

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALFENAS

GILSON JOSÉ RODRIGUES

**INCORPORAÇÃO DE Mn NO ÓXIDO SEMICONDUTOR MAGNÉTICO DILUÍDO
ZnO VIA SÍNTESE QUÍMICA: MÉTODO PECHINI**

GILSON JOSÉ RODRIGUES

**INCORPORAÇÃO DE Mn NO ÓXIDO SEMICONDUTOR MAGNÉTICO DILUÍDO
ZnO VIA SÍNTESE QUÍMICA: MÉTODO PECHINI**

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, sob a orientação do prof. Dr. Péerson Pereira Neves.

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)
Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal de Alfenas

Rodrigues, Gilson José.
R696i Incorporação de Mn no óxido semicondutor magnético diluído ZnO via
síntese química: método pechini. / Gilson José Rodrigues – Alfenas/MG,
2018.
102 f.: il. --
Orientador: Pérsón Pereira Neves.
Dissertação (Mestrado em Física) - Universidade Federal de Alfenas,
2018.
Bibliografia.

1. Semicondutores - Dopagem. 2. Óxido de zinco. 3. Óxidos magnéticos
diluídos. I. Neves, Pérsón Pereira. II. Título.

CDD-530

GILSON JOSÉ RODRIGUES

**INCORPORAÇÃO DE Mn NO ÓXIDO SEMICONDUTOR MAGNÉTICO DILUÍDO
ZnO VIA SÍNTESE QUÍMICA: MÉTODO PECHINI**

A Banca examinadora, abaixo assinada, aprova a Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Física do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de Alfenas.

Área de Pesquisa: Física da Matéria Condensada.

Aprovada em: 27 de agosto de 2018

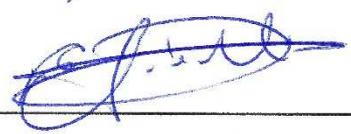
Prof. Dr. Péron Pereira Neves
Instituição: UNIFAL – MG

Assinatura:  _____

Prof. Dr. Aníbal Thiago Bezerra
Instituição: UNIFAL – MG

Assinatura:  _____

Prof. Dr. Eduardo Antonelli
Instituição: UNIFESP – SP

Assinatura:  _____

*Dedico esta dissertação à Deus, por proporcionar os caminhos a serem seguidos,
a minha esposa e minha família por caminharem comigo!*

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço a Deus, minha esposa e a minha família que se fizeram presentes em todos os momentos desta caminhada.

Agradecimento em especial ao meu orientador, Prof. Dr. Pérsón Pereira Neves, pela disposição e ensinamentos durante estes anos de convívio. Agradeço ao Prof. Dr. Antônio Carlos Doriguetto da Universidade Federal de Alfenas - MG pela coordenação das medidas de difração de raios X. Ao Prof. Dr. Hugo Bonette de Carvalho pelo apoio na realização das medidas de espectroscopia de espalhamento RAMAN. Ao Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) – Campinas - SP, pelo suporte fornecido para a realização das medidas de absorção de raios X. Ao Laboratório de Microscopia Eletrônica e Análise – LMEA, do Instituto de Física de São Carlos – USP - São Carlos - SP, pela realização das medidas de microscopia eletrônica.

Agradeço também a todos os colegas de laboratório pelo apoio e troca de experiências durante o mestrado. Em especial, ao apoio de todos os amigos que fiz dentro do programa de pós-graduação em Física – PPGF – UFLA – UFSJ – UNIFAL – MG.

A todos vocês, manifesto meu profundo apreço.

RESUMO

O ZnO na fase wurtzita dopado com metal de transição (MT), como um semicondutor magnético diluído, tem grande potencial em aplicações na spintrônica. Há evidências, de vários estudos, de que as propriedades magnéticas do sistema $Zn_{1-x}MT_xO$ estão intimamente relacionadas com a presença do dopante na rede, defeitos estruturais e presença de vacância (oxigênio ou zinco). Geralmente, os defeitos estruturais e a presença de vacância são atribuídos à substituição do átomo de Zn pelo MT e ao processo de preparação da amostra. No entanto, o ferromagnetismo à temperatura ambiente nessas amostras ainda é controverso. Ainda há muita pesquisa sobre o assunto. Estudar as propriedades magnéticas desses sistemas requer amostras com caracterização estrutural detalhada. Em resumo, o controle da composição, morfologia, qualidade cristalina e tamanho de partícula é muito importante para obter as amostras. O método Pechini é uma rota química de síntese amplamente utilizada para a preparação de óxidos. O método é conhecido por vantagens tais como mistura dos reagentes ao nível molecular, homogeneidade na distribuição iônica, amostras obtidas a baixa temperatura, baixo custo, controle do tamanho das partículas e outras características técnicas. Neste contexto utilizamos esta rota química para obter amostras do sistema $Zn_{1-x}MT_xO$ (com a concentração variando de 1 a 8 % de Mn). As amostras foram obtidas após tratamento térmico em atmosfera de argônio e ar a temperaturas entre 500 e 1200°C. Os resultados das medidas de difração de raios X (DRX), espalhamento Raman e absorção de raios X (XANES / EXAFS) indicaram amostras, em forma de pó, livres de fases secundárias em concentrações de até 6% de Mn. Medições por microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram utilizadas para analisar o tamanho das partículas e a morfologia dos pós. As porcentagens dos constituintes atômicos do material (composição química das amostras) foram determinadas por medidas de espectroscopia de energia dispersiva por raios X (EDS).

Palavras-chave: Óxidos Semicondutores magnéticos diluídos. ZnO dopado com Mn. Método Pechini.

ABSTRACT

Wurtzite-type ZnO doped with transition metal (MT), as a diluted magnetic semiconductor, has great potential in applications in the spintronic. Evidence has been gathering from several studies that the magnetic properties in $Zn_{1-x}MT_xO$ system are closed related to the presence of the dopant in the lattice, structural defects and presence of vacancy (oxygen or zinc). Generally, structural defects and presence of vacancy are attributed to the substitution of the Zn atom by MT and to the sample preparation process. However, the room-temperature ferromagnetism in these samples is still controversial. There is still a lot of research on the subject. To study the magnetic properties of these systems are required samples with detailed structural characterization. In summary, the control of the composition, morphology, crystalline quality and particle size is very important to obtain the samples. The Pechini method is a chemistry route of synthesis widely used for the preparation of oxides. The method is known for advantages such as mixtures at the molecular level of the reagents, homogeneity in ion distribution, samples obtained at low temperature, low cost, particle size control and other technical characteristics. In this context we used this chemical route to obtain samples of the $Zn_{1-x}Mn_xO$ system (with the concentration varying from 1 to 8% Mn). Samples were obtained after heat treatment in argon and air atmosphere at temperatures between 500 and 1200°C. The results of X-ray powder diffraction (XRDD), Raman scattering and X-ray absorption (XANES / EXAFS) measurements indicated samples, in powder form, free from secondary phases at concentrations up to 6% Mn. Scanning electron microscopy (SEM) measurements were used to analyze particle size and morphology of the powders. The percentages of the atomic constituents of the material (chemical composition of the samples) were determined by Energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS) measurements.

Keywords: Diluted magnetic semiconductor oxides. ZnO doped with Mn. Pechini method.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	–	Esquema de banda de um semiconductor. Devido ao pequeno valor da banda proibida, alguns elétrons são excitados termicamente para banda de condução deixando buracos na banda de valência.....	20
Figura 2	–	Diagrama esquemático de níveis de energia de um cristal de germânio. À esquerda: contendo átomos de impurezas doadoras (As). Observa-se níveis discretos de energia logo abaixo da banda de condução. À direita: Contendo átomos de impurezas aceitadoras (Ga). Observa-se níveis discretos de energia logo acima da banda de valência.....	21
Figura 3	–	Representação feita através do programa Mercury 3.10 da estrutura cristalina wurtzita hexagonal do ZnO [27]: As esferas cinzas e vermelhas representam átomos de Zn e O, respectivamente.....	22
Figura 4	–	Esquema das reações presentes no método Pechini. O termo +n representa o estado de oxidação do metal.....	26
Figura 5	–	Ilustração da difração de raios X por planos de átomos.....	28
Figura 6	–	Representação do processo de espalhamento da luz pela matéria. A esquerda, o espalhamento Rayleigh onde a luz espalhada possui a mesma energia da luz incidente. Ao centro, o Espalhamento Raman Stokes, processo em que a luz espalhada terá energia menor em relação a luz incidente. A direita, o Espalhamento Raman Anti-Stokes, neste processo a luz espalhada terá uma maior energia com relação a luz incidente.....	34
Figura 7	–	Parte do espectro eletromagnético que mostra a relação entre o Infravermelho vibracional com outros tipos de radiação.....	35
Figura 8	–	Tipos de movimentos vibracionais mais simples em uma molécula ativos no infravermelho, estiramento e dobramento, que dão origem as absorções.....	36
Figura 9	–	Diagrama esquemático do espectrômetro de transformada de Fourier.....	38
Figura 10	–	Volume de interação dos sinais produzidos pela interação do feixe de elétrons com a amostra.....	40

Figura 11	–	Espectro de absorção para a borda-K do Zn. O espectro de absorção possui 3 regiões importantes: Pré-Borda, XANES e EXAFS.....	43
Figura 12	–	Fluxograma dos procedimentos experimentais realizados para obtenção da amostra de ZnO.....	48
Figura 13	–	Imagens do fundo do béquer na preparação da amostra $Zn_{0,97}Mn_{0,03}O$ produzida pelo método Pechini. Os pontos brancos no fundo do béquer evidenciam a presença de precipitados na resina.....	49
Figura 14	–	Fluxograma dos procedimentos experimentais realizados para obtenção das amostras de $Zn_{(1-x)}Mn_xO$	50
Figura 15	–	A imagem da esquerda mostra o fundo do béquer na preparação da amostra $Zn_{0,97}Mn_{0,03}O$ produzida pelo método Pechini sem modificação e a figura da direita mostra a imagem do fundo do béquer na preparação da amostra $Zn_{0,97}Mn_{0,03}O$ produzida pelo método Pechini modificado.....	51
Figura 16	–	Difratogramas de raios X dos puffs de ZnO puro e $Zn_{(1-x)}Mn_xO$ para $x = 0,03$ e $0,08$. Padrões de difração característicos de materiais amorfos.....	57
Figura 17	–	Análise térmica (TG/DTA) da amostra de $Zn_{0,97}Mn_{0,03}O$ com atmosfera de ar sintético.....	58
Figura 18	–	Análise térmica (TG/DTA) da amostra de $Zn_{0,97}Mn_{0,03}O$ com atmosfera de argônio.....	59
Figura 19	–	Análises térmicas (DTA) das amostras de $Zn_{0,97}Mn_{0,03}O$: em azul uso do fluxo de ar sintético e em vermelho uso do fluxo argônio.....	59
Figura 20	–	Difratogramas de raios X dos pós de $Zn_{0,97}Mn_{0,03}O$ tratadas entre 500 a $1200^{\circ}C$ em ar. Os índices de Miller dos picos de difração da fase wurtzita do ZnO estão identificados nos difratogramas (ICDD - 00-036-1451). Destaque em H, C e *, para picos correspondentes ao $ZnMnO_3$ Hexagonal (ICDD-00-028-1468), $ZnMnO_3$ cúbica (ICDD-00-019-1461) e MnO_2 (ICDD-00-072-1984), respectivamente.....	61

Figura 21	–	Ampliação dos difratogramas de raios X dos pós de $Zn_{0,97}Mn_{0,03}O$ tratados em temperaturas entre 500 a 1200°C em ar (Intensidade em escala logarítmica). São apresentados os planos cristalinos referente aos picos de difração da fase wurtzita do ZnO através dos índices de Miller (ICDD - 00-036-1451). Destaque em H, C e *, para picos correspondentes ao $ZnMnO_3$ Hexagonal, $ZnMnO_3$ cúbica e MnO_2 , respectivamente..	62
Figura 22	–	Espectros Raman dos pós de $Zn_{0,97}Mn_{0,03}O$ tratados em temperaturas entre 500 a 1200°C, sem uso de gás. Como fonte luminosa uso do Laser de 532 nm.....	63
Figura 23	–	Espectros Raman dos pós de $Zn_{0,97}Mn_{0,03}O$ tratados em temperaturas entre 600 a 1200°C, sem uso de gás. Como fonte luminosa uso do Laser de 785 nm.....	64
Figura 24	–	Difratogramas de raios X do puff da amostra de $Zn_{0,97}Mn_{0,03}O$ tratada em temperatura de 1200°C, na forma de pó, com fluxo de argônio. Em vermelho reflexão do Mn_3O_4 (ICDD – 00-080-0382).....	65
Figura 25	–	Imagens ilustrando o aspecto do puff obtido com tratamento térmico da resina em 300°C em ar (à esquerda) e tratado em 1200°C em atmosfera de argônio (à direita).....	65
Figura 26	–	Imagens ilustrando os aspectos para o do puff obtido com tratamento térmico da resina em 300°C em ar (a esquerda), para o tratamento térmico em 500°C em argônio (ao centro) e tratamento térmico da amostra na forma de pastilha entre 900 a 1200°C em atmosfera de argônio (a direita).....	66
Figura 27	–	Difratogramas de raios X das amostras de $Zn_{0,97}Mn_{0,03}O$ tratada em temperatura de 500°C, na forma de pó, com fluxo de argônio e tratamentos com temperaturas entre 600 a 1200°C na forma de pastilha com fluxo de argônio.....	66
Figura 28	–	Ampliação dos difratogramas de raios X da amostra $Zn_{0,97}Mn_{0,03}O$ tratada em 500°C na forma de pó com fluxo de argônio e tratamentos com temperaturas entre 600°C e 1200°C na forma de pastilha com fluxo de argônio (Intensidade em escala logarítmica).....	67
Figura 29	–	Espectros Raman das amostras de $Zn_{0,97}Mn_{0,03}O$ tratadas entre 600 a 1200°C na forma de pastilhas e uso de fluxo de argônio. Como fonte luminosa uso do Laser de 785 nm.....	68

Figura 30	–	Espectro de FTIR para as amostras de ZnO pura (Preto), $Zn_{0,96}Mn_{0,04}O$ (Vermelho) e $Zn_{0,92}Mn_{0,08}O$ (Azul). Em verde, temos a temperatura de tratamento térmico das amostras analisadas. Também é destacada, por meio das setas, a posição dos picos de absorção.....	70
Figura 31	–	Micrografia representativa obtida por coleta dos elétrons secundários (MEV) para a amostra de ZnO (a), $Zn_{0,98}Mn_{0,02}O$ (b), $Zn_{0,96}Mn_{0,04}O$ (c), $Zn_{0,94}Mn_{0,06}O$ (d), $Zn_{0,93}Mn_{0,07}O$ (e) e $Zn_{0,92}Mn_{0,08}O$ (f).....	72
Figura 32	–	Mapeamento por EDS para as amostras de $Zn_{0,98}Mn_{0,02}O$ em (a), $Zn_{0,94}Mn_{0,06}O$ em (b) e $Zn_{0,92}Mn_{0,08}O$ em (c).....	73
Figura 33	–	Difratogramas de raios X para amostras tratadas em 500°C com fluxo de argônio (Intensidade em escala logarítmica). São apresentados os planos cristalinos referente à fase Wurtzita do ZnO indexados em roxo pela ficha cristalográfica da ICDD - 00-036-1451.....	74
Figura 34	–	Difratogramas de raios X das amostras tratadas em 1200°C com fluxo de argônio (Intensidade em escala logarítmica). Destaque em (*) para picos correspondentes a fase $ZnMn_2O_4$ (ICDD - 96-901-2843).....	75
Figura 35	–	Ampliação dos difratogramas de DRX das amostras tratadas em 1200°C com fluxo de argônio, na região de 2θ entre 28 a 38° (Intensidade em escala logarítmica). Destaque em roxo para ficha cristalográfica ICDD- 00-036-1451 referente a estrutura wurtzita do ZnO. Em “ * ” os picos da fase $ZnMn_2O_4$ indexados pela ficha cristalográfica ICDD - 96-901-2843.....	76
Figura 36	–	Ampliação dos difratogramas de DRX das amostras tratadas em 1200°C com fluxo de argônio, na região de 2θ entre 90 a 100° (Intensidade em escala logarítmica). Destaque em roxo para ficha cristalográfica ICDD - 00-036-1451 referente a estrutura wurtzita do ZnO.....	76
Figura 37	–	Representação dos deslocamentos em 2θ para a reflexão indexada pelo índice de Miller 002 em função da concentração de Mn na matriz do ZnO ($Zn_{(1-x)}Mn_xO$).....	77
Figura 38	–	Difratogramas de raios X da amostra pura de ZnO. Em preto (símbolo), temos a intensidade observada; em vermelho, a intensidade calculada e em azul, a diferença entre as intensidades observadas e calculadas.....	78

Figura 39	–	Difratogramas de raios X da amostra de $Zn_{0,94}Mn_{0,06}O$. Em preto (símbolo), temos a intensidade observada; em vermelho, a intensidade calculada e em azul, a diferença entre as intensidades observadas e calculadas.....	78
Figura 40	–	Difratogramas de raios X da amostra de $Zn_{0,92}Mn_{0,08}O$. Em preto (símbolo), temos a intensidade observada; em vermelho, a intensidade calculada e em azul, a diferença entre as intensidades observadas e calculadas. Em (*) é mostrado a segunda fase, $ZnMn_2O_4$, existente na amostra.....	79
Figura 41	–	Relação entre os parâmetros estruturais (a, c e volume) do óxido de zinco em função dos valores nominais de x (concentração de Mn).....	80
Figura 42	–	Espectros Raman das amostras de ZnO e $Zn_{(1-x)}Mn_xO$ tratadas em temperaturas de 500°C com fluxo de argônio.....	82
Figura 43	–	Espectros Raman das amostras ZnO, $Zn_{0,98}Mn_{0,02}O$, $Zn_{0,96}Mn_{0,04}O$, $Zn_{0,94}Mn_{0,06}O$, $Zn_{0,92}Mn_{0,08}O$, tratadas em temperatura de 1200°C com uso de fluxo de argônio. Uso de um laser com comprimento de onda de 532 nm como fonte de excitação luminosa. No canto superior esquerdo, temos a razão entre os modos vibracionais MA/E ₂ H e LO/E ₂ H.....	84
Figura 44	–	Espectros Raman das amostras tratadas em temperatura de 1200°C com uso de fluxo de argônio. Uso de um laser com comprimento de onda de 785 nm como fonte de excitação luminosa.....	85
Figura 45	–	Em azul, temos a razão entre os modos vibracionais MA/E ₂ H em função da concentração de Mn e em vermelho, o deslocamento Raman para o modo vibracional E ₂ H também em função da concentração de Mn.....	86
Figura 46	–	Espectros XANES para a borda-K de absorção do Mn para algumas das amostras do sistema $Zn_{(1-x)}Mn_xO$. Espectro do Mn metálico, MnO ₂ , Mn ₂ O ₃ e MnO também são mostrados com seus respectivos estados de oxidação.....	87
Figura 47	–	Região de XANES e XANES estendido para borda-K do Zn e da borda-K do Mn nas amostras de $Zn_{(1-x)}Mn_xO$	88
Figura 48	–	A esquerda, temos a micrografia representativa obtida por MEV para a amostra de ZnO Puro e a direita, temos seu espectro de EDS.....	99

Figura 49	–	A esquerda, temos a micrografia representativa obtida por MEV para a amostra de $Zn_{0,99}Mn_{0,01}O$ e a direita, temos seu espectro de EDS.....	99
Figura 50	–	A esquerda, temos a micrografia representativa obtida por MEV para a amostra de $Zn_{0,98}Mn_{0,02}O$ e a direita, temos seu espectro de EDS.....	100
Figura 51	–	A esquerda, temos a micrografia representativa obtida por MEV para a amostra de $Zn_{0,97}Mn_{0,03}O$ e a direita, temos seu espectro de EDS.....	100
Figura 52	–	A esquerda, temos a micrografia representativa obtida por MEV para a amostra de $Zn_{0,96}Mn_{0,04}O$ e a direita, temos seu espectro de EDS.....	100
Figura 53	–	A esquerda, temos a micrografia representativa obtida por MEV para a amostra de $Zn_{0,95}Mn_{0,05}O$ e a direita, temos seu espectro de EDS.....	101
Figura 54	–	A esquerda, temos a micrografia representativa obtida por MEV para a amostra de $Zn_{0,94}Mn_{0,06}O$ e a direita, temos seu espectro de EDS.....	101
Figura 55	–	A esquerda, temos a micrografia representativa obtida por MEV para a amostra de $Zn_{0,93}Mn_{0,07}O$ e a direita, temos seu espectro de EDS.....	101
Figura 56	–	A esquerda, temos a micrografia representativa obtida por MEV para a amostra de $Zn_{0,92}Mn_{0,08}O$ e a direita, temos seu espectro de EDS.....	102

