W. **Introductory Raman Spectroscopy**. Elsevier, 2003.
- 112 NUSSENZVEIG, M., H. **Curso de Física Básica: Ótica, Relatividade e Física Quântica**. 1ª. São Paulo: Editora Blucher, 1998.
- 113 GOLDSTEIN, J. **Practical Scanning Electron Microscopy: electron and ion microprobe analysis**. 1ª. New York: Plenum Press, 1975.
- 114 DUARTE, L., D., C., ET AL. Aplicações de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Sistemas de Energia Dispersiva (EDS) no Estudo de Gemas: exemplos brasileiros. **Pesquisas em Geociências**, v. 30, n. 2, p. 3-15, 2003.
- 115 SMITH, C., A.,; OATLEY, C., W. The Scanning Electron Microscopy and Its Field of Application. **British Journal of Applied Physics**, v. 6, p. 391-399, 1955.

- 116 BUNKER, G. **Introduction to XAFS: A Practical Guide to X-Ray Absorption Fine Structure Spectroscopy**. Cambridge University Press, 2010.
- 117 MAZALI, I. **EXAFS como Técnica de Caracterização Estrutural de Materiais: Fundamentos Teóricos e Aplicações**. Instituto de Química - UNICAMP. 1998
- 118 **Methods of Soil Analysis. Part 5. Mineralogical Methods**. SSSA Book Series, 2008.
- 119 KORTÜM, G. **Reflectance Spectroscopy. Principles, Methods, Applications**. Springer-Verlag, 1969.
- 120 TAUC, J., ABELES, F. **Optical properties of solids** New York: Academic Press, 1972.
- 121 LOPEZ, R.; GOMEZ, R. Band-gap energy estimation from diffuse reflectance measurements on sol-gel and commercial TiO₂: a comparative study. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 61, n. 1, p. 1-7, Jan 2012.
- 122 ZHOU, J. et al. Exploring the transposition effects on the electronic and optical properties of Cs₂AgSbCl₆ via a combined computational-experimental approach. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 6, n. 5, p. 2346-2352, Feb 2018.
- 123 MURPHY, A., B. Band-gap determination from diffuse reflectance measurements of semiconductor films, and application to photoelectrochemical water-splitting. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 91, n. 14, p. 1326-1337, 2007.
- 124 SASCA, V.; POPA, A. Band-gap energy of heteropoly compounds containing Keggin polyanion- PV_xMo_{12-x}O₄₀ (-(3+x)) relates to counter-cations and temperature studied by UV-VIS diffuse reflectance spectroscopy. **Journal of Applied Physics**, v. 114, n. 13, p. 7, Oct 2013.

- 125 GIBBS, Z. M.; LALONDE, A.; SNYDER, G. J. Optical band gap and the Burstein-Moss effect in iodine doped PbTe using diffuse reflectance infrared Fourier transform spectroscopy. **New Journal of Physics**, v. 15, p. 18, Jul 2013.
- 126 ÖZGÜR, Ü., MORKOÇ, H. **Zinc Oxide. Fundamentals, Materials and Device Technology**. Wiley-VCH, 2009.
- 127 CALLENDER, R. H. et al. DISPERSION OF RAMAN CROSS-SECTION IN CDS AND ZNO OVER A WIDE ENERGY RANGE. **Physical Review B**, v. 7, n. 8, p. 3788-3798, 1973.
- 128 REUSS, F. et al. Optical investigations on the annealing behavior of gallium- and nitrogen-implanted ZnO. **Journal of Applied Physics**, v. 95, n. 7, p. 3385-3390, Apr 2004.
- 129 WANG, X. F. et al. Structural evidence of secondary phase segregation from the Raman vibrational modes in $Zn_{1-x}Co_xO$ ($0 < x < 0.6$). **Applied Physics Letters**, v. 91, n. 3, p. 3, Jul 2007.
- 130 SCHUMM, M. et al. Structural impact of Mn implantation on ZnO. **New Journal of Physics**, v. 10, p. 043004, Apr 2008.
- 131 THOMPSON, P.; COX, D. E.; HASTINGS, J. B. RIETVELD REFINEMENT OF DEBYE-SCHERRER SYNCHROTRON X-RAY DATA FROM Al_2O_3 . **Journal of Applied Crystallography**, v. 20, p. 79-83, Apr 1987.
- 132 GRÜNEISEN, E. Theorie des festen Zustandes einatomiger Elemente. **Annalen der Physik**, v. 344, p. 257-306, 1912.
- 133 CANIKOGLU, N. et al. Densification and grain growth of SiO_2 -doped ZnO. **Ceramics International**, v. 32, n. 2, p. 127-132, 2006.
- 134 HAN, J. P.; MANTAS, P. Q.; SENOS, A. M. R. Densification and grain growth of Al-doped ZnO. **Journal of Materials Research**, v. 16, n. 2, p. 459-468, Feb 2001.

- 135 LIMPert, E.; STAHEL, W. A.; ABBT, M. Log-normal distributions across the sciences: Keys and clues. **Bioscience**, v. 51, n. 5, p. 341-352, May 2001.
- 136 PELLICER-PORRES, J. et al. Tetrahedral versus octahedral Mn site coordination in wurtzite and rocksalt Zn_{1-x}Mn_xO investigated by means of XAS experiments under high pressure. **Superlattices and Microstructures**, v. 42, n. 1-6, p. 251-254, Jul-Dec 2007.
- 137 MARTINEZ-CRIADO, G. et al. X-ray absorption of Zn_{1-x}CoxO thin films: A local structure study. **Applied Physics Letters**, v. 89, n. 6, Aug 7 2006.
- 138 GENG, W. T.; KIM, K. S. Structural, electronic, and magnetic properties of a ferromagnetic semiconductor: Co-doped TiO₂ rutile. **Physical Review B**, v. 68, n. 12, Sep 15 2003.
- 139 CONTINENZA, A.; PROFETA, G.; PICOZZI, S. Transition metal impurities in Ge: Chemical trends and codoping studied by electronic structure calculations. **Physical Review B**, v. 73, n. 3, Jan 2006.
- 140 KANE, M. H. et al. Magnetic properties of bulk Zn_{1-x}Mn_xO and Zn_{1-x}CoxO single crystals. **Journal of Applied Physics**, v. 97, n. 2, Jan 2005.
- 141 JIN, Z. W. et al. Blue and ultraviolet cathodoluminescence from Mn-doped epitaxial ZnO thin films. **Applied Physics Letters**, v. 83, n. 1, p. 39-41, Jul 2003.
- 142 FUKUMURA, T. et al. An oxide-diluted magnetic semiconductor: Mn-doped ZnO. **Applied Physics Letters**, v. 75, n. 21, p. 3366-3368, Nov 1999.
- 143 HAN, J.; MANTAS, P.; SENOS, A. Defect chemistry and electrical characteristics of undoped and Mn-doped ZnO. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 22, n. 1, p. 49-59, JAN 2002.