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	–	Precursos utilizados nas sínteses via Pechini.....	45
Tabela 2	–	Dados gravimétricos coletados para o citrato de Zinco.....	46
Tabela 3	–	Dados gravimétricos coletados para o citrato de Manganês.....	46
Tabela 4	–	Dados coletados por EDS para as amostras de $Zn_{(1-x)}Mn_xO$	73
Tabela 5	–	Taxa de ocupação e parâmetros estruturais retirados dos refinamentos por Rietveld.....	79
Tabela 6	–	Índices relacionados a qualidade dos refinamentos por Rietveld...	80

LISTA DE SIGLAS E SÍMBOLOS

AC	–	Ácido Cítrico
DRX	–	Difração de raios X
DTA	–	Análise térmica diferencial
EDS	–	Espectroscopia de Energia Dispersiva
E_g	–	Energia de Gap
EG	–	Etilenoglicol
EXAFS	–	(Extended X-ray absorption fine structure) Espectroscopia de Estrutura Fina Estendida de Absorção de Raios X
GSAS	–	General Structure Analysis System
ICDD	–	International Center for Diffraction Data
ICSD	–	Inorganic Crystal Structure Database
LNLS	–	Laboratório Nacional de Luz Síncrotron
MET	–	Microscopia Eletrônica de Transmissão
MEV	–	Microscopia Eletrônica de Varredura
Mn	–	Manganês
MT	–	Metais de Transição
N	–	Número de Coordenação
OSMD(s)	–	Óxido(s) Semicondutor(e)s Magnético(s) Diluído(s)
SMD(s)	–	Semicondutor(e)s Magnético(s) Diluído(s)
TGA	–	Análise Termogravimétrica
T_c	–	Temperatura de Curie
V_o	–	Vacâncias de Oxigênio
V_{Zn}	–	Vacâncias de zinco
XANES	–	(X-ray absorpton near edge structure) Espectroscopia de Raios X Próximo a Borda de Absorção
XAS	–	(X-ray absorption spectroscopy) Espectroscopia de Absorção de Raios X
Zn_i	–	Zinco intersticial
Zn	–	Zinco
ZnO	–	Óxido de zinco

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	17
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA E ASPECTOS TEÓRICOS	19
2.1	Semicondutores	19
2.2	Óxido de Zinco	21
2.3	ZnO dopado com Mn como um semicondutor magnético diluído	23
2.4	Método <i>Pechini</i>	25
2.5	Técnicas de caracterização	27
2.5.1	<i>Difração de Raios X (DRX)</i>	27
2.5.2	<i>Método Rietveld</i>	29
2.5.3	<i>Espectroscopia de espalhamento RAMAN</i>	33
2.5.4	<i>Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier FTIR</i>	35
2.5.5	<i>Microscopia eletrônica</i>	39
2.5.6	<i>Espectroscopia de absorção de raios X</i>	41
3	OBJETIVO	44
4	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	45
4.1	Preparação das amostras	45
4.1.1	<i>Síntese do ZnO Puro</i>	47
4.1.2	<i>Síntese das amostras de ZnO dopadas com Mn - Zn_(1-x)Mn_xO</i>	48
4.2	Caracterização das Amostras	53
4.2.1	<i>Análises Térmicas (TGA e DTA)</i>	53
4.2.2	<i>Difração de raios X por pó</i>	53
4.2.3	<i>Espectroscopia de espalhamento RAMAN</i>	54
4.2.4	<i>Espectroscopia de infravermelho de transformada de Fourier (FTIR)</i>	55

4.2.5	<i>Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDS- Energy Dispersive System)</i>	55
4.2.6	<i>Espectroscopia de absorção de raios X</i>	56
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	57
5.1	Caracterização das resinas e puffs	57
5.2	Estudo do $Zn_{0,97}Mn_{0,03}O$ em função da temperatura /atmosfera	60
5.2.1	<i>Tratamento térmico em ar (O_2) - $Zn_{0,97}Mn_{0,03}O$</i>	60
5.2.2	<i>Tratamento térmico em atmosfera de argônio - $Zn_{0,97}Mn_{0,03}O$</i>	64
5.3	Estudo estrutural do sistema $Zn_{(1-x)}Mn_xO$ em função da concentração de Mn	69
5.3.1	<i>Espectroscopia de infravermelho de transformada de Fourier (FTIR)</i>	69
5.3.2	<i>MEV e EDS</i>	71
5.3.3	<i>Caracterização estrutural por Difração de Raios X (DRX)</i>	74
5.3.4	<i>Espectroscopia Raman</i>	82
5.3.5	<i>XANES e EXAFS</i>	86
6	CONCLUSÕES	90
7	PERSPECTIVAS E TRABALHOS FUTUROS	91
	REFERÊNCIAS	92
	APÊNDICE A - IMAGENS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA E COLETAS DE DADOS POR EDS	99

1 INTRODUÇÃO

O óxido de zinco é um semicondutor de *Gap* direto e largo ($\approx 3,37$ eV) objeto de estudo da comunidade científica a muitas décadas devido suas propriedades ópticas, piezo-elétricas e magnéticas, com grande potencial em aplicações tecnológicas e industriais [1]. Estudos detalhados da estrutura cristalina do óxido de zinco datam de meados da década de 1930 [2]. Passou a ser considerado um material promissor para aplicações na spintrônica quando Dietl *et al.* [3] previu comportamento ferromagnético a temperatura ambiente para o óxido dopado com Mn. Desde então, na literatura especializada são encontrados muitos estudos onde são investigadas as propriedades magnéticas do óxido de zinco dopado (substituições) com diferentes Metais de Transição (MT), como o Co, Mn, Fe e Ni [4 - 12]. Contudo, ainda permanecem controvérsias com respeito à origem e os mecanismos responsáveis pelas respostas magnéticas nesses sistemas.

De modo geral, as propriedades eletrônicas, ópticas e magnéticas do óxido de zinco e seus sistemas podem ser modificadas (drasticamente em alguns casos) e controladas a partir de dopagem “*substitucional*” e pelos métodos de preparação do material [1]. Estruturas de baixa dimensionalidade, presença de defeitos e tipos de substituintes são relatados como os principais responsáveis pelas alterações das propriedades do óxido puro ou dopado com outros elementos químicos.

No que diz respeito ao óxido dopado com Mn o panorama não é diferente. Na literatura também existe uma vasta gama de descrições das condições de preparo do sistema, tanto rotas físicas quanto químicas. Estas descrições indicam que as respostas magnéticas são fortemente correlacionadas com os métodos de preparação e parâmetros experimentais. Até mesmo para um mesmo método de síntese obtêm-se propriedades ferromagnéticas diferentes. Aqui estão incluídas amostras na forma de filmes finos, pós nano estruturados e corpos em volume [7, 10, 12 - 14]

No que tange aos métodos de síntese, as rotas químicas são, geralmente, caracterizadas por apresentarem excelente controle estequiométrico e equipamentos de baixo custo. As limitações ficam por conta de processos por vezes complexos, disponibilidade e a toxicidade de alguns reagentes precursores usados. O método dos precursores poliméricos, também conhecido como método Pechini [15], é um dos

diversos métodos químicos que podem ser empregados para a obtenção de materiais cristalinos na forma de óxidos. Uma das características desse método é que partículas nanométricas com boa dispersão e homogêneas podem ser obtidas a temperaturas relativamente baixas e em condições de pressão atmosférica.

Dentro desse contexto de obtenção de amostras de qualidade, com informações detalhadas de sua estrutura cristalina e distribuição dos substituintes, neste trabalho foi proposto a síntese e a caracterização estrutural de amostras de ZnO dopadas com Mn via rota química. O método Pechini foi explorado com intuito de aperfeiçoar as condições de obtenção de pós nano e micro estruturados do óxido de zinco dopado com manganês, bem como encontrar um limite de dopagem para as amostras livres de fases secundárias, obtidas por meio deste método e dos parâmetros escolhidos. Embora o grupo de pesquisa tenha logrado êxito com o método de Pechini para preparar uma variedade amostras (óxidos), para o sistema ZnO com Mn tentativas anteriores não levaram a preparação de amostras como o desejado. Particularmente, existe formação de precipitados durante as rotas de preparo das resinas poliméricas. Sendo assim, no presente trabalho, dedicamos atenção e esforços para aperfeiçoar as condições de síntese, do sistema ZnO e Mn, pelo método. A simplicidade e custo do método, aliado ao potencial de material multifuncional do ZnO dopado com Mn, foram algumas das motivações para a realização desse trabalho.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA E ASPECTOS TEÓRICOS

Nesta seção será apresentada uma breve revisão bibliográfica abordando os assuntos da proposta de trabalho desenvolvida: Semicondutores, Óxido de zinco (ZnO) e ZnO dopado com Mn como um semicondutor magnético diluído, Rota de síntese e Técnicas de caracterização.

2.1 Semicondutores

Os materiais semicondutores são altamente importantes para o desenvolvimento tecnológico devido a ser seu comportamento a base de diversos dispositivos eletrônicos, como por exemplo, os transistores.

Os semicondutores possuem sua banda de valência cheia e sua banda de condução completamente vazia, no zero absoluto, porém apresenta uma banda proibida ou intervalo de energia, o *gap*, entre a banda de valência e a banda de condução, com valores intermediários entre os condutores e isolantes. Temos para o silício um intervalo de energia de 1,14 eV e para o germânio 0,67 eV. Devido ao estreito valor da banda proibida, para temperaturas acima do zero absoluto, ocorrem excitações térmicas de elétrons da banda de valência para a banda de condução. Os elétrons da banda de valência termicamente excitados para banda de condução deixam um buraco na banda de valência, os quais funcionam como portadores de cargas positivas e que também contribuem para a condutividade do material (ver Figura 1). Assim, a condutividade de um semicondutor cresce rapidamente com a temperatura [16].

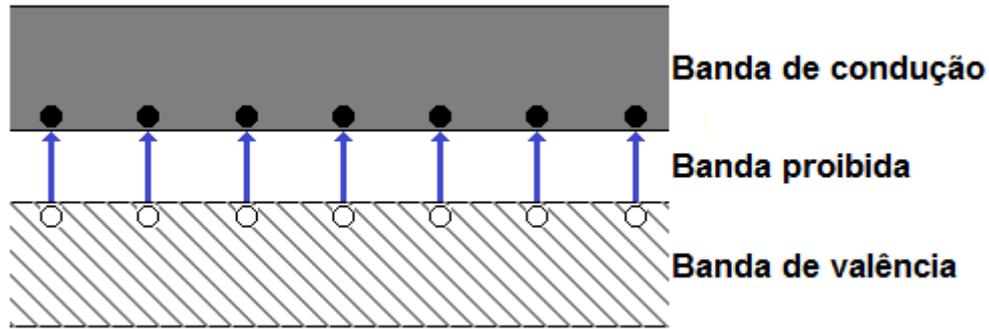


Figura 1 – Esquema de banda de um semicondutor. Devido ao pequeno valor da banda proibida, alguns elétrons são excitados termicamente para banda de condução deixando buracos na banda de valência.

Fonte: Do autor, adaptado da referência [16].

Os semicondutores com condutividade proveniente de excitações térmicas são tidos como semicondutores intrínsecos. No entanto, existe outras formas de aumentar a condutividade dos semicondutores, como por exemplo, por fotoexcitação ou por adição de impurezas aos semicondutores. Na fotoexcitação, a energia necessária para que um elétron seja excitado da banda de valência para banda de condução corresponde à energia de fótons na região do vermelho do infravermelho do espectro eletromagnético, a condutividade elétrica aumenta com a intensidade da luz e se reestabelece quando a fonte é desligada. Já a adição de impurezas aos semicondutores, dopagem, consiste em substituírem alguns átomos do semicondutor por átomos de outro elemento, com aproximadamente o mesmo tamanho, porém com valência diferente. Estes semicondutores dopados são tidos como semicondutores extrínsecos [16].

Temos dois tipos de semicondutores proveniente de dopagem com impurezas: os semicondutores tipo-*n* (negativo) e os semicondutores tipo-*p* (positivo). Os semicondutores tipo-*n* são dopados com impurezas de valência maior (impureza doadora) com relação a valência do átomo do material semicondutor. Assim, após a dopagem, em temperaturas baixas, os elétrons excedentes das ligações covalentes ocuparão alguns dos níveis discretos de energia, situado logo abaixo da banda de condução e poderão ser facilmente excitados termicamente para esta banda (ver Figura 2). Já os semicondutores do tipo-*p* são dopados com impurezas de valência menor (impureza aceitadora) com relação a valência do átomo do material semicondutor. Isto causa um déficit de elétrons por átomo na formação das ligações covalentes, resultando na formação de buracos, que pode se deslocar através do

cristal, comportando-se como uma carga positiva. Esta impureza introduz níveis discretos vazios logo acima do topo da banda de valência. Assim, elétrons de valência são então facilmente excitados para esses níveis aceitadores, deixando buracos na banda de valência [16].

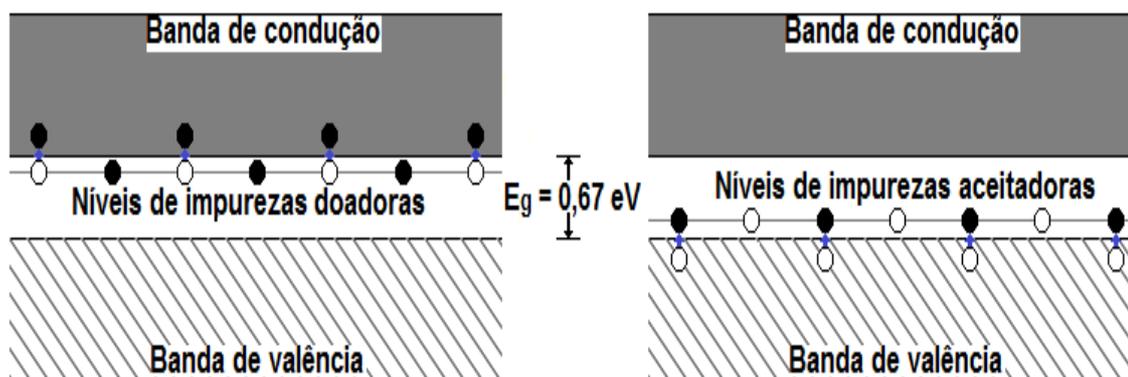


Figura 2 – Diagrama esquemático de níveis de energia de um cristal de germânio. À esquerda: contendo átomos de impurezas doadoras (As). Observa-se níveis discretos de energia logo abaixo da banda de condução. À direita: Contendo átomos de impurezas aceitadoras (Ga). Observa-se níveis discretos de energia logo acima da banda de valência.

Fonte: Do autor, adaptado da referência [16].

2.2 Óxido de Zinco

O óxido de zinco é um material extensamente usado na indústria, faz parte do dia-a-dia da vida das pessoas e vem sendo muito estudado desde 1935 [2]. É um elemento chave na fabricação de plásticos, cosméticos, fármacos, baterias, componentes elétricos, tecidos, tintas entre outros [17]. Com o desenvolvimento da engenharia de materiais e tecnologias para crescimento de monocristais, camadas epitaxiais e nanoestruturas de alta qualidade, o ZnO passou a atrair atenção para ser empregado em dispositivos eletrônicos, optoeletrônicos, semicondutores e spintrônicos [1]. Sensores de gás e biológicos, dispositivos piezoelétricos e ferromagnéticos, emissores e detectores de luz no azul e ultravioleta (laser de diodo no azul), camadas semicondutoras transparentes (células solares), revestimento para aplicações espaciais (proteção contra radiações), tintas e protetores solares com novas funcionalidades são alguns dos dispositivos e novas tecnologias que o ZnO oferece quando produzidos na forma de nanoestruturas, filmes finos e monocristais.

Muitas das quais já vêm sendo empregadas atualmente [1]. Dificuldades na fabricação de ZnO tipo-p tem impedido sua inserção em alguns dispositivos. Entretanto, muitos estudos vêm sendo feitos por pesquisadores ao redor do mundo com o objetivo de superar essa dificuldade [1, 18].

O largo valor de gap, 3,37 eV, e a sua forte energia de ligação do par elétron-buraco (Éxciton), ~ 60 meV, a 300 K são algumas das principais características do ZnO responsáveis pelas suas possibilidades em novas aplicações tecnológicas e industriais [1].

Mais recentemente, o ferromagnetismo observado em temperatura ambiente no ZnO dopado com metais de transição tem feito deste um dos materiais mais requisitados para aplicações na spintrônica. Tecnologia em que a carga e o *spin* do elétron se unem em um único dispositivo [1, 19 - 23].

O óxido de zinco pode cristalizar-se em três formas cristalinas: forma hexagonal (*wurtzita*, ver Figura 3), forma cúbica (“zinc blende”) e forma cúbica (“rocksalt”). A estrutura “wurtzita” é mais estável em condições ambiente, e, portanto, mais comum. A forma “zinc blende” pode ser estabilizada pelo crescimento de ZnO sobre substratos de rede cristalina cúbica. A fase “rocksalt” pode ser obtida em altas pressões, porém, muitos estudos mostram que durante o processo de descompressão a fase é revertida à fase “wurtzita”, portanto raramente é observada [1, 24 - 26].

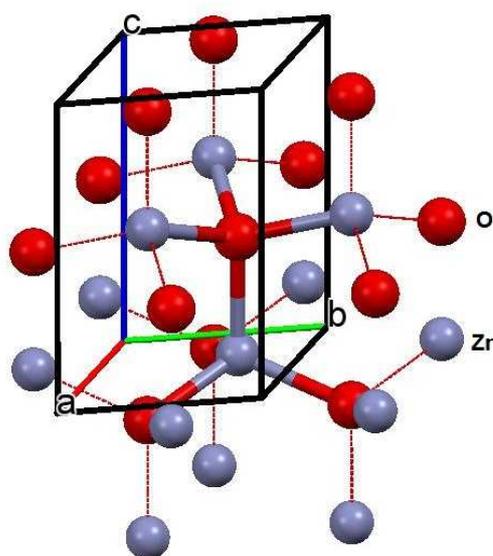


Figura 3 – Representação feita através do programa *Mercury 3.10* da estrutura cristalina *wurtzita* hexagonal do ZnO [27]: As esferas cinzas e vermelhas representam átomos de Zn e O, respectivamente.

Fonte: Do autor

A estrutura “wurtzita” tem cela unitária hexagonal com os parâmetros de rede, $a = b = 3,24986(1)$, $c = 5,20662(1)$, razão $c/a = 1,602106(8)$, grupo espacial $P6_3mc$ (186) [27]. Cada íon Zn^{2+} é rodeado por um tetraedro de íons de O^{2-} e vice-versa (ver Figura 3). Esta coordenação tetraédrica dá origem a uma polaridade ao longo do eixo hexagonal que é responsável por muitas das propriedades do ZnO, incluindo a sua piezeletricidade e polarização espontânea. Sendo também um fator importante no crescimento de cristais e filmes [1].

2.3 ZnO dopado com Mn como um semicondutor magnético diluído

No segmento de estudos de materiais semicondutores, muitas pesquisas têm explorado as possibilidades de induzir o ferromagnetismo nestes materiais pela dopagem de concentrações diluídas de impurezas magnéticas, resultando nos chamados Semicondutores Magnéticos diluídos, SMDs [28]. Assim, os semicondutores podem ser mais interessantes do que os ferromagnéticos metálicos, pela possibilidade em desenvolver SMDs que sejam transparentes, o que potencializa sua perspectiva de aplicação em dispositivos com propriedades magneto-ópticas.

No que diz respeito SMDs, a base de óxidos (OSMDs com o ânion O^{2-}), dentre eles o ZnO:Mn, tem se observado vários trabalhos relatando presença de propriedades ferromagnéticas robustas à temperatura ambiente [4 - 6, 29]. Dietl et al. previu comportamento ferromagnético a temperatura ambiente para o ZnO dopado com Mn no ano de 2000 [3]. Desde então, existem muitos estudos onde se investigam as propriedades magnéticas no ZnO dopado com diferentes MT, como o Co, Fe e Ni. [4 - 12]. Deste modo, a partir do início dos anos 2000, o ZnO passou a ser considerado um material promissor para aplicações na spintrônica. Deve-se destacar que, não só o ZnO:MT, mas também os semicondutores magnéticos das famílias III-V e II-VI, têm atraído muito a atenção para spintrônica. Inclusive outros óxidos semicondutores como o TiO_2 , Cu_2O e SnO_2 [30 - 33].

Em geral a incorporação de metais de transição $3d$ nos semicondutores causa uma interação magnética entre os elétrons $3d$ e cargas na banda de valência da matriz semicondutora. Os materiais que apresentam ferromagnetismo à temperatura

ambiente (Alta temperatura de Curie, T_c .) tem grande hibridização dos orbitais p e d e pequena interação spin-órbita [17]. O primeiro SMDs a base de óxido a ser estudado experimentalmente, foi o composto $Ti_{1-x}Co_xO_2$ na fase anatase [34]. Vários estudos sugerem a presença de fases secundárias ou de precipitados dos metais de transição (MT) como origem do ferromagnetismo observado [35]. Por outro lado, outros resultados parecem indicar um ferromagnetismo intrínseco devido à substituição do Ti pelo MT [36, 37]. Nesse sentido, uma gama variada de valores de temperatura de Curie (T_c) e magnetizações tem sido relatada, dependendo das condições de preparação, distribuição e concentração de MT. Nesse caso, apesar de existirem relatos da observação do comportamento ferromagnético em sistemas isolantes [38], há um consenso geral de que a observação do ferromagnetismo somente se dá em sistemas com caráter metálico, ou seja, na presença de relativamente altas densidades de portadores, obtidos a partir da dopagem com o MT^{2+} ou devido a defeitos estruturais [39, 40]. Existem ainda surpreendentes resultados experimentais em sistemas não dopados que indicam que a inclusão do MT não é condição necessária para a observação do comportamento ferromagnético. [41, 42]

Resultados distintos são frequentemente obtidos em sistemas similares [36, 37]. Embora, muitos estudos tenham sido realizados, a origem da resposta ferromagnética nesse tipo de material ainda permanece sem uma completa compreensão. Em resumo, podemos concluir que ainda existe uma grande controvérsia a respeito do mecanismo responsável pelo ferromagnetismo em sistemas óxidos, tanto do ponto de vista experimental quanto teórico. Também se sabe que as propriedades magnéticas dos materiais são fortemente afetadas por diversos parâmetros como a rota de síntese, concentração de dopantes, formação de estruturas na forma de filmes ou partículas [6, 30, 43].

Com relação a dopagem de Mn na matriz de ZnO, os primeiros resultados experimentais obtidos foram realizados por Sharma et al. [44]. Porém, um ano mais tarde estes resultados foram contestados por Kundaliya et al. [45], alegando que o ferromagnetismo em temperaturas ambiente era causado por vacâncias de oxigênio e por fases secundárias. No geral, temos o consenso de que os defeitos desempenham um papel importante na origem do comportamento ferromagnético [46, 47], o que poderia explicar a disparidade entre os relatórios experimentais e a alta sensibilidade atestada com as condições de preparo dos materiais dopados com MT.

O trabalho de Almeida et al. [8], realizou um estudo completo da microestrutura e análise magnética de amostras $Zn_{0,97}Mn_{0,03}O$ de pós policristalinos preparados pelo método de reação em estado sólido. Os resultados confirmaram a incorporação do Mn na matriz do ZnO. O ferromagnetismo, apresentado nestas amostras, foi relacionado com defeitos nos sítios e interstícios na matriz *wurtzita* do ZnO.

Trabalhos recentes com ZnO dopado com Cr e Mn [48, 49], nos quais as amostras foram obtidas via rotas químicas, sugerem correlação do *band gap* e da magnetização com o aumento da dopagem, entretanto, alguns resultados das caracterizações por difração de raios X e espectroscopia Raman aparentam apresentar incongruências. O que pode comprometer as conclusões dos autores.

Fica evidente que ainda existe espaço para se explorar rotas de preparação do ZnO:Mn, buscando uma melhor compreensão das características estruturais e propriedades física/química do material.

2.4 Método Pechini

O método *Pechini* baseia-se na habilidade de ácidos poli-carboxílicos, como o ácido cítrico (AC), em formar complexos metálicos (quelatos) estáveis e solúveis em água, partindo de sais solúveis dos metais de interesse [15]. O quelato formado pode ser imobilizado em uma sólida resina orgânica através da subsequente reação de poliesterificação com a adição de um poliálcool ao sistema, a exemplo do etilenoglicol (EG), com controle da temperatura da reação. Devido à alta viscosidade da resina e a forte coordenação associada com o complexo, os íons metálicos são “congelados” na rede polimérica e assim homogeneamente distribuídos. A resina sólida é então aquecida a elevadas temperaturas para remoção de resíduos orgânicos. Os metais precursores combinam-se quimicamente para formar o composto na estequiometria desejada durante a pirólise. A preparação adequada do precursor dará origem a um gel quimicamente (resina) homogêneo com respeito à distribuição dos cátions, o qual determinará a homogeneidade composicional [50 - 55].

A Figura 4 dá uma ilustração esquemática da formação do complexo metálico entre o ácido cítrico e o metal, M^{n+} e a reação de poliesterificação no processo do método Pechini.

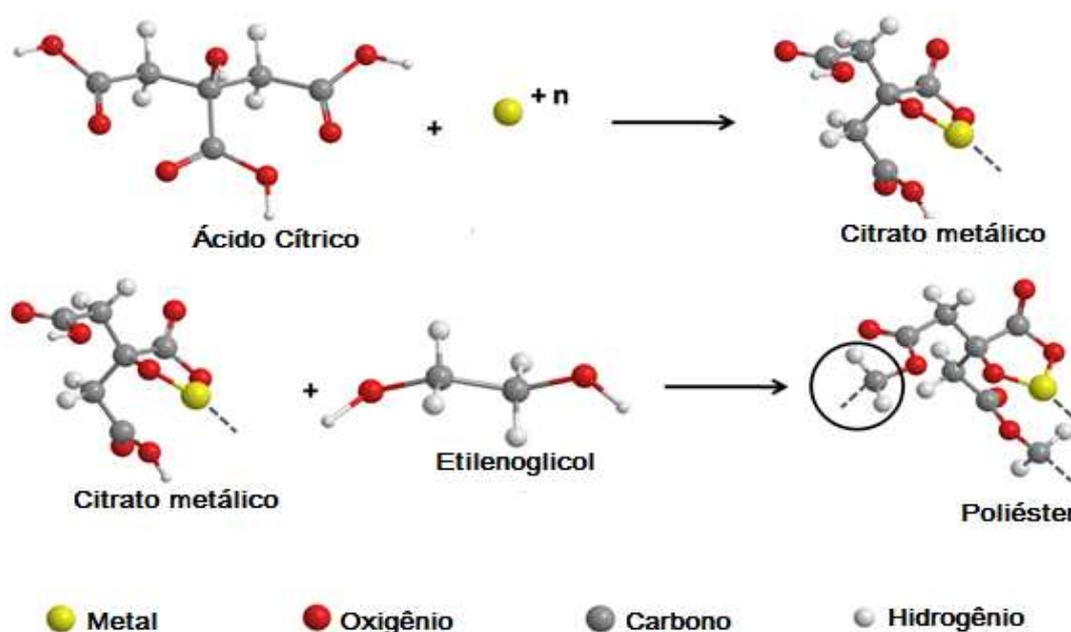


Figura 4 – Esquema das reações presentes no método Pechini. O termo $+n$ representa o estado de oxidação do metal.

Fonte: DE SOUZA et al. (2013, p. 13253) [30].

Após obter a resina, ela é então calcinada a temperaturas em torno de 300°C para eliminação de compostos orgânicos. Esse material obtido é denominado de *puff* carbonizado. Com esse *puff* são realizados diferentes tratamentos térmicos para obtenção de amostras com a fase desejada.

Maiores proporções de AC, em relação ao metal, possibilitam a formação de uma resina mais uniforme em termos da distribuição dos íons na cadeia polimérica. Em proporções menores de AC, em relação ao metal, pode promover uma distribuição não homogênea dos complexos formados, acarretando na diminuição das distâncias médias entre si, e deste modo, tornando as interações entre os íons mais fortes. Este fato possibilita formação de clusters de íons metálicos, levando a uma resina com estrutura não homogênea [56]. Um aspecto importante do método de síntese dos precursores poliméricos é que o metal complexado ao ácido cítrico pode ser imobilizado em uma rede rígida de poliéster, preservando a estequiometria inicial dos íons metálicos [57].

2.5 Técnicas de caracterização

Nesta seção, apresentaremos uma breve introdução a respeito das técnicas de caracterização utilizadas em nosso trabalho, características e fundamentos físicos.

2.5.1 Difração de Raios X (DRX)

O espalhamento de raios X por estruturas periódicas perfeitas pode ser visualizado de duas maneiras: pela formulação de Bragg e pela formulação de Von Laue. Apresentaremos aqui apenas a formulação de Bragg que ainda é muito utilizada pelos cristalógrafos para estudos de estruturas cristalinas. A formulação de Von Laue, que explora a rede recíproca e a prova de sua equivalência com o método de Bragg pode ser encontrada na referência [58]. Utilizaremos as referências [58 e 59] para descrever parte da teoria sobre Difração de Raios X pelo método de Bragg.

Os Raios X, radiações eletromagnéticas descobertas pelo físico alemão Wilhelm Conrad Rontgen, possuem comprimento de onda da ordem de magnitude dos espaçamentos atômicos nos sólidos, aproximadamente 1,0 angstrom. Um feixe de Raios X ao incidir sobre um material sólido sofre dispersão ou se espalha em todas as direções devido a interações com os elétrons associados a cada átomo ou íon. Vamos então analisar as condições necessárias para que ocorra a difração de raios X em um sólido cristalino.

Considere os dois planos paralelos de átomos A - A' e B - B', mostrado na Figura 5, que possuem os mesmos índices de Miller h, k e l, e possuem uma distância interplanar d_{hkl} . Quando um feixe de raios X paralelo, monocromático e coerente (em fase), com comprimento de onda λ é incidido sobre esses dois planos, com um determinado ângulo θ , dois raios nesse feixe são dispersos pelos átomos P e Q. Caso a diferença entre os comprimentos das trajetórias dos dois raios 1 - P - 1' e 2 - Q - 2', isto é, $\overline{SQ} + \overline{QT}$, seja um múltiplo inteiro, n, do comprimento de onda, ocorrerá uma interferência construtiva dos raios dispersos 1' e 2' para um ângulo θ em relação aos planos. Assim, temos:

$$n \lambda = \overline{SQ} + \overline{QT} \quad (1)$$

$$n \lambda = d_{hkl} \sin \theta + d_{hkl} \sin \theta \quad (2)$$

$$n \lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad (3)$$

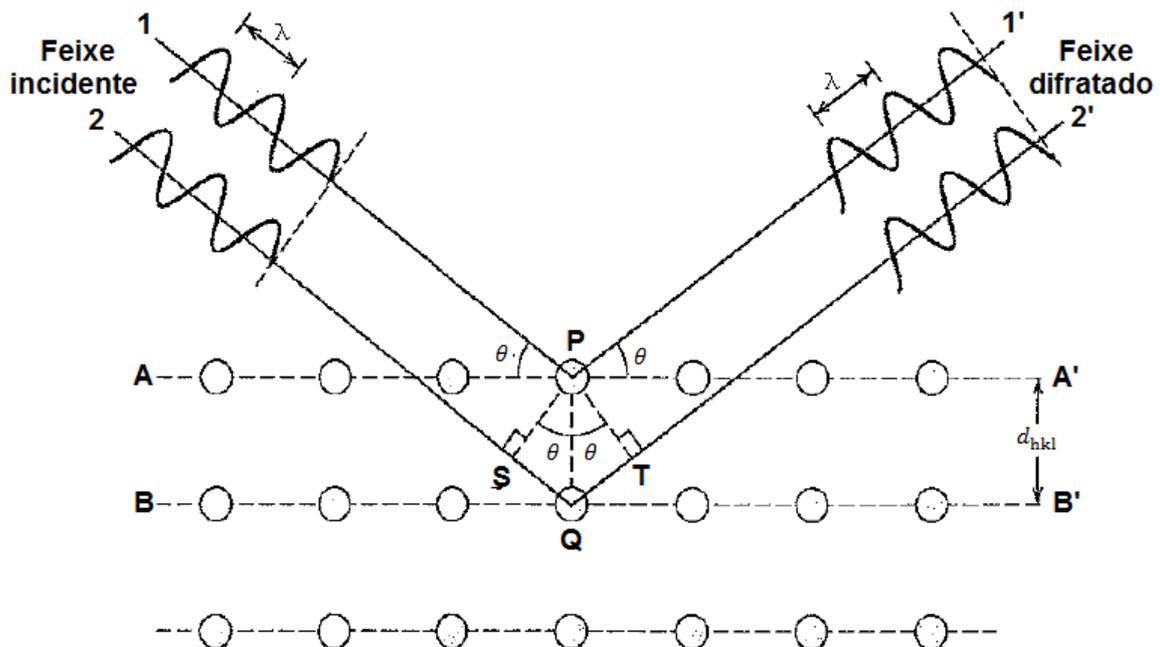


Figura 5 – Ilustração da difração de raios X por planos de átomos.
Fonte: Do autor, adaptado da referência [59].

A equação (3) é conhecida como lei de Bragg e o número n corresponde a ordem de reflexão e pode assumir qualquer valor inteiro (1, 2, 3, ...). Caso a lei de Bragg não seja satisfeita, irá produzir um feixe difratado com intensidade muito baixa devido a interferência não-construtiva das radiações espalhadas. Assim, temos uma expressão que relaciona o comprimento de onda do raios X e o espaçamento interatômico ao ângulo θ do feixe difratado. Ao utilizar um feixe de raios X contendo uma faixa de diferentes comprimentos de onda serão observadas diferentes reflexões [59].

Cada material irá apresentar picos de difração característico, permitindo sua identificação através de comparações das posições angulares e intensidades relativas dos picos de Bragg. A ICDD (International Center for Diffraction Data), com sede nos Estados Unidos, mantém um banco de dados contendo informações cristalográficas de mais de 70.000 compostos cristalinos. Deste modo, a difração de raios X é uma

importante ferramenta para a determinação da estrutura cristalina. O tamanho e a geometria da célula unitária podem ser resolvidos a partir das posições angulares dos picos de difração, já o arranjo dos átomos por célula unitária está associado com as intensidades relativas dos picos de difração [59].

2.5.2 Método Rietveld

O Método Rietveld [60] é um dos mais utilizados para refinar padrões de difração tanto de nêutrons quanto de raios X. Durante o refinamento por Rietveld os seguintes sistemas de equações são resolvidos por meio de minimização usando o método dos mínimos quadrados não lineares.

$$\begin{aligned}
 Y_1^{cal} &= K Y_1^{obs} \\
 Y_2^{cal} &= K Y_2^{obs} \\
 &\dots \\
 Y_n^{cal} &= K Y_n^{obs}
 \end{aligned}
 \tag{4}$$

Onde Y_i^{obs} é a intensidade observada e Y_i^{cal} é a intensidade calculada de um ponto i do padrão de difração de pó, n é o número de pontos e K é um fator de escala do padrão de difração que, geralmente, é definido como $K = 1$, porque a intensidade dispersa é medida em uma escala relativa e K é absorvido pelo fator de escala da fase. Deste modo, quanto melhor for a precisão das intensidades em cada ponto do padrão de difração, melhores resultados serão alcançados com a técnica [61].

No método Rietveld, a função minimizada, Φ , é dado por:

$$\Phi = \sum_{i=1}^n w_i (Y_i^{obs} - Y_i^{cal})^2
 \tag{5}$$

Onde, $w_i = (Y_i^{obs})^{-1}$, é o peso em cada ponto da intensidade do observado. Para os casos mais simples, ou seja, para pós cristalinos monofásicos e para duplos comprimentos de onda ($K_{\alpha_1} + K_{\alpha_2}$) a intensidade calculada Y_i^{cal} é dada por:

$$Y_i^{cal} = b_i + K \sum_{j=1}^m I_j \left[y_j(x_j) + \frac{y_j}{2}(x_j + \Delta x_j) \right] \quad (6)$$

Onde b_i corresponde à contribuições de fundo (*background*), K é o fator de escala da fase, m é o número de reflexões de Bragg que contribuem para a intensidade no ponto i , I_j é a intensidade integrada da reflexão de Bragg j , $y_j(x_j)$ é a função de forma do pico, Δx_j é a diferença na posição das componentes de K_{α_1} e K_{α_2} e $x_j = 2\theta_j^{calc} - 2\theta_i$.

Quando no padrão de difração de pó temos a contribuição de várias fases, Y_i^{cal} é calculada para duplos comprimentos de onda pela seguinte relação:

$$Y_i^{cal} = b_i + \sum_{l=1}^p K_l \sum_{j=1}^m I_{l,j} \left[y_{l,j}(x_{l,j}) + \frac{y_{l,j}}{2}(x_{l,j} + \Delta x_{l,j}) \right] \quad (7)$$

De acordo com a relação acima, cada nova fase acrescenta múltiplos picos de Bragg com um novo fator de escala, forma de picos e parâmetros estruturais na equação dos mínimos quadrados. Apesar de, matematicamente, serem facilmente contabilizados, a baixa resolução do difratograma pode prejudicar a qualidade e estabilidade do refinamento Rietveld para estas amostras múltiplas. Entretanto, utilizando um difratômetro com boa resolução, o refinamento Rietveld oferece uma boa oportunidade para uma análise quantitativa de uma mistura ou um material cristalino com múltiplas fases.

A essência do método Rietveld consiste em ajustar todo o padrão de difração de raios X por meio de vários parâmetros refináveis. Dentre estes parâmetros, temos: os parâmetros de rede (a , b , c , α , β , γ); as posições atômicas (x , y , z); taxa de

ocupação dos sítios atômicos; parâmetros térmicos; fator de escala; função *background*; funções de perfil do pico e orientação preferencial.

Para realizar o refinamento é necessário a utilização de um programa. Um dos mais utilizados atualmente é o software GSAS – *General Structure Analysis System program* [62] que utiliza a interface EXPEGUI [63]. O GSAS necessita de três arquivos contendo os dados de entrada: o primeiro arquivo (arquivo de extensão GSAS) contém os dados do padrão de difração observado; o segundo arquivo (arquivo de extensão CIF, *Crystallographic Information File*) contém informações iniciais para os parâmetros variáveis citados anteriormente; e o terceiro arquivo (arquivo de extensão rpm) contém um histograma com informações iniciais para parâmetros relacionados ao instrumento.

Alguns índices baseados na diferença entre Y_i^{obs} e Y_i^{cal} são utilizados para verificar a qualidade do refinamento. Dentre eles, temos o índice R_{wp} que é a raiz quadrada da quantidade minimizada e leva em consideração o peso w_i referente a intensidade em cada ponto e é dado por:

$$R_{wp}^2 = \frac{\sum_i w_i (Y_i^{obs} - Y_i^{cal})^2}{\sum_i w_i (Y_i^{obs})^2} \quad (8)$$

Também temos o índice R_p , um pouco mais simples que o R_{wp} por não levar em consideração o fator peso w_i e é expresso pela relação:

$$R_p = \frac{\sum_i |Y_i^{obs} - Y_i^{cal}|}{\sum_i Y_i^{obs}} \quad (9)$$

Outro índice considerado é o R_{exp} , dado pela seguinte relação:

$$R_{exp}^2 = \frac{N - P}{\sum_i w_i (Y_i^{obs})^2} \quad (10)$$

Onde N é o número de pontos observados e P é o número de parâmetros variáveis.

Também temos o resíduo de Bragg, índice R_B , que está baseado nas diferenças entre as intensidades integradas das reflexões de Bragg, e é dado por:

$$R_B = \frac{\sum_{j=1}^m |I_j^{obs} - I_j^{cal}|}{\sum_{j=1}^m I_j^{obs}} \quad (11)$$

A intensidade integrada observada pode ser obtida somando as intensidades (Y) de todos os pontos (i) medidos do intervalo da reflexão de Bragg (j) após a contribuição de fundo ter sido subtraída em todos os pontos.

$$I_{hkl} = \sum_{i=1}^j (Y_i^{obs} - b_i) \quad (12)$$

A intensidade integrada é uma função da estrutura atômica e de múltiplos fatores, como por exemplo dos parâmetros experimentais. A intensidade integrada calculada em difração de pó é expressa pelo seguinte produto:

$$I_{hkl} = K \times p_{hkl} \times L_\theta \times P_\theta \times A_\theta \times T_{hkl} \times E_{hkl} \times |F_{hkl}|^2 \quad (13)$$

Onde K é o fator de escala; p_{hkl} é o fator de multiplicidade, relacionados a presença de múltiplos pontos simétricos equivalentes na rede recíproca; L_θ é o multiplicador de Lorentz, definido pela geometria da difração; P_θ é o fator de polarização, ou seja, é um multiplicador que representa uma polarização parcial de ondas eletromagnéticas dispersas; A_θ é o multiplicador de absorção; T_{hkl} é o fator de orientação preferencial; E_{hkl} é o multiplicador de extinção, que explica os desvios do modelo de difração cinemática, em difração de pó, estes são bastante pequenos e são quase sempre negligenciado; F_{hkl} é o fator de estrutura que é definido pelos detalhes da estrutura cristalina do material: coordenadas e tipos de átomos, sua distribuição entre diferentes locais da rede e movimentos térmicos [61].

Dentre os índices R 's citados, os mais significativos são o R_{wp} já que seu numerador é o resíduo que é minimizado no processo dos mínimos quadrados e o R_B por causa de sua dependência com parâmetros estruturais e experimentais. Na

prática, um coeficiente R_{wp} e R_B com valores obtidos entre 2 e 10% indica um bom refinamento [64].

Podemos também comparar a qualidade dos refinamentos utilizando o valor de $(\chi)^2$ dado pela seguinte razão:

$$(\chi)^2 = \left(\frac{R_{wp}}{R_{exp}} \right)^2 \quad (14)$$

O valor de $(\chi)^2$ é conhecido como parâmetro de qualidade de ajuste (*goodness of fit*). Ao final do processo de refinamento, o valor de $(\chi)^2$ tende a se aproximar do valor um [65].

2.5.3 Espectroscopia de espalhamento RAMAN

Em 1928, Chandrasekhara Venkata Raman observou experimentalmente o efeito de espalhamento inelástico da luz através da matéria. Esse efeito ficou conhecido como efeito Raman. A espectroscopia Raman é capaz de dar informações sobre a estrutura e características químicas do material.

Diferentemente do efeito Rayleigh, espalhamento elástico onde a luz espalhada pela matéria apresenta a mesma frequência da luz incidente, o espalhamento Raman é um fenômeno de ressonância onde a molécula é levada a um estado excitado e, após um curto intervalo de tempo, reemite luz numa frequência diferente (ver Figura 6), caracterizando um espalhamento inelástico [66]. A diferença de energia entre a luz incidente e a luz espalhada está relacionada a energia de excitação de uma molécula para um modo vibracional mais elevado e independe da energia absoluta do fóton [67 - 68].

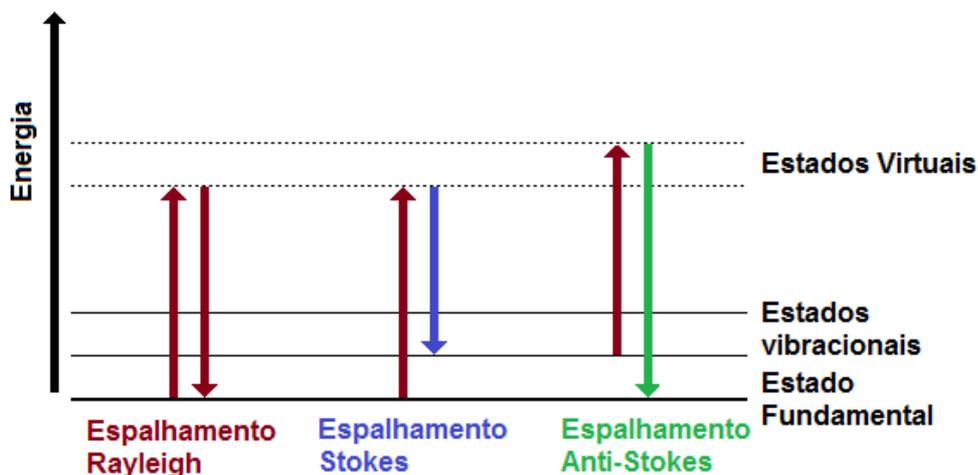


Figura 6 – Representação do processo de espalhamento da luz pela matéria. A esquerda, o espalhamento Rayleigh onde a luz espalhada possui a mesma energia da luz incidente. Ao centro, o Espalhamento Raman Stokes, processo em que a luz espalhada terá energia menor em relação a luz incidente. A direita, o Espalhamento Raman Anti-Stokes, neste processo a luz espalhada terá uma maior energia com relação a luz incidente.

Fonte: Do Autor

O espalhamento inelástico pode ser subdividido em dois tipos: Stokes e anti-Stokes. O efeito Stokes ocorre quando as moléculas recebem a energia no seu estado fundamental, deste modo, o fóton emitido terá energia menor que o fóton incidente. O efeito anti-stoke, a molécula já está em estado excitado e o fóton emitido terá energia maior que o fóton incidente. Apesar dos fótons incidentes providos pelo espalhamento anti-stoke serem mais energéticos com relação ao espalhamento Stokes temos que, em temperaturas ambientes ocorre uma maior contribuição do espalhamento Stokes, uma vez que, a maior parte das moléculas se encontram no estado de menor energia (estado fundamental) e os estados superiores se encontram menos populosos. Deste modo, utilizando o espalhamento Raman Stokes obtém-se uma maior intensidade da luz emitida sendo o mais utilizado na espectroscopia Raman [68].

A espectroscopia Raman possui uma dependência com a natureza das moléculas em análise e do seu estado de energia (estados vibracionais, rotacionais e eletrônico), permitindo assim, a identificação e caracterização do material de estudo.

2.5.4 Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier FTIR

Esta seção expõe parte da teoria descrita na referência [69]. Compostos orgânicos ou inorgânicos que tenham ligações covalentes, em sua maioria, absorvem radiações eletromagnéticas na região do infravermelho do espectro eletromagnético. Esta região envolve comprimentos de ondas que vão de aproximadamente 800nm a 1mm.

A energia transportada por uma onda eletromagnética pode ser calculada através da relação $E = h\nu$, onde h é a constante de Planck e ν é a frequência da onda. A frequência da onda (ν) está relacionada com o comprimento da onda (λ) pela relação $\nu = c/\lambda$, onde c é a velocidade da luz. A região do infravermelho com comprimento de onda entre 2,5 μm e 25 μm fornece energia compatível as energias vibracionais das moléculas e por isso é utilizada na espectroscopia de infravermelho. A Figura 7 ilustra a relação entre o Infravermelho vibracional com outras radiações do espectro eletromagnético.

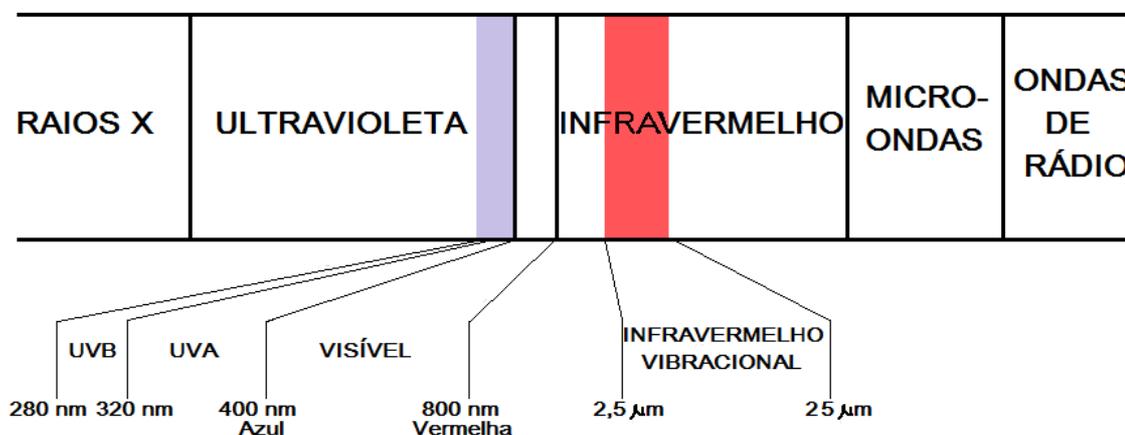


Figura 7 – Parte do espectro eletromagnético que mostra a relação entre o Infravermelho vibracional com outros tipos de radiação.

Fonte: Do Autor

Na espectroscopia de infravermelho é mais comum encontrar a radiação do infravermelho do espectro eletromagnético expressa em termos do número de onda, $\bar{\nu}$, em vez do comprimento de onda λ . Números de ondas são expressos em centímetros recíprocos (cm^{-1}) e podem ser calculados obtendo o recíproco do comprimento de onda expresso em centímetros.

$$\bar{\nu}(cm^{-1}) = \frac{1}{\lambda(cm)} \quad (15)$$

Com a adoção do número de onda como unidade, temos uma relação direta com a energia, ou seja, um número de onda maior corresponde a maior energia. Deste modo, a região do infravermelho vibracional para os comprimentos de onda de 2,5 a 25 μm correspondem aos valores de números de onda de 4000 a 400 cm^{-1} .

Com relação ao processo de absorção de energia no infravermelho, quando a radiação no infravermelho é absorvida pelas moléculas, estas são excitadas para um estado de maior energia. Este processo de absorção é quantizado, ou seja, serão absorvidas frequências de radiação no infravermelho que equivalem às frequências vibracionais naturais da molécula. A energia absorvida corresponde a alterações de energia da ordem de 8 a 40 kJ/mol , causando um aumento na amplitude dos movimentos vibracionais das ligações na molécula, os quais englobam frequências vibracionais de estiramento e dobramento das ligações na maioria das moléculas mais covalentes. Os tipos mais simples de movimentos vibracionais em uma molécula ativos no infravermelho estão ilustrados na Figura 8. Além desses, existem outros tipos mais complexos de estiramentos e dobramentos que também são ativos no infravermelho.

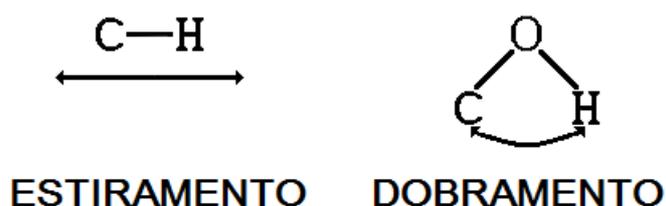


Figura 8 – Tipos de movimentos vibracionais mais simples em uma molécula ativos no infravermelho, estiramento e dobramento, que dão origem as absorções.

Fonte: Do Autor

Entretanto, mesmo que a frequência da radiação seja exatamente igual à do movimento vibracional, somente ligações que têm um momento de dipolo que muda em função do tempo são capazes de absorver radiação no infravermelho. Ligações simétricas, como as do H_2 ou Cl_2 , não absorvem radiação no infravermelho. As moléculas que absorvem a radiação no infravermelho possuem na ligação um dipolo elétrico que muda com a mesma frequência da radiação absorvida, e assim, pode

acoplar-se com o campo eletromagnético da radiação incidente, que varia de forma senoidal. Portanto, uma ligação simétrica que tenha grupos idênticos ou praticamente idênticos em cada ponta não absorverá no infravermelho, como por exemplo: os alcenos ($C = C$) e alcinos ($C \equiv C$) simétricos ou pseudossimétricos.

Como a frequência natural de vibração é diferente para cada tipo de ligação e sofre pequenas alterações quando estas ligações se encontram em ambientes diferentes, os padrões de absorções no infravermelho nunca serão exatamente idênticos para compostos diferentes, mesmo que possuam ligações idênticas. Assim, o espectro infravermelho serve com impressões digitais para as moléculas e ao compararmos dois espectros infravermelhos de substâncias idênticas, veremos que os picos de absorção coincidem pico a pico.

O espectro infravermelho também fornece informações estruturais de uma molécula, pois cada tipo de ligação é, em geral, encontrado apenas em certas regiões do infravermelho vibracional. Por exemplo, absorção na faixa de $3000 \pm 150\text{cm}^{-1}$ podem ser relacionadas a ligação de $C - H$ na molécula; absorção na faixa $1715 \pm 100\text{cm}^{-1}$ estão relacionadas a ligação $C = O$ (grupos carbonilas) na molécula. O mesmo se aplica a outras faixas e ligações.

Atualmente, para a obtenção dos espectros de infravermelho é mais utilizado o Espectrômetro de Transformada de Fourier. A Figura 9 mostra um diagrama esquemático deste espectrômetro. O equipamento utiliza um interferômetro para manipular a energia que passará pela amostra. A energia da fonte ao passar pelo interferômetro, por meio de um espelho posicionado em um ângulo de 45° em relação ao feixe da fonte, será dividida em dois feixes perpendiculares entre si: um segue na direção original e o outro é desviado por um ângulo de 90° . O feixe desviado em 90° vai para um espelho fixo e é refletido de volta para o divisor de feixes. O feixe que não sofreu desvio vai para um espelho móvel e também é refletido de volta para o divisor de feixes. O movimento do espelho móvel faz variar a trajetória do segundo feixe. Os dois feixes se recombinaem ao se encontrarem no divisor de feixes, mas as diferenças de caminhos dos dois feixes causam interferências tanto construtivas como destrutivas. O feixe contendo esses padrões de interferência dá origem ao interferograma, o qual contém toda a energia radiativa que veio da fonte, além de uma grande faixa de comprimento de onda.

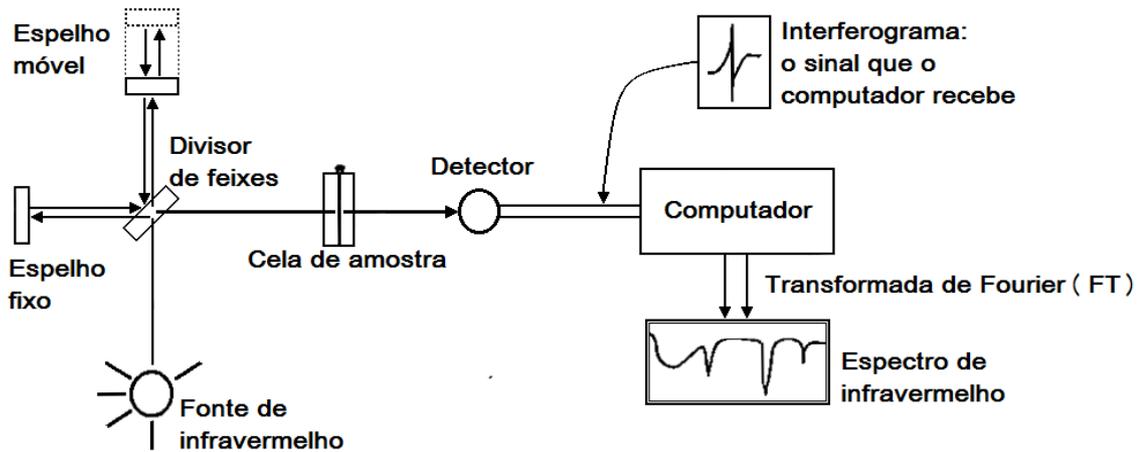


Figura 9 – Diagrama esquemático do espectrômetro de transformada de Fourier.
Fonte: Do autor, adaptado da referência [69].

O feixe gerado pela combinação dos dois feixes produzido no divisor de feixes atravessa a amostra e de forma simultânea serão absorvidos todos os comprimentos de onda (frequências) encontrados em seu espectro de infravermelho. O computador irá comparar o sinal do interferograma modificado (contendo informações sobre a quantidade de energia absorvida em cada comprimento de onda) com um interferograma produzido por um feixe de laser de referência para obter um padrão de comparação. O resultado é um interferograma, um gráfico de intensidade *versus* tempo (um espectro no domínio temporal) que não pode ser lido pelo homem. Por meio do processo matemático de transformada de Fourier realizado pelo computador é extraído as frequências individuais que foram absorvidas e então é gerado o espectro de infravermelho que conhecemos (gráfico da intensidade *versus* frequência ou intensidade *versus* número de onda). É comum representar graficamente a frequência (número de onda, cm^{-1}) *versus* transmitância percentual (T%), pois o computador obtém a razão entre as intensidades dos interferogramas do feixe da amostra (I_s) e do feixe referência (I_r) e multiplica por 100.

$$\text{Transmitância percentual} = \frac{I_s}{I_r} \times 100$$

Desse modo grande parte do espectro terá transmitância praticamente de 100% uma vez que as absorções ocorrem em apenas algumas regiões e essas regiões de absorção são representadas por um mínimo no gráfico comumente chamados de picos.

Com relação a preparação de amostras para espectroscopia no infravermelho, temos a questão do material utilizado na produção do recipiente de amostra ou cela. Vidros e plásticos absorvem muitas frequências do espectro infravermelho se tornando inviáveis. Utiliza-se, então, substâncias iônicas, como cloreto de sódio ou brometo de potássio. As placas de brometo de potássio são bastante úteis na faixa de 4000 a 400 cm^{-1} , enquanto que as placas de cloreto de sódio são utilizadas na faixa de 4000 a 650 cm^{-1} uma vez que começam a absorver em 650 cm^{-1} . As placas de cloreto de sódio são mais baratas que as de brometo de potássio e por isso são mais utilizadas na espectroscopia de infravermelho. No entanto, em alguns casos em que se deseja investigar a região abaixo de 650 cm^{-1} tem-se a necessidade de utilizar as placas de brometo de potássio.

2.5.5 Microscopia eletrônica

O microscópio eletrônico de varredura (MEV) é uma importante ferramenta para se observar e analisar as características das microestruturas de materiais sólidos.

A principal função de qualquer microscópio é possibilitar visualizar algo extremamente pequeno que a olho nu não seria possível. Com relação a resolução das imagens, os microscópios ópticos ficam em torno de 2.000 vezes, limitados pelos efeitos de difração devido ao comprimento de onda da radiação incidente. Uma maneira de se aumentar a resolução é utilizar uma radiação com comprimento de onda menor que a luz visível. O microscópio eletrônico de Transmissão (MET) e varredura (MEV) utiliza um feixe de elétrons rápidos ao invés de fótons, que, de acordo com a mecânica quântica, também possuem propriedades ondulatórias, com comprimento de onda bem menor que a luz visível. Assim, o microscópio eletrônico possui uma maior resolução, superior a 300.000 vezes. Tal resolução permite analisar a morfologia, tamanho e distribuição espacial de partículas em escalas nanométricas [70].

A maior parte dos microscópios eletrônicos utiliza como fonte de elétrons um filamento de tungstênio aquecido. O feixe de elétrons é acelerado devido à alta tensão

criada entre o filamento e o ânodo (1 a 50 kV). Este feixe é então focalizado sobre a amostra com o auxílio de algumas lentes eletromagnéticas com um *spot* menor que 4 nm. A interação do feixe com a amostra produz elétrons secundários, retroespalhados, raios X característicos, fótons e algumas outras radiações que serão coletados por detectores adequados e convertidos em um sinal de vídeo. Na Figura 10, temos o volume de interação dos sinais produzidos da interação do feixe de elétrons primários com a amostra.

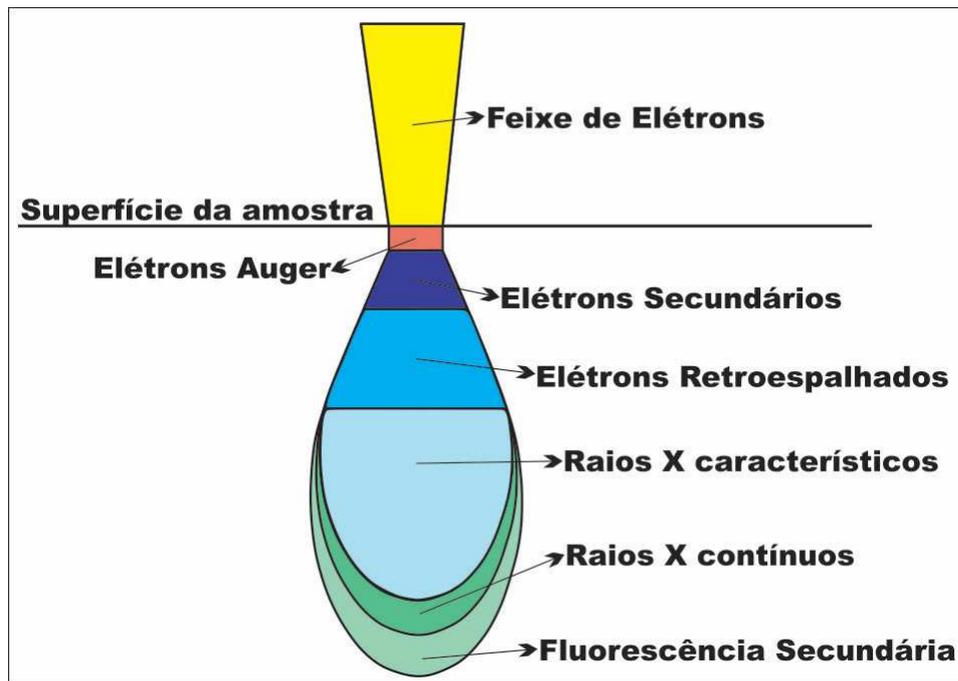


Figura 10 – Volume de interação dos sinais produzidos pela interação do feixe de elétrons com a amostra.

Fonte: Do Autor

Os elétrons secundários, gerados da interação dos elétrons do feixe com os átomos da amostra, têm um livre caminho médio de 2 a 20 nm, portanto, serão reemitidos somente aqueles gerados junto à superfície da amostra. Outro fator que pode afetar na coleta dos elétrons secundários é a topografia da superfície, uma vez que, os elétrons secundários são vulneráveis a absorção [70].

Os elétrons retroespalhados são aqueles que sofreram espalhamento elástico e possuem energia que varia entre 50 eV até o valor da energia do elétron primário. Os elétrons retroespalhados de mais alta energia são gerados em camadas mais superficiais da amostra e fornece pouca informação com relação a profundidade

contidas na imagem. A imagem formada pelos elétrons retroespalhados gerados mais para o interior da amostra e proveniente de uma região do volume de interação abrangendo um diâmetro maior que o diâmetro do feixe primário fornece diferentes informações em relação ao contraste que apresentam: a) imagem topográfica (contraste em função do relevo) e b) imagem de composição (contraste em função do número atômico dos elementos presentes na amostra) [70].

Outras interações também são obtidas da interação do feixe primário na amostra, como por exemplo: Elétrons transmitidos, Elétrons absorvidos e Elétrons Auger.

O funcionamento do microscópio eletrônico de varredura consiste em utilizar um feixe de elétrons bem estreito para explorar a superfície da amostra, ponto a ponto, através de linhas sucessivas. Os sinais (elétrons secundários e retroespalhados) são coletados por detectores e transmitido a uma tela catódica, a varredura está perfeitamente sincronizada com aquela do feixe incidente e, assim, obtém-se a imagem (contraste).

No microscópio eletrônico de Transmissão o feixe de elétron atravessa e interage com a amostra suficientemente fina (espalhamento de Rutherford). Desta interação, os elétrons transmitidos e difratados são coletados por um anteparo, onde a imagem é formada pelo impacto dos elétrons. Assim, teremos uma imagem em tons de claros e escuros sendo uma projeção bidimensional da amostra analisada.

Em ambas as técnicas de coletas dos dados (MET e MEV) é possível coletar raios X característicos produzidos pelas interações dos elétrons com o material e assim estudar a composição elementar através do mapeamento composicional e semi-quantitativo. Este estudo dos sinais de raios X emitidos pela amostra é realizado através da técnica de espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDS).

2.5.6 Espectroscopia de absorção de raios X

As primeiras experiências de espectroscopia de absorção de raios X (XAS) foram realizadas em 1920 por Fricke e Hertz, contudo na época não apresentaram uma descrição para o fenômeno que fosse satisfatória. A teoria que descreve este

fenômeno foi desenvolvida em 1930 por Krones, contudo só seria compreendida e aceita após a formulação de Sayers Stern e Lytle em 1970.

A utilização da técnica de XAS ficou limitada até meados dos anos 80 devido à baixa energia das fontes de radiação contínua. Esta dificuldade foi sanada após o surgimento dos laboratórios de luz síncrotron em todo o mundo, os anéis de armazenamento de elétrons de alta energia ($E > 1 \text{ GeV}$) tornaram-se fontes ideais para a espectroscopia de absorção de raios X fornecendo uma boa relação sinal/ruído para os espectros coletados. Atualmente, a técnica de XAS é bastante utilizada em diversas áreas químicas, principalmente na química do estado sólido, ciência dos materiais, catálise, química bio-inorgânica e em áreas que atuam com sistemas desordenados, como os vidros e líquidos [71].

Na espectroscopia de absorção de raios X um fóton ao incidir sobre a amostra é absorvido através do efeito fotoelétrico. Quando a energia do fóton é suficiente para excitar um elétron das camadas mais internas do material a um orbital desocupado, a taxa de absorção aumenta rapidamente o que resulta em um salto no espectro coletado, como mostra a Figura 11. Esse salto é denominado de borda de absorção e representa um limiar de energia em que o fóton passa a ser absorvido pelo átomo. O material pode apresentar diferentes bordas de absorção dependendo do nível inicial ao qual o elétron foi excitado. Para elétrons excitados dos níveis $n = 1, 2, 3$, teremos as bordas de absorção K, L, M respectivamente. Também devemos levar em consideração as degenerescências dos níveis, como por exemplo, para $n = 2$ temos os níveis $2s$ (borda L_1), $2p_{1/2}$ (borda L_2) e $2p_{3/2}$ (borda L_3).

Também teremos situação em que o fóton possui energia maior que a energia de ligação do elétron, nesse caso, o elétron excitado terá uma energia cinética não nula o qual o permite deslocar pelo material interagindo com os outros átomos vizinhos. Estas interações farão com que a função de onda do fotoelétron emitido sofra interferência dos outros átomos e das ondas retroespalhadas por eles. Estas interferências serão responsáveis pelas oscilações no coeficiente de absorção para fótons com energias logo acima da borda de absorção. Deste modo, as curvas do espectro de absorção dependem da vizinhança do átomo absorvedor o que nos trará informações estruturais sobre o arranjo atômico local.

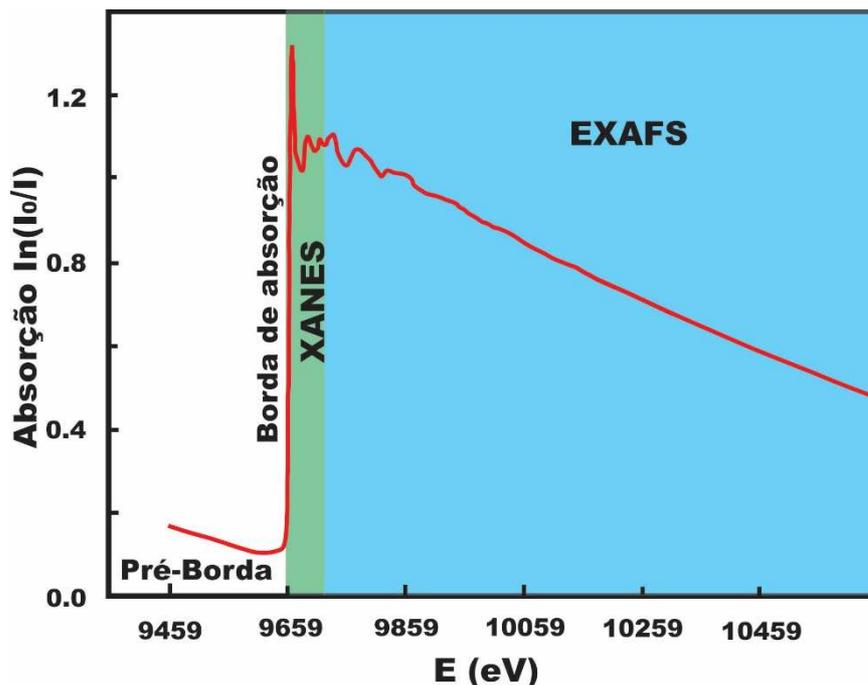


Figura 11 – Espectro de absorção para a borda-K do Zn. O espectro de absorção possui 3 regiões importantes: Pré-Borda, XANES e EXAFS.

Fonte: Do Autor

Como pode ser visto na Figura 11, o espectro de absorção se divide em três regiões: a pré-borda, XANES (*X-Ray Absorption Near Edge Structure*) e EXAFS (*Extended X-Ray Absorption Fine Structure*). A região de pré-borda localiza-se logo abaixo da borda de absorção e detecta transições eletrônicas entre os níveis mais internos do átomo absorvedor. Estas transições têm poucas probabilidades de ocorrer uma vez que, dependem de níveis internos desocupados ou parcialmente desocupados. Uma análise da pré-borda trará informações a respeito do estado de oxidação, sítio de simetria e da natureza da ligação. A região de XANES está compreendida entre a borda de absorção e 50 eV acima da borda de absorção e nos fornece informações a respeito do estado de oxidação e da estrutura cristalina do material. Por fim, a região de EXAFS, entre 50 e 1000eV acima da borda de absorção, corresponde ao espectro gerado devido ao espalhamento simples do fotoelétron por um átomo vizinho, o qual retorna ao átomo alvo. Uma análise de EXAFS permite obter informações com relação a distância e número de vizinhos ao redor do átomo absorvedor [71].

3 OBJETIVO

O objetivo central do trabalho foi sintetizar amostras do sistema ZnO dopado com átomos de Mn via Método de Pechini. Realizar caracterização estrutural das amostras, de forma a definir o limite de incorporação do Mn na matriz de ZnO e compreender as características estruturais da solução sólida. Variáveis do método de preparo foram exploradas com intuito de delimitar as condições favoráveis a obtenção das amostras em solução sólida. As técnicas de Difração de raios X de pó, Espectroscopia de espalhamento Raman, Microscopia eletrônica de Varredura, Espectroscopia de absorção de raios X, Espectroscopia infravermelho e análises térmicas foram empregadas no estudo.

4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Nesta seção, descreveremos as etapas das sínteses das amostras ($Zn_{(1-x)}Mn_xO$, com $x = 0,00; 0,01; 0,02; 0,03; 0,04; 0,05; 0,06; 0,07$ e $0,08$) e os procedimentos adotados para realização das medidas de Análises Térmicas, Difração de Raios X por Pó (DRXP), Espectroscopia de Espalhamento Raman, Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Absorção de Raios X.

4.1 Preparação das amostras

Os reagentes precursores utilizados no trabalho foram escolhidos considerando a facilidade para solubilizar e a disponibilidade de aquisição. Na Tabela 1 são listados os reagentes, fórmula química, a pureza, peso molecular, e a procedência.

Tabela 1 – Precursores utilizados nas sínteses via Pechini.

Reagente	Formula Química	Fonte	Peso Mol. (g/mol)	Pureza (%)
Nitrato de Zinco	$N_2O_6Zn_{.6}H_2O$	<i>Sigma Aldrich</i>	297,49	99,0
Nitrato de Manganês	$N_2O_6Mn_{.4-6}H_2O$	<i>Sigma Aldrich</i>	291,03	98,0
Ácido Cítrico	$C_6H_8O_7$	<i>Sigma Aldrich</i>	192,12	99,0
Etileno Glicol	$C_2H_6O_2$	<i>Sigma Aldrich</i>	62,07	99,8

Fonte: Do autor.

Para um melhor controle da estequiometria nominal das amostras a serem sintetizadas, fez-se a gravimetria dos nitratos dos metais usados (Zn e Mn). A análise gravimétrica é um método analítico quantitativo que permite separar, de uma amostra ou substância analisada, um elemento ou composto em sua forma mais pura possível. Deste modo, obtemos a massa do elemento ou composto separado, a qual é utilizada para determinar a quantidade do analito original [72].

Em nosso estudo, utilizamos a gravimetria por volatilização, que consistiu em dissolver uma quantidade do ácido cítrico e dos nitratos dos metais (Zn ou Mn) em água destilada sobre agitação a uma temperatura de 70°C por uma hora para obtenção do citrato metálico. Os reagentes foram pesados em uma balança analítica de quatro casas. As soluções dos citratos foram mantidas sob aquecimento moderado por duas horas para eliminação dos solventes. O citrato metálico foi então tratado em temperatura de 700°C para formação das fases desejadas (ZnO; Mn₂O₃) e eliminação dos compostos orgânicos.

O composto obtido foi caracterizado por difração de raios X, identificando as fases de ZnO e Mn₂O₃ para os citratos de zinco e manganês, respectivamente. O peso do composto pode ser calculado a partir da fórmula química do composto e das massas atômicas dos elementos que constituem o composto. Foram realizados três testes gravimétricos para cada citrato utilizado no trabalho. Os valores obtidos são apresentados nas Tabela 2 e Tabela 3. Desta forma, pode-se comparar a massa calculada (valores nominais) com a massa obtida no processo (valores experimentais) e proceder com as correções necessárias.

Tabela 2 – Dados gravimétricos coletados para o citrato de Zinco.

Citrato de Zinco	ZnO (massa calculada)	ZnO (massa obtida)
		0,3461 (10) g (26,474%)
1,3073 (10) g	0,3576 (10) g	0,3460 (10) g (26,467%)
(100 %)	(27,354%)	0,3470 (10) g (26,543%)

Fonte: Do autor.

Tabela 3 - Dados gravimétricos coletados para o citrato de Manganês.

Citrato de Manganês	Mn₂O₃ (massa calculada)	Mn₂O₃ (massa obtida)
		0,2408 (10) g (26,818%)
0,8979 (10) g	0,2435 (10) g	0,2401 (10) g (26,740%)
(100 %)	(27,119%)	0,2416 (10) g (26,907%)

Fonte: Do autor.

Após verificar e acertar a estequiometria dos metais nos reagentes precursores, iniciou-se a preparação das amostras seguindo os procedimentos convencionais do Método de Pechini. Entretanto, para obtenção das amostras com dopagem de Mn foi necessário realizar modificações no método.

A seguir, descrevemos os detalhes das sínteses das amostras do óxido de zinco puro e do óxido de zinco dopado com Mn.

4.1.1 Síntese do ZnO Puro

As quantidades estequiométricas do nitrato de zinco (corrigidas pela gravimetria) e ácido cítrico foram pesadas, de forma que respeitasse a relação de um mol do metal para três mols de ácido cítrico. A razão entre a quantidade em massa de ácido cítrico e etilenoglicol utilizada foi de 60:40, respectivamente. O ácido cítrico foi solubilizado na menor quantidade possível de água destilada, posteriormente, foi adicionado lentamente, sob agitação, o nitrato de zinco. Em seguida, ainda sob agitação, a temperatura foi elevada a aproximadamente 70°C ficando assim por 30 minutos, de forma a garantir uma completa solubilização do nitrato e a formação do complexo metálico de zinco. Então, o etilenoglicol foi adicionado na solução em agitação. Para aumentar a velocidade da reação de poliesterificação, elevou-se a temperatura para 110°C, permanecendo por mais 30 minutos. Em seguida, baixou-se a temperatura para 70°C permanecendo por aproximadamente 12 horas sem agitação, possibilitando a eliminação por evaporação dos solventes e formação de uma solução altamente viscosa e límpida contendo a rede polimérica oriunda da reação de poliesterificação (resina).

Todas as resinas obtidas foram tratadas no forno a uma temperatura de 300°C por 2 horas, com taxa de aquecimento de 2°C / min. Neste tratamento térmico obtém-se uma resina intermediária onde ocorre a eliminação de solventes e parte dos resíduos orgânicos. Esse material é denominado de *puff* carbonizado. Em seguida, os *puffs* obtidos foram desaglomerados em almofariz de ágata e foram submetidos a novos tratamentos térmicos com a finalidade de promover a remoção do excesso de orgânicos e a cristalização dos óxidos desejados. As condições dos tratamentos

térmicos foram: 500 e 1200°C por 4 horas em atmosfera com fluxo de argônio. O fluxograma da Figura 12 ilustra os procedimentos experimentais realizados na obtenção do ZnO descrito acima.



Figura 12 – Fluxograma dos procedimentos experimentais realizados para obtenção da amostra de ZnO.

Fonte: Do autor

4.1.2 Síntese das amostras de ZnO dopadas com Mn - $Zn_{(1-x)}Mn_xO$

Para as amostras dopadas com manganês, inicialmente, seguiu-se os mesmos procedimentos utilizados na produção da amostra pura de ZnO, agora adicionando também o nitrato de Manganês para formação do complexo metálico contendo os dois íons de interesse (Zn e Mn). Entretanto, após adicionar o etilenoglicol e elevar a temperatura para 110°C houve a formação de precipitados na amostra e isso ocorreu também para temperaturas inferiores, entre 95°C há 110°C. A Figura 13 mostra o fundo do béquer na preparação da amostra de $Zn_{0,97}Mn_{0,03}O$, após o processo de secagens, onde temos a presença de pontos brancos depositados no fundo do béquer oriundos de precipitação na resina. $Zn_{(1-x)}Mn_xO$.



Figura 13 – Imagens do fundo do béquer durante a preparação da amostra $Zn_{0,97}Mn_{0,03}O$ produzida pelo método Pechini. Os pontos brancos no fundo do béquer evidenciam a presença de precipitados na resina.

Fonte: Do autor

A formação de precipitados na solução pode prejudicar à distribuição homogênea dos íons metálicos na rede polimérica, uma vez que, o material precipitado pode capturar alguns íons metálicos durante a reação de precipitação. Em resumo, quando o átomo de Mn é adicionado nas soluções a resina polimérica não se forma como o desejado. Deste modo, houve a necessidade de alterarmos alguns parâmetros do método para resolver essa questão de formação de precipitados durante o preparo.

Foram realizados alguns testes como a alteração das razões de AC/MT, temperatura de poliesterificação e a ordem de incremento dos reagentes o que possibilitou criarmos uma rota baseada no método Pechini, contudo, com algumas alterações.

As alterações na rota Pechini recaíram principalmente no processo de esterificação. O processo de esterificação ocorre quando na solução contendo um ácido carboxílico é acrescentado um álcool, gerando um éster e água. O aumento da velocidade de reação no processo de esterificação pode ocorrer na presença de ácidos minerais como o ácido sulfúrico, HCl ou o ácido nítrico, HNO_3 , em quantidades catalíticas. O ácido mineral age como catalizador da reação facilitando a troca do grupo OH do ácido carboxílico pelo grupo OR relacionado ao álcool, esta reação é denominada de esterificação de Fischer [73 - 75]. O processo de esterificação é

reversível (processo de hidrólise) e pode ocorrer em qualquer direção dependendo das condições da reação. A formação do éster é favorecida pelo uso de um grande excesso de um dos reagentes ou pela remoção de um dos produtos à medida que se forma, em especial a água. Em contrapartida o processo de hidrólise é favorecido quando uma grande quantidade de água está presente na solução formando novamente o ácido carboxílico e o álcool [75]. Essa nova rota possibilitou a obtenções de resinas límpidas. A modificação no método de Pechini é apresentada no fluxograma da Figura 14.

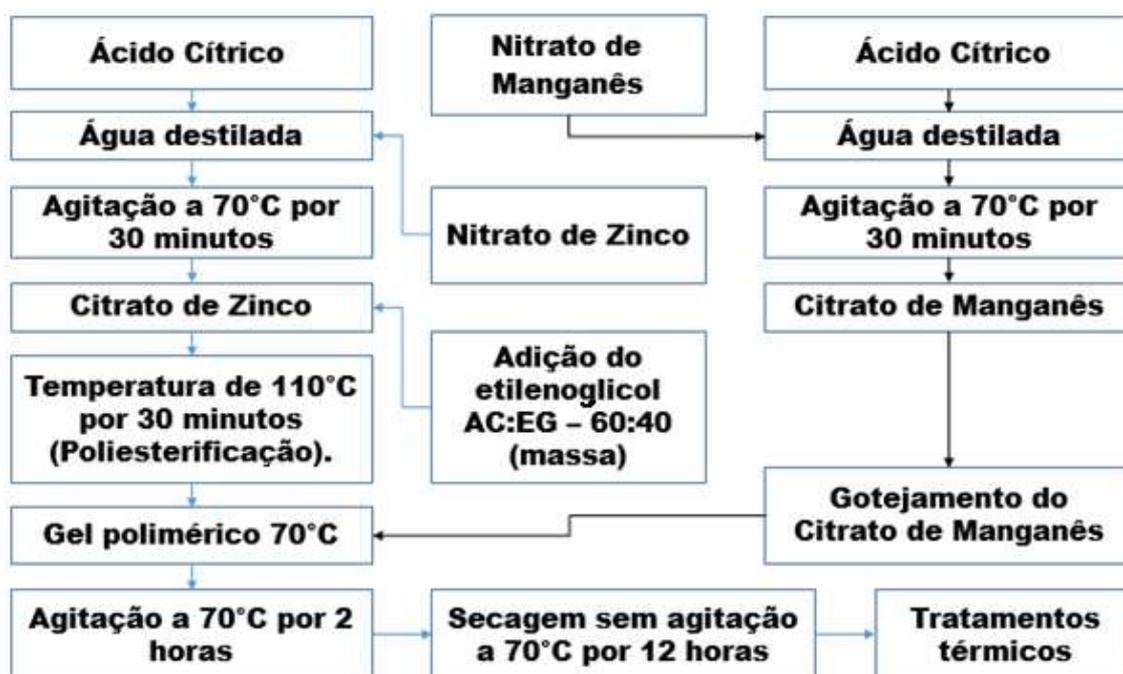


Figura 14 – Fluxograma dos procedimentos experimentais realizados para obtenção das amostras de $Zn_{(1-x)}Mn_xO$.

Fonte: Do autor

O método de Pechini modificado consiste na preparação dos complexos metálicos de Zinco e Manganês separadamente a uma temperatura de 70°C por 30 minutos. O complexo metálico de Zinco foi preparado usando a razão de um mol de Zinco para três mols de ácido cítrico e o complexo metálico de Manganês usando a relação de 1 mol de Manganês para 12 mols de ácido cítrico, isso se fez necessário para garantir a completa “quelagem” do Mn e uma maior distribuição do Mn no complexo metálico. Em seguida, medimos a massa de etilenoglicol na razão de AC:EG = 60:40 (A razão de AC:EG está contabilizando tanto a massa de AC utilizada

na obtenção do citrato de zinco quanto a massa de AC utilizada para obtenção do citrato de manganês) e a adicionamos no citrato de Zinco. Para aumentar a velocidade de reação do processo de poliesterificação, elevamos a temperatura para 110°C por 30 minutos. Ao final do processo de poliesterificação diminuimos à temperatura para 70°C, ainda em agitação, o citrato de Manganês foi adicionado gota a gota na solução, sempre controlando para que a temperatura permanecesse em 70°C. Os íons de Mn são ligados a rede polimérica devido a retomada do processo de esterificação provocado pela alteração das proporções de ácido cítrico e etilenoglicol (AC:EG), o qual ocorre durante o processo de adição do citrato de manganês (AC:MT = 12:1) na solução. Também temos uma contribuição para a retomada do processo de poliesterificação provida da eliminação, por evaporação, dos resíduos da reação (H₂O) [75]. Para permitir a estabilização das reações químicas e uma boa dispersão dos íons de Mn na rede polimérica a solução ficou sobre agitação por 2 horas em 70°C e por mais 12 horas sem agitação também em 70°C. Ao final do processo obtém-se a formação de uma solução altamente viscosa e límpida (resina). Figura 15.



Figura 15 – A imagem da esquerda mostra o fundo do béquer na preparação da amostra $Zn_{0,97}Mn_{0,03}O$ produzida pelo método Pechini sem modificação e a figura da direita mostra a imagem do fundo do béquer na preparação da amostra $Zn_{0,97}Mn_{0,03}O$ produzida pelo método Pechini modificado.

Fonte: Do autor

Todas as resinas dos óxidos de ZnO e $Zn_{(1-x)}Mn_xO$ foram tratadas no forno a uma temperatura de 300°C, por 2 horas, com taxa de aquecimento de 2°C / min (sem fluxo de gás). Neste tratamento ocorre a eliminação de solventes e parte dos resíduos

orgânicos gerando resinas intermediárias. Esse material é denominado de *puff* carbonizado. Os *puffs* obtidos foram submetidos a um processo de moagem em um almofariz de ágata e caracterizados com as técnicas de análises térmicas e difração de raios X.

Posteriormente, foi realizado um estudo em função da temperatura para dois diferentes procedimentos de tratamentos térmicos para a amostra de estequiometria $Zn_{0,97}Mn_{0,03}O$: um com o material na forma de pó e sem fluxo de gás (atmosfera ambiente do forno) e outro com o material na forma de pastilhas e com uso de fluxo do gás argônio. No primeiro procedimento, os *puffs* foram macerados e submetidos a tratamentos térmicos em diferentes temperaturas entre 500 a 1200°C por 4 horas, com taxa de aquecimento de 5°C / min, sem uso de fluxo de gás. No segundo procedimento, também com os *puffs* macerados, foram submetidos a um tratamento térmico em 500°C por 2 horas, com taxa de aquecimento de 5°C / min, com fluxo de argônio de 1,5L / min. Esse pré-tratamento é utilizado para que grande parte dos compostos orgânicos fossem eliminados por evaporação. Na sequência, o material foi novamente macerado e então prensados em uma morsa da CARVER (modelo:4350L) usando uma pressão de $1,7 \times 10^8$ Pa em uma pastilhas de 10mm de diâmetro com uma massa de 300mg. Estas pastilhas foram tratadas em um forno tubular com diferentes temperaturas entre 600 e 1200°C por 4 horas, com taxa de aquecimento de 5°C / min e uso de fluxo de argônio de 1,5L / min.

Após esse estudo inicial (estudo em função da temperatura para o *puff* da resina com composição nominal de 3% de Mn), definiu-se por preparar o conjunto de amostras com dopagens de 0 a 8% Mn (%mol) realizando o tratamento do *puff* em 500°C por 2 horas, com taxa de aquecimento de 5°C / min, com fluxo de argônio de 1,5L / min (eliminação dos compostos orgânicos). Os pós obtidos foram novamente macerados e posteriormente prensados em uma morsa CARVER, modelo 4350L, para obtenção de pastilhas do material. As pastilhas obtidas foram tratadas em forno tubular à uma temperatura de 1200°C por 4 horas, com taxa de aquecimento de 10°C / min e usando fluxo de argônio de 1,5L / min.

4.2 Caracterização das Amostras

Nesta seção, apresentaremos uma descrição das caracterizações realizadas nas resinas, puff e amostras preparadas no trabalho.

4.2.1 Análises Térmicas (TGA e DTA).

Termogramas de TGA e DTA foram coletados a partir dos *puffs* tratados a 300°C por duas horas. As medidas foram realizadas num equipamento da TA Instruments, modelo Q600, disponível no Laboratório Interdisciplinar de Química (LABIQ) da UNIFAL - MG. As varreduras foram obtidas na faixa de temperatura de 20 até 1100 °C a uma taxa de 10°C/min, em cadinhos de alumina (Al₂O₃), com massas amostrais em torno 10 mg e duas configurações de fluxo: ar sintético e fluxo de argônio (100 ml/min).

A técnica de TGA monitora a variação de massa de uma substância em função da temperatura e/ou do tempo. Enquanto, DTA consiste em registrar a diferença de temperatura entre a amostra e um material de referência em função da temperatura e, ou, do tempo. As técnicas de análise térmica permitem estudar as reações de decomposição das resinas e dos pós. As medições tiveram por objetivo estudar as reações de decomposição dos pós (*puffs*) durante os tratamentos térmicos.

4.2.2 Difração de raios X por pó

A difração de raios X (DRX) foi empregada para verificar as fases cristalinas, presença de fases secundárias e análise estrutural (Refinamento Ritveld) das amostras preparadas. As medidas de DRX foram realizadas em um Difratorômetro automático de pó da marca Rigaku modelo ULTIMA IV, geometria $\theta - 2\theta$ tubo de cobre selado a linha K α em 1,5406 Angstroms. Os dados de DRX foram coletados em temperatura ambiente, com varredura angular 2θ de 15 a 120°, passo de 0,015 e

tempo de 5,5 segundos em cada passo, corrente de 30 mA e tensão de 40 kV. Utilizamos como referência a base de dados de estrutura cristalinas do ICSD (Inorganic Crystal Structure Database) e ICDD (Copyright International Centre for Diffraction Data) para a identificação das fases cristalinas obtidas na síntese.

Os refinamentos Rietveld foram feitos utilizando o software GSAS – *General Structure Analysis System program* [62] e a interface EXPEGUI [63]. Os refinamentos de todas as amostras foram iniciados considerando a estrutura do ZnO *Wurtzita* publicada por Abrahams and Bernstein, grupo espacial *P63mc* [76]. Durante o refinamento os fatores de temperaturas foram mantidos isotrópicos, e o Background foi refinado usando a função 1 do software GSAS (2004). As constantes relacionadas ao instrumento como, comprimento de onda ($K\alpha_1 = 1.5406$ e $K\alpha_2 = 1.5444$) da radiação incidente, razão (0,5), Zero (0,0) e polarização (0,5) foram mantidas constantes para todas as amostras. Para ajuste do perfil dos picos foi utilizado a função pseudo-Voigt de Thompson e colaboradores [77]. As coletas para análises Rietveld foram realizadas no modo *step scan*, intervalo 2θ de 15° a 120° , passo de $0,015^\circ$ e tempo de contagens de 10 segundos por ponto.

4.2.3 Espectroscopia de espalhamento RAMAN

As medidas ópticas de espectroscopia de espalhamento RAMAN foram realizadas no Laboratório de Propriedades Óticas e Elétricas da UNIFAL-MG, utilizando como opções de excitação luminosa dois lasers em estado sólido da B&WTEK: um com comprimento de onda de 532 nm (potência de aproximadamente $5\ \mu\text{W}$) e outro com comprimento de onda de 785 nm (potência de aproximadamente $11\ \mu\text{W}$). As medidas de espalhamento Raman foram realizadas utilizando um espectrômetro Horiba iHR550, com um detector tipo dispositivo de carga acoplada (charge-coupled device - CCD). A configuração utilizada foi a de retro espalhamento em um microscópio BX41 da Olympus. A resolução espectral é de 1 cm^{-1} .

4.2.4 Espectroscopia de infravermelho de transformada de Fourier (FTIR)

As espectroscopias de infravermelho foram realizadas no Laboratório do Instituto de Química da UNIFAL-MG. Os espectros foram registrados à temperatura ambiente (25 °C) usando Nicolet iS50 FT-IR (Thermo Scientific) acoplado a GladiATR (Pike Technologies) com um diamante monolítico de reflexão única e dispositivo de alta pressão. Cada espectro apresentou uma média de 64 varreduras de 400 a 4000 cm^{-1} , com resolução de 0,4 cm^{-1} , e foi submetido a subtração de fundo. Após análise, todos os espectros de FTIR foram importados para o software Matlab e análises quimiométricas foram realizadas. As composições com 0, 4 e 8 % Mn (% mol) foram selecionadas para análises de espectroscopia de infravermelho de transformada de Fourier (FTIR). Os espectros foram coletados para os *puffs* obtidos em tratamento de 300°C, *puffs* tratados em temperatura de 500°C em fluxo de argônio e para as pastilhas obtidas após tratamento de 1200°C em fluxo de argônio.

4.2.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDS- Energy Dispersive System)

As medidas de microscopia eletrônica de varredura e EDS foram realizadas apenas para o conjunto final de amostras tratadas em 1200°C com fluxo de argônio.

As análises por microscopia eletrônica de varredura (MEV) permitiram o estudo da morfologia da microestrutura das amostras, tamanho dos grãos que formam as partículas. As análises por EDS foram empregadas para determinar a composição e distribuição dos elementos químicos nas amostras. Um microscópio eletrônico de varredura ZEISS, modelo SIGMA, equipado com canhão de elétrons por emissão de campo (MEV-FEG) e sistema de análise química qualitativa e quantitativa OXFORD para detecção de elementos entre Boro e Urânio. O equipamento encontra-se instalado no Laboratório de Microscopia Eletrônica e Análise – LMEA do Instituto de Física de São Carlos – USP - São Carlos, SP.

4.2.6 Espectroscopia de absorção de raios X

Utilizamos também a espectroscopia de absorção de raios X para verificar o estado de valência e o entorno do sítio de ocupação do Mn na matriz do ZnO. As medidas de XAS foram realizadas no Laboratório Nacional de luz Síncrotron (LNLS), linha D08B-XAS2. A energia do anel de 1,36 GeV e a corrente variando entre 120 e 200 mA. O laboratório é localizado na cidade de Campinas, SP. Espectros de XAS foram coletados nas bordas K dos átomos zinco e manganês para os sistemas $Zn_{1-x}Mn_xO$. Coletas realizadas em temperatura ambiente, utilizamos o modo de detecção por transmissão amostras com concentrações igual e superior a 4% de Mn e para a amostra de 2% utilizamos o modo de fluorescência. Para garantir reprodutibilidade dos espectros XANES/EXAFS, a energia do monocromador foi checada usando folhas metálicas do Zn e Mn durante as aquisições.

As análises dos dados de XANES/EXAFS foram realizadas por meio de programa do pacote IFEFFIT-Matt Newville (livre) de acordo com procedimentos recomendados pelo “*International Workshop on Standards and Criteria in XAFS*” [78].

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nesta seção apresentaremos os resultados e discussões dos procedimentos de preparo e análises das amostras com as diferentes técnicas utilizadas no trabalho.

5.1 Caracterização das resinas e *puffs*

As resinas obtidas neste trabalho apresentaram coloração límpida e altamente viscosas, sendo estas características provenientes do método químico utilizado (Pechini). Após tratamento térmico das resinas em 300°C, obtivemos os *puffs* das amostras. Uma das principais características almejadas neste primeiro tratamento é que o material ainda se encontre amorfo, ou seja, a energia térmica fornecida durante o tratamento da resina possa auxiliar na eliminação dos compostos orgânicos presentes, contudo, não seja capaz de iniciar o processo de cristalização de fase no material. Por meio da Difração de raios X, confirmamos as características de um material amorfo nos *puffs* obtidos. Os difratogramas dos *puffs* da amostra de ZnO pura e dopadas com 3 e 8% são mostrados na Figura 16.

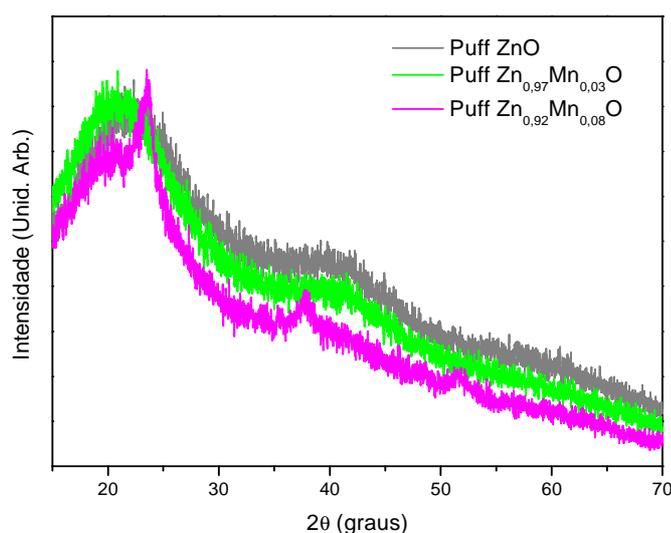


Figura 16 – Difratogramas de raios X dos *puffs* de ZnO puro e $Zn_{(1-x)}Mn_xO$ para $x = 0,03$ e $0,08$. Padrões de difração característicos de materiais amorfos.

Fonte: Do autor

A Figura 17 apresenta os termogramas TGA/DTA da amostra de $Zn_{0,97}Mn_{0,03}O$, obtido com uso de fluxo de ar sintético. Em verde temos a curva TGA, a qual mostra uma perda de 72% da massa no intervalo de temperatura entre 350 a 470°C. Para temperaturas acima de 470°C obtivemos um resíduo. Em vermelho temos o gráfico de DTA, que nos possibilita visualizar um pico exotérmico na região de 434°C que indicam a existência de processos de oxidação e cristalização [79]. Em geral, transições de fase, desidratações, reduções e certas reações de decomposição produzem efeitos endotérmicos, enquanto que cristalizações, oxidações, algumas reações de decomposição produzem efeitos exotérmicos [79].

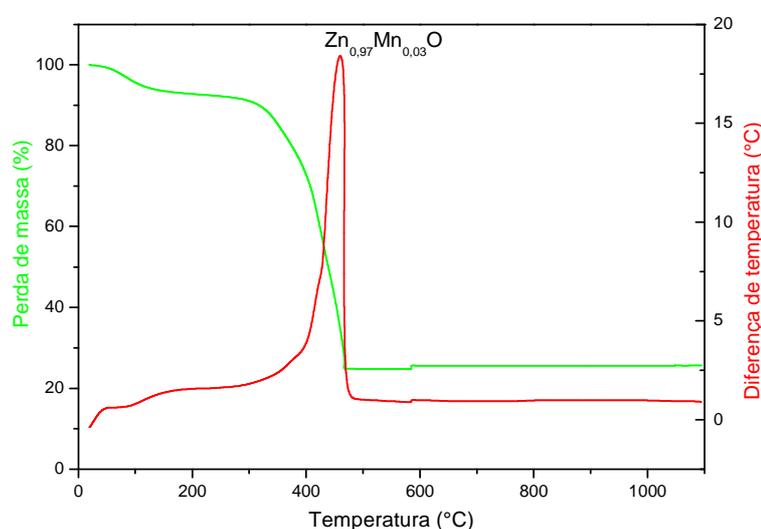


Figura 17 – Análise térmica (TG/DTA) da amostra de $Zn_{0,97}Mn_{0,03}O$ com atmosfera de ar sintético.
Fonte: Do autor

As medidas de TG/DTA em atmosfera com fluxo de argônio são mostradas na Figura 18. Em verde temos a curva de TGA, a qual apresenta uma perda de massa de 40 e 35% nos intervalos de temperatura entre 350 a 470°C e 870 a 1000°C, respectivamente. Em vermelho temos o gráfico de DTA, o qual apresentou diferenças significativas em relação aos dados coletados com fluxo de ar sintético. Indicando que os processos térmicos como oxidação, cristalização e queima dos compostos orgânicos, são influenciados pela atmosfera. Para a atmosfera de argônio esses processos ocorrem de forma mais gradual em relação à atmosfera de ar sintético (ver Figura 19). Uma forte evidência da influência da atmosfera pode ser vista no comportamento do pico exotérmico na região de 434°C, que se observa para atmosfera de oxigênio, e, não é observado quando a varredura é feita em argônio.

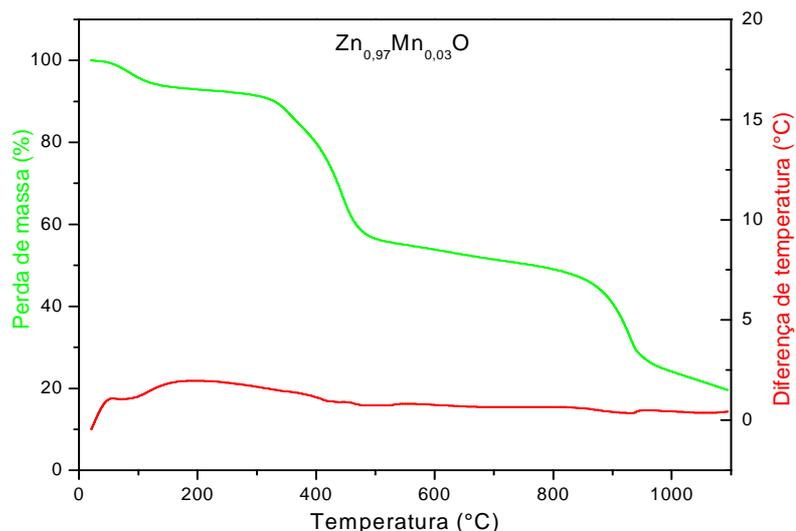


Figura 18 – Análise térmica (TG/DTA) da amostra de $Zn_{0,97}Mn_{0,03}O$ com atmosfera de argônio.
Fonte: Do autor

Na Figura 19 é realizada uma comparação das análises diferenciais termogravimétricas coletadas em ar sintético e em argônio. Fica evidente na Figura 19 a ausência do pico exotérmico em 434°C para a atmosfera de argônio. As diferenças encontradas nas regiões de temperatura entre 500 a 1100°C poderão ser melhor compreendidas com o estudo do tratamento térmico realizado em função da temperatura / atmosfera, o qual será apresentado nas seções seguintes.

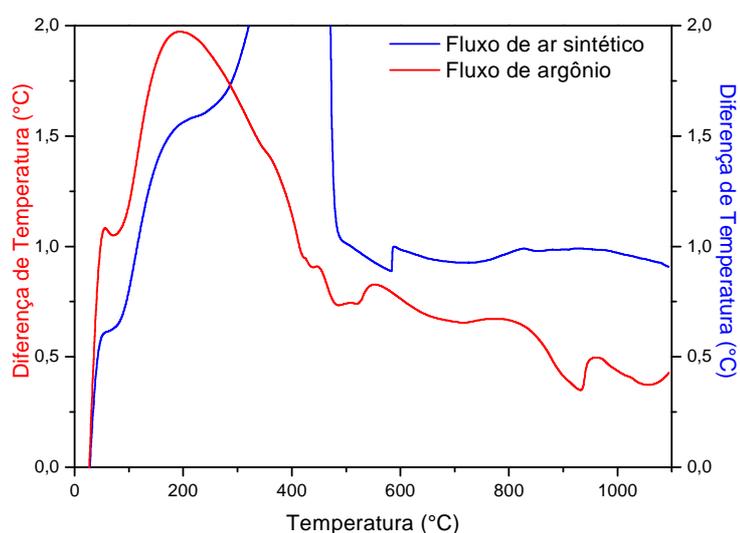


Figura 19 – Análises térmicas (DTA) das amostras de $Zn_{0,97}Mn_{0,03}O$: em azul uso do fluxo de ar sintético e em vermelho uso do fluxo argônio.
Fonte: Do autor

As análises térmicas para as amostras puras de ZnO, também, apresentaram um comportamento similar com as análises térmicas feitas com as amostras de $Zn_{0,97}Mn_{0,03}O$. Esse comportamento mostra que a atmosfera é um fator importante durante o tratamento térmico.

5.2 Estudo do $Zn_{0,97}Mn_{0,03}O$ em função da temperatura /atmosfera

Adotamos a concentração de 3% de Mn na matriz do ZnO para a realização de um estudo em função da temperatura e da atmosfera durante o tratamento térmico da amostra $Zn_{0,97}Mn_{0,03}O$. As temperaturas foram variadas em 100°C entre 500 a 1200°C para as atmosferas de ar e atmosfera de argônio. Os resultados destes estudos são mostrados nas seções seguintes.

5.2.1 Tratamento térmico em ar (O_2) - $Zn_{0,97}Mn_{0,03}O$

Para o conjunto de amostras que foram tratadas em atmosfera ambiente, ou seja, atmosfera com O_2 , somente aquela tratada em 1200°C formou uma amostra livre de fases secundárias. Os resultados das medidas de DRX em função da temperatura são mostrados na Figura 20. Podemos observar nos difratogramas que, para todas as amostras, os picos de Bragg da estrutura *wurtzita* do ZnO são indexados (ficha cristalográfica da ICDD - PDF2 - 00-036-1451), mas somente o padrão de difração da amostra tratada em 1200°C não contém reflexões de Bragg de fases secundárias. As fases secundárias identificadas foram os óxidos de MnO_2 , $ZnMnO_3$ Hexagonal e $ZnMnO_3$ Cúbica (ver Figura 20 e 21).

Um aumento da cristalinidade das amostras foi observado nos difratogramas à medida que a temperatura de tratamento térmico é elevada. Como pode ser visto

na Figura 20, os picos ficam bem definidos para temperaturas superiores a 700°C (maior grau de cristalinidade).

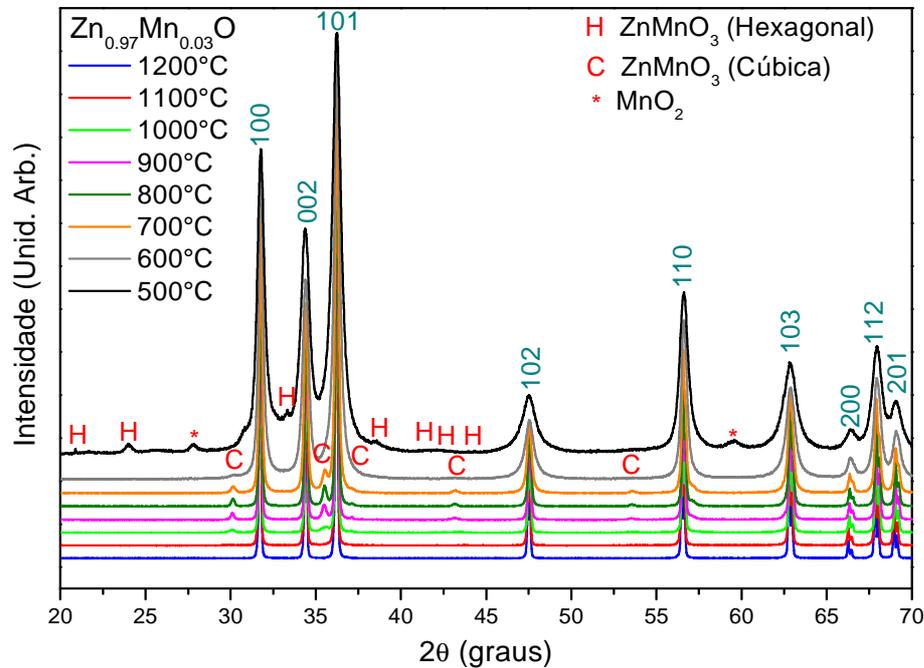


Figura 20 – Difratogramas de raios X dos pós de Zn_{0,97}Mn_{0,03}O tratadas entre 500 a 1200°C em ar. Os índices de Miller dos picos de difração da fase *wurtzita* do ZnO estão identificados nos difratogramas (ICDD - 00-036-1451). Destaque em H, C e *, para picos correspondentes ao ZnMnO₃ Hexagonal (ICDD-00-028-1468), ZnMnO₃ cúbica (ICDD-00-019-1461) e MnO₂ (ICDD-00-072-1984), respectivamente.

Fonte: Do autor

A amostra tratada em temperatura de 500°C cristalizou-se com três fases: a primeira fase e com maior quantidade é o ZnO com sua estrutura Hexagonal (ICDD-00-036-1451), a segunda fase é uma combinação entre os dois metais (Zn e Mn) formando a estrutura hexagonal do ZnMnO₃ (ICDD-00-028-1468 - as reflexões dessa fase estão indicadas com a letra "H", na cor vermelha, ver Figura 20) e a terceira fase correspondente ao MnO₂ (ICDD-00-072-1984 - reflexão indicada pelo "*", em vermelho no difratograma 500°C).

Para as amostras tratadas com temperaturas igual ou superior a 600°C, constatou-se a presença de duas fases: novamente, a primeira fase e com maior contribuição sendo o ZnO e a segunda fase correspondendo ao ZnMnO₃ cúbico (ICDD-00-019-1461). As reflexões de Bragg em torno de 30, 35,5 e 37° mostradas na ampliação da Figura 21 atestam a presença do ZnMnO₃ cúbico. Na amostra de 600°C as reflexões são pouco evidentes. Já para as temperaturas de 700, 800 e 900°C os

picos são bem evidentes e definidos (ver Figura 21). Com o aumento da temperatura para 1000°C as reflexões começam a apresentar uma diminuição de intensidade, vindo a desaparecer por completo em 1200°C. Comportamento que pode ser claramente observado na Figura 21 ao acompanhar as reflexões supracitadas nos difratogramas de difração de raios X. Um indicativo de que à medida que aumentamos a temperatura os íons de Mn são difundidos na matriz do ZnO.

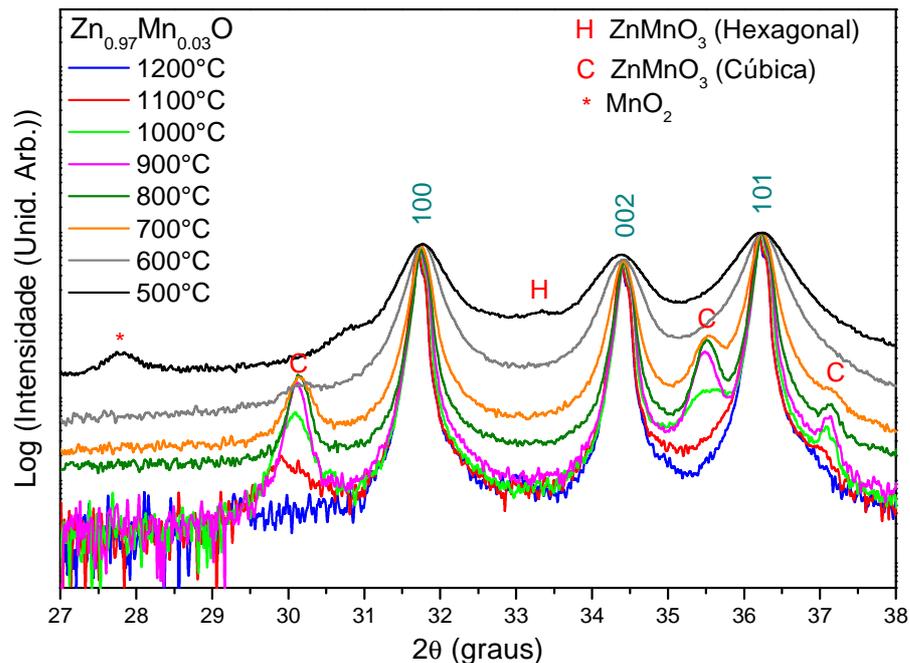


Figura 21 – Ampliação dos difratogramas de raios X dos pós de Zn_{0.97}Mn_{0.03}O tratados em temperaturas entre 500 a 1200°C em ar (Intensidade em escala logarítmica). São apresentados os planos cristalinos referente aos picos de difração da fase *wurtzita* do ZnO através dos índices de Miller (*ICDD* - 00-036-1451). Destaque em **H**, **C** e *****, para picos correspondentes ao ZnMnO₃ Hexagonal, ZnMnO₃ cúbica e MnO₂, respectivamente.

Fonte: Do autor

Os espectros Raman coletados, para nossas amostras, possuem modos vibracionais característicos da estrutura hexagonal *wurtzita* do óxido de Zinco [80, 81]. As posições no espectro dos modos vibracionais ($E_2(L)$, $E_2(H) - E_2(L)$, $A_1(TO)$, $E_2(H)$ e $E_1(LO)$) são mostrados nas Figura 22 e 23. Os espectros Raman da Figura 22 foram obtidos usando como fonte luminosa de excitação um laser com comprimento de onda de 532 nm. Os espectros Raman mostrados na Figura 23 foram obtidos usando como fonte luminosa de excitação um laser com comprimento de onda de 785 nm. As intensidades dos modos vibracionais foram normalizadas pelo modo $E_2(L)$.

Na região entre 500 a 600 cm^{-1} , temos o surgimento de uma banda relacionada a defeitos estruturais que é constituída por dois modos vibracionais: $E_1(\text{LO})$ e MA (modo adicional). O modo $E_1(\text{LO})$ é característico da estrutura *wurtzita* do ZnO, porém é pouco ativo. O modo adicional (MA) não pertence ao espectro Raman do ZnO e ele é relacionado a defeitos estruturais causados pela incorporação do Mn na matriz do Óxido de Zinco [8]. Esta banda tem sua intensidade aumentada a medida que a temperatura de tratamento térmico é elevada.

No espectro Raman das amostras obtidas em temperaturas $\leq 600^\circ\text{C}$, temos uma banda bastante larga entre 600 e 750 cm^{-1} que pode estar relacionada a modos vibracionais referentes a fases secundárias constituídas de Mn [82]. O alargamento da banda nessa região pode ser explicado pela possível formação de uma fase não estequiométrica de Zn – Mn ($\text{Zn}_x\text{Mn}_{3-x}\text{O}_4$) para temperatura abaixo de 600°C , fase está discutida na referência [83]. Já para as amostras tratadas em temperaturas entre 700 e 1100°C temos espectros com estruturas diferentes para região. Nessas amostras, o espectro Raman apresenta um modo vibracional entre 650 e 700 cm^{-1} que segundo a literatura está relacionado a fases secundárias do MnO_2 , spinel ZnMn_2O_4 e ZnMnO_3 [83, 84]. Como identificado nos padrões de difração de raios X, a fase secundária presente em nossas amostras tratadas com temperaturas acima de 700°C corresponde ao óxido ZnMnO_3 .

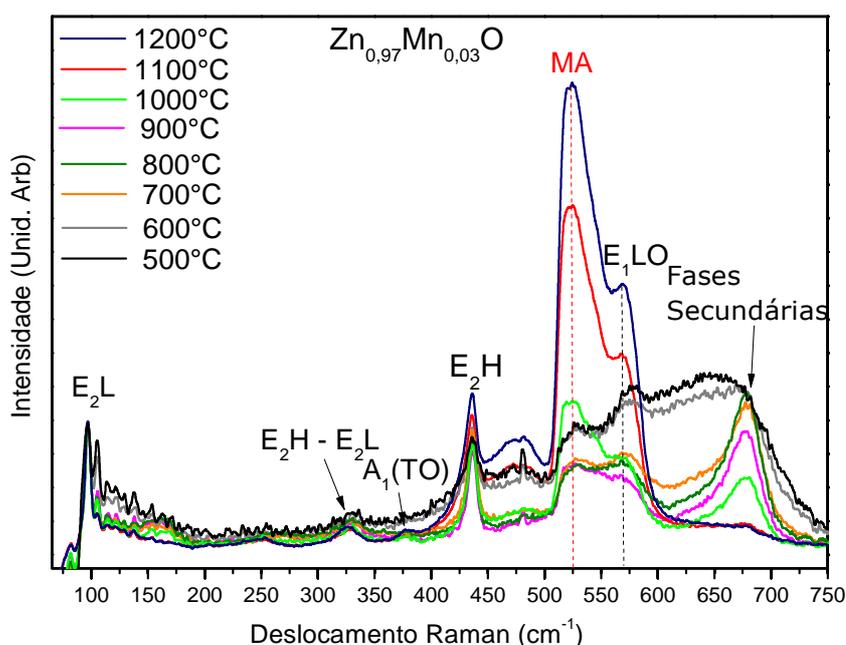


Figura 22 – Espectros Raman dos pós de $\text{Zn}_{0,97}\text{Mn}_{0,03}\text{O}$ tratados em temperaturas entre 500 a 1200°C , sem uso de gás. Como fonte luminosa uso do Laser de 532 nm.

Fonte: Do autor

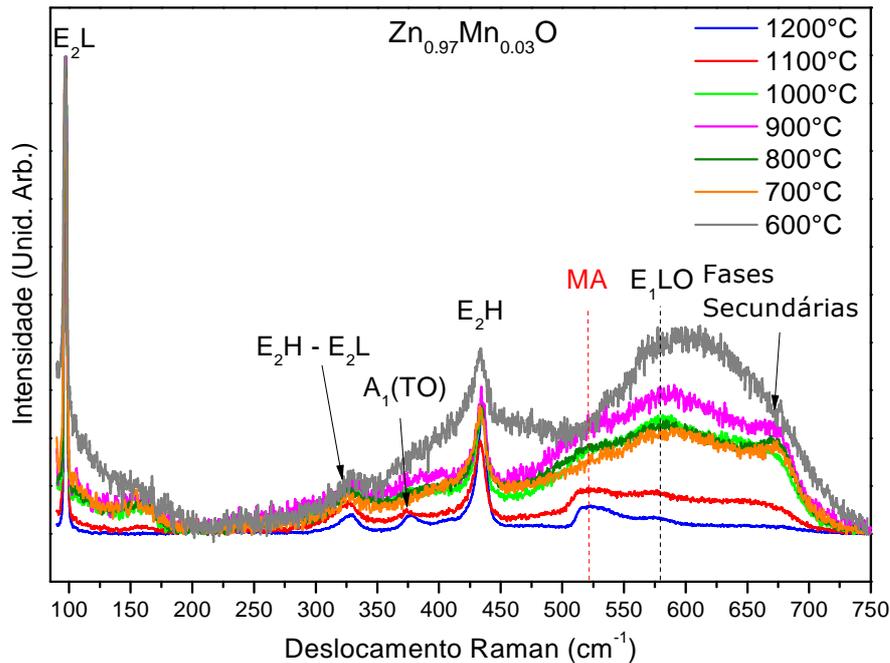


Figura 23 – Espectros Raman dos pós de $Zn_{0.97}Mn_{0.03}O$ tratados em temperaturas entre 600 a 1200°C, sem uso de gás. Como fonte luminosa uso do Laser de 785 nm.
Fonte: Do autor

Combinando os resultados de DRX e Raman podemos concluir que o Mn é incorporado na matriz de ZnO somente quando o *puff* é tratado em 1200°C, quando a atmosfera de tratamento é a atmosfera ambiente do forno (presença de O_2).

5.2.2 Tratamento térmico em atmosfera de argônio - $Zn_{0.97}Mn_{0.03}O$

O tratamento térmico em atmosfera de argônio com o *puff* na forma de pó não se mostrou um procedimento viável. O padrão de difração de raios X, mostrado na Figura 24, do *puff* com 3% de Mn tratado em argônio a 1200°C por duas horas, indicou a formação de um material com baixa cristalinidade. Algumas reflexões observadas no difratograma foram atribuídas à fase do Mn_3O_4 , ICDD-00-080-0382 (ver Figura 24). A fase da matriz ZnO não foi observada no difratograma. Importante ressaltar que o material obtido ao final do tratamento apresentou aspecto muito diferente do esperado (observação visual). A Figura 25 mostra imagens do *puff* nas diferentes etapas do tratamento térmico em atmosfera de argônio na forma de pó.

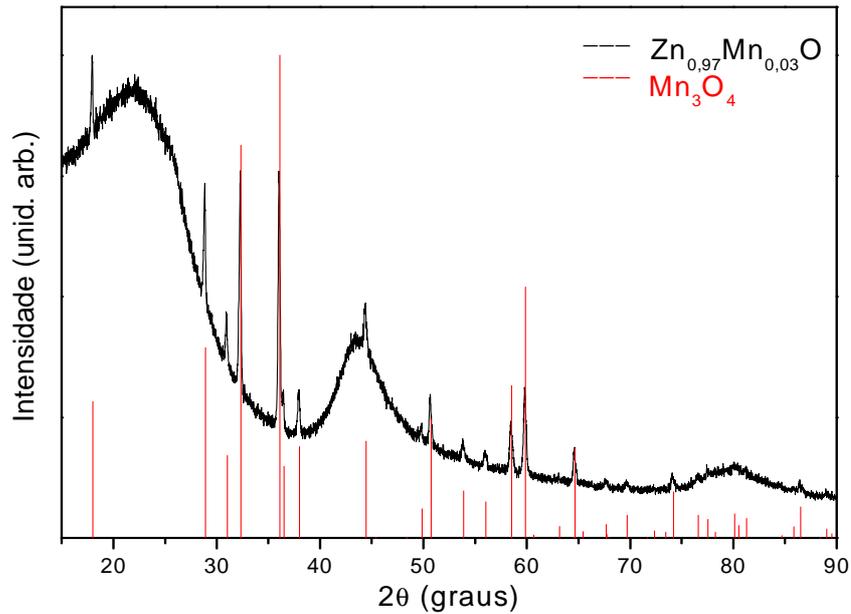


Figura 24 – Difratoogramas de raios X do *puff* da amostra de $Zn_{0,97}Mn_{0,03}O$ tratada em temperatura de $1200^{\circ}C$, na forma de pó, com fluxo de argônio. Em vermelho reflexão do Mn_3O_4 (ICDD – 00-080-0382).

Fonte: Do autor

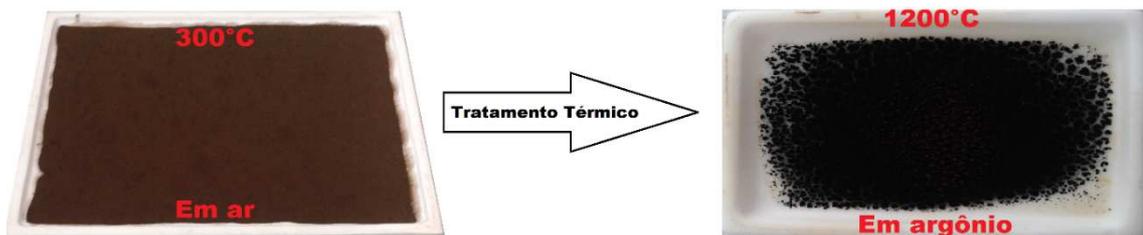


Figura 25 – Imagens ilustrando o aspecto do *puff* obtido com tratamento térmico da resina em $300^{\circ}C$ em ar (à esquerda) e tratado em $1200^{\circ}C$ em atmosfera de argônio (à direita).

Fonte: Do autor

Já o tratamento em atmosfera de argônio de pastilhas, obtidas com a prensagem do *puff* pré-tratado a $500^{\circ}C$ por duas horas, apresentou melhores resultados no que tange a formação da matriz de ZnO com Mn incorporado. A pastilha tom alaranjado, típico do ZnO dopado com Mn, mostrada na Figura 26 é resultado de tratamentos entre 900 a $1200^{\circ}C$ em argônio (ver difratograma da Figura 27). As pastilhas possuíam dimensões de aproximadamente 10 mm de diâmetro e altura de 2 mm .



Figura 26 – Imagens ilustrando os aspectos para o do *puff* obtido com tratamento térmico da resina em 300°C em ar (a esquerda), para o tratamento térmico em 500°C em argônio (ao centro) e tratamento térmico da amostra na forma de pastilha entre 900 a 1200°C em atmosfera de argônio (a direita).

Fonte: Do autor

Os difratogramas de raios X em função da temperatura para a amostra de 3% de Mn ($Zn_{0.97}Mn_{0.03}O$), na forma de pastilhas, são mostrados nas Figura 27. Verificamos o padrão de difração típico da estrutura *wurtzita* do ZnO em todas as amostras (ver Figura 27). Os picos são largos, para as amostras tratadas em temperaturas de 500 e 600°C, indicando uma baixa cristalinidade do material o que dificulta a observação de fases secundárias devido à possibilidade de sobreposição das reflexões. Para as amostras tratadas em temperaturas de 700 a 800°C, observa-se um aumento da cristalinidade do material, que permitiu visualizar picos de difração de fases espúrias. A fase secundária presente nas amostras tratadas em 700°C e 800°C, corresponde à fase de $ZnMn_2O_4$ (ICDD-PDF2-00-036-1451).

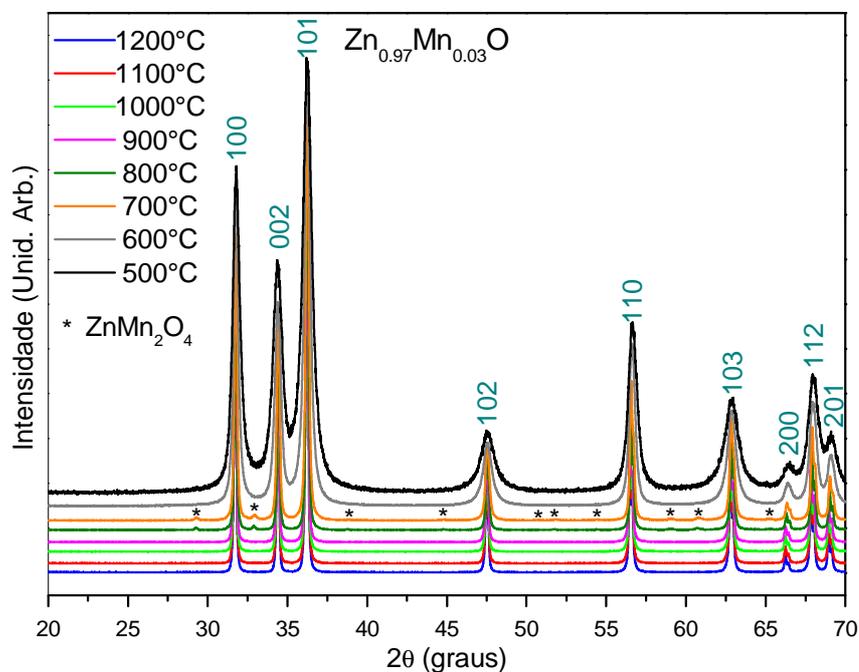


Figura 27 – Difratogramas de raios X das amostras de $Zn_{0.97}Mn_{0.03}O$ tratada em temperatura de 500°C, na forma de pó, com fluxo de argônio e tratamentos com temperaturas entre 600 a 1200°C na forma de pastilha com fluxo de argônio.

Fonte: Do autor

A Figura 28 (eixo da intensidade de difração em escala logarítmica) mostra uma ampliação da Figura 27 na região de 2θ entre 25 a 40° . Nesta região estão localizados os picos mais intensos da fase secundária de ZnMn_2O_4 . Analisando a Figura 28, podemos verificar que, para as amostras tratadas em temperaturas acima de 900°C não há indícios, pela técnica de difração de raios X, de fases secundárias. Resultado diferente do encontrado para o tratamento do *puff* em atmosfera de ar, que só apresentou amostra livre de fase secundária para temperatura de 1200°C . Houve uma redução de 300°C na temperatura quando as amostras foram tratadas, na forma de pastilhas em atmosfera de argônio.

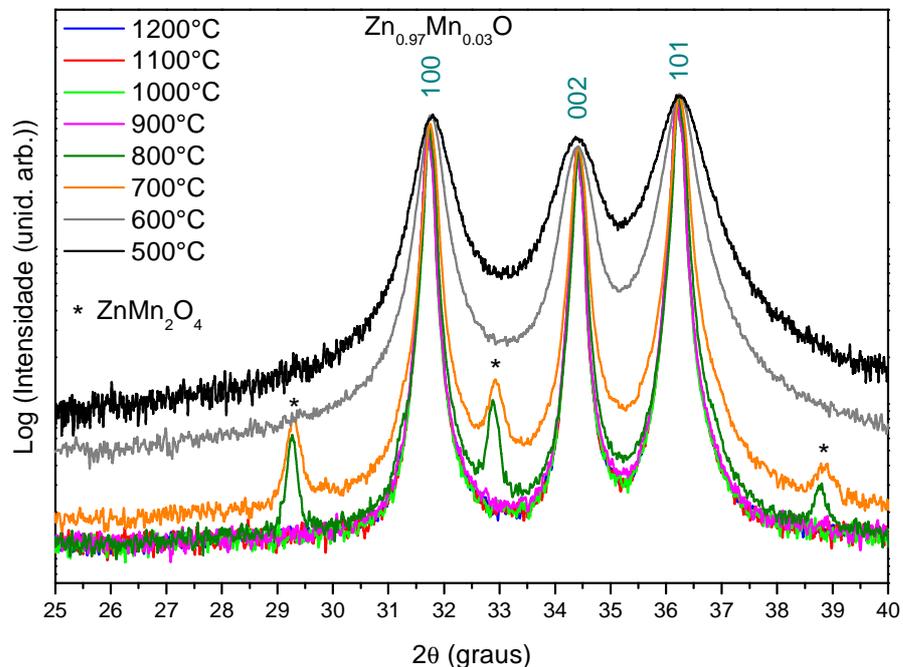


Figura 28 – Ampliação dos difratogramas de raios X da amostra $\text{Zn}_{0.97}\text{Mn}_{0.03}\text{O}$ tratada em 500°C na forma de pó com fluxo de argônio e tratamentos com temperaturas entre 600°C e 1200°C na forma de pastilha com fluxo de argônio (Intensidade em escala logarítmica). São apresentados os planos cristalinos referente aos picos de difração da fase *wurtzita* do ZnO através dos índices de Miller (ICDD - PDF2 - 00-036-1451). Destaque em (*) para picos correspondentes a fase ZnMn_2O_4 (ICDD - PDF2 - 96-901-2843).

Fonte: Do autor

Na Figura 29 temos os espectros Raman dessas amostras em função da temperatura. Os espectros foram obtidos utilizando como fonte de excitação luminosa um laser de comprimento de onda de 785 nm. As intensidades dos modos vibracionais foram normalizadas pelo modo E_2L . Novamente, a presença dos modos vibracionais $E_2(L)$, $E_2(H) - E_2(L)$, $A_1(TO)$, $E_2(H)$ e $E_1(LO)$ confirmam a formação da estrutura

wurtzita do ZnO em nossas amostras. Na região entre 500 a 600 cm^{-1} , temos o surgimento da banda relacionada a defeitos estruturais [8]. Para as amostras obtidas em temperaturas $\leq 600^\circ\text{C}$ temos uma banda centrada em aproximadamente 625cm^{-1} que, como foi colocado anteriormente, segundo a literatura está relacionada a fases secundárias constituídas por Mn. Entretanto, a presença de fases secundárias nas amostras tratadas em 500 e 600°C não foram detectadas por DRX, isto pode ser explicado devido a pequena concentração da fase segregada e a baixa cristalinidade das amostras em 500 e 600°C (ver Figura 27 e 28) [82]. Entre 650 e 700cm^{-1} , temos um modo relacionado a fases secundárias do MnO_2 , spinel ZnMn_2O_4 e ZnMnO_3 [82, 83]. Nos padrões de difração de raios X a fase secundária identificada corresponde ao ZnMn_2O_4 .

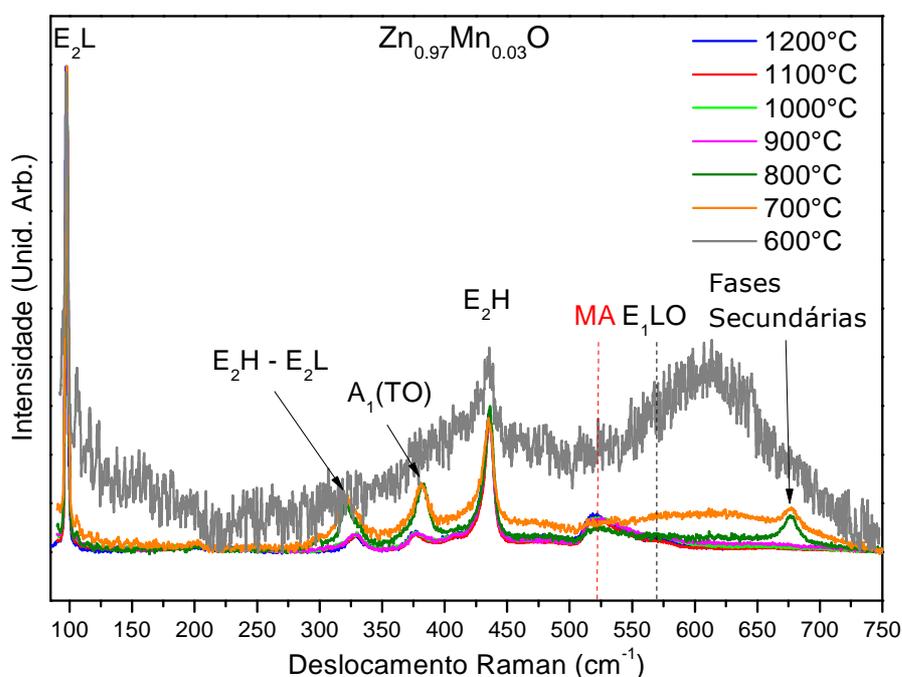


Figura 29 – Espectros Raman das amostras de $\text{Zn}_{0.97}\text{Mn}_{0.03}\text{O}$ tratadas entre 600 a 1200°C na forma de pastilhas e uso de fluxo de argônio. Como fonte luminosa uso do Laser de 785nm .

Fonte: Do autor

O tratamento térmico com o material na forma de pastilha e com uso de fluxo de argônio possibilitou obter amostras com 3% de Mn na matriz do óxido de zinco em temperatura mínima de 900°C . Analisando os dois procedimentos de tratamento térmico e tendo em vista que almejamos produzir amostras livres de fases

secundárias, chegamos à conclusão de que as amostras tratadas na forma de pastilhas com uso de atmosfera de argônio apresentaram-se como melhor alternativa.

5.3 Estudo estrutural do sistema $Zn_{(1-x)}Mn_xO$ em função da concentração de Mn

Para a realização do estudo estrutural do sistema $Zn_{(1-x)}Mn_xO$ foram preparadas pastilhas de ZnO com concentração de Mn nas proporções de $x = 0,00, 0,01, 0,02, 0,03, 0,04, 0,05, 0,06, 0,07$ e $0,08$. As pastilhas foram obtidas após tratamentos térmicos dos *puffs* em 500°C por 2 horas, com taxa de aquecimento de $5^\circ\text{C} / \text{min}$, com fluxo de argônio de $1,5\text{L} / \text{min}$ (eliminação dos compostos orgânicos). Os pós obtidos foram novamente macerados e posteriormente prensados em uma morsa CARVER, modelo 4350L, para obtenção de pastilhas do material. As pastilhas obtidas foram tratadas em forno tubular à uma temperatura de 1200°C por 4 horas, com taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C} / \text{min}$ e usando fluxo de argônio de $1,5\text{L} / \text{min}$.

A composição química das amostras foi estudada por meio da técnica de Energy Dispersive System (EDS). Para caracterização estrutural e determinação de fases secundárias foram usadas as técnicas de Espectroscopia de Infravermelho de Transformada de Fourier (FTIR), difração de raios X (DRX) e espectroscopia de espalhamento RAMAN. O estudo da morfologia da microestrutura das amostras e tamanho dos grãos que formam as partículas foi realizado por meio de análises por microscopia eletrônica de varredura (MEV). Também utilizamos a espectroscopia de absorção de raios X para verificar o estado de valência e o entorno do sítio de ocupação do Mn na matriz do ZnO.

5.3.1 Espectroscopia de infravermelho de transformada de Fourier (FTIR)

Espectros de FTIR foram coletados para as amostras de ZnO puro, $Zn_{0,96}Mn_{0,04}O$ e $Zn_{0,92}Mn_{0,08}O$ tratadas em temperaturas de $300, 500$ e 1200°C (ver Figura 30). Os espectros de FTIR coletados para os *puffs* obtidos após tratamento

térmico de 300°C em ar, mostrados no topo da Figura 30, apresentam picos em 667 e 769 cm^{-1} devido a precursores de citrato presentes nas amostras de $\text{Zn}_{(1-x)}\text{Mn}_x\text{O}$ [85]. Os picos observados em 1316, 1399 e 1555 cm^{-1} , podem ser atribuídos a vibração de estiramento de C = O (alongamento assimétrico), C = O (alongamento assimétrico devido à acidez de Lewis) e C = O (alongamento assimétrico devido à acidez Brownsted) referentes a compostos orgânicos providos de reações químicas dos citratos utilizados. Os picos próximos de 2338 cm^{-1} e 2363 cm^{-1} estão relacionados a moléculas de CO_2 presentes na superfície das amostras e no ar [85, 86]. O pico em 2965 cm^{-1} pode ter contribuições de ligação C – H de flexão e estiramento, indicando a presença de resíduos orgânicos [87]. A banda em 3384 cm^{-1} é atribuída a moléculas de água (H_2O). Os resultados de FTIR observados para as amostras tratadas em 300°C está de acordo com o esperado, uma vez que, para esta temperatura de tratamento térmico esperamos obter amostras com características de materiais amorfos.

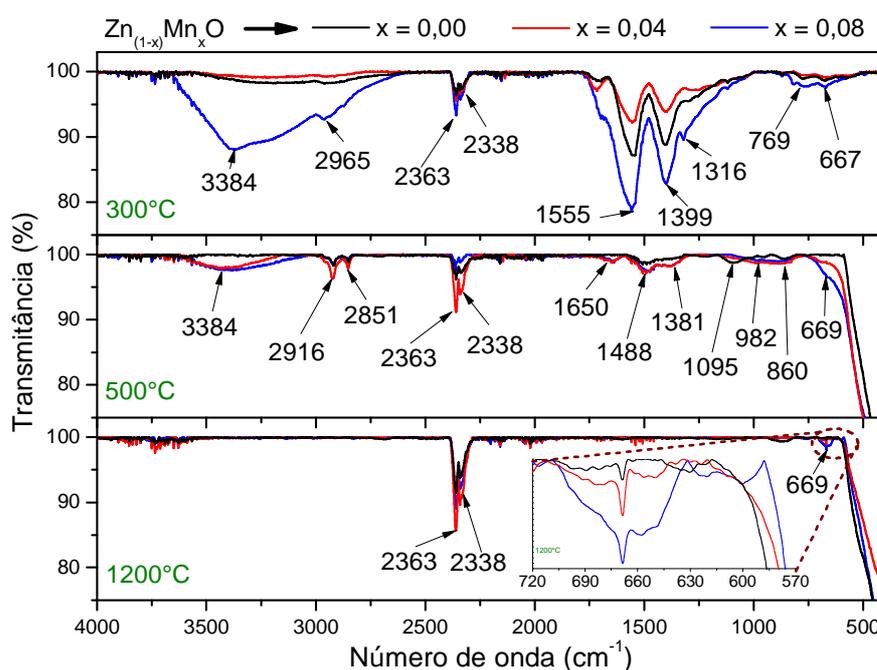


Figura 30 – Espectro de FTIR para as amostras de ZnO pura (Preto), $\text{Zn}_{0,96}\text{Mn}_{0,04}\text{O}$ (Vermelho) e $\text{Zn}_{0,92}\text{Mn}_{0,08}\text{O}$ (Azul). Em verde, temos a temperatura de tratamento térmico das amostras analisadas. Também é destacada, por meio das setas, a posição dos picos de absorção.

Fonte: Do autor

Os espectros de FTIR coletados para as amostras tratadas em 500°C com atmosfera de argônio apresentam redução nos picos 1381, 1488, 1650, 2851, 2916 e

3384 cm^{-1} , os quais estão relacionados a compostos orgânicos. Também, é observado um pico em aproximadamente 500 cm^{-1} que é atribuído à vibração de alongamento de Zn – O na coordenação tetraédrica, o que confirma a formação da estrutura *wurtzita* do óxido de zinco [88, 89] (ver Figura 30). Já o pico em 669 cm^{-1} pode ser associado a ligações de Mn – O em coordenação octaédrica [89, 90].

Verificamos nos espectros de FTIR coletados para as amostras tratadas em 1200°C em atmosfera de argônio a presença dos picos em 2363 e 2338 cm^{-1} que estão relacionados a moléculas de CO_2 presentes na superfície das amostras e no ar. Em 500 e 669 cm^{-1} , temos dois picos referente a presença de materiais inorgânicos. O primeiro em 500 cm^{-1} é referente a vibração de alongamento de Zn – O na coordenação tetraédrica, o qual confirma a formação da estrutura *wurtzita* do ZnO. Alguns autores relacionam o pico em 669 cm^{-1} a diferença nos comprimentos de ligação que ocorre quando os íons de Mn substituem os íons de Zn. Para número de onda de 672 cm^{-1} teríamos ligações de Zn – O em coordenação octaédrica. Deste modo, podemos associar o pico em 669 cm^{-1} a ligações de Mn – O em coordenação octaédrica [89, 90]. Este pico (669 cm^{-1}) não foi observado na amostra de ZnO pura, mas pode ser identificado nas amostras dopadas com Mn tratadas em 500°C e para a amostra de 8% de Mn tratada em 1200°C (ver Figura 30).

5.3.2 MEV e EDS

As imagens de MEV mostraram que a morfologia das amostras não apresentou mudanças significativas com o aumento da concentração nominal de Mn. A amostra de ZnO puro tem grãos (e/ou aglomerado de grãos) com tamanho, da ordem de micrometros, e forma uniforme (ver Figura 31). Com o aumento da quantidade de átomos de Mn a forma dos grãos é mais irregular, como pode ser observado na Figura 31. Aparentemente, o Mn favorece o crescimento dos grãos durante o tratamento térmico. As estruturas irregulares podem ser resultado da moagem das pastilhas (tratadas a 1200°C) em almofariz de ágata.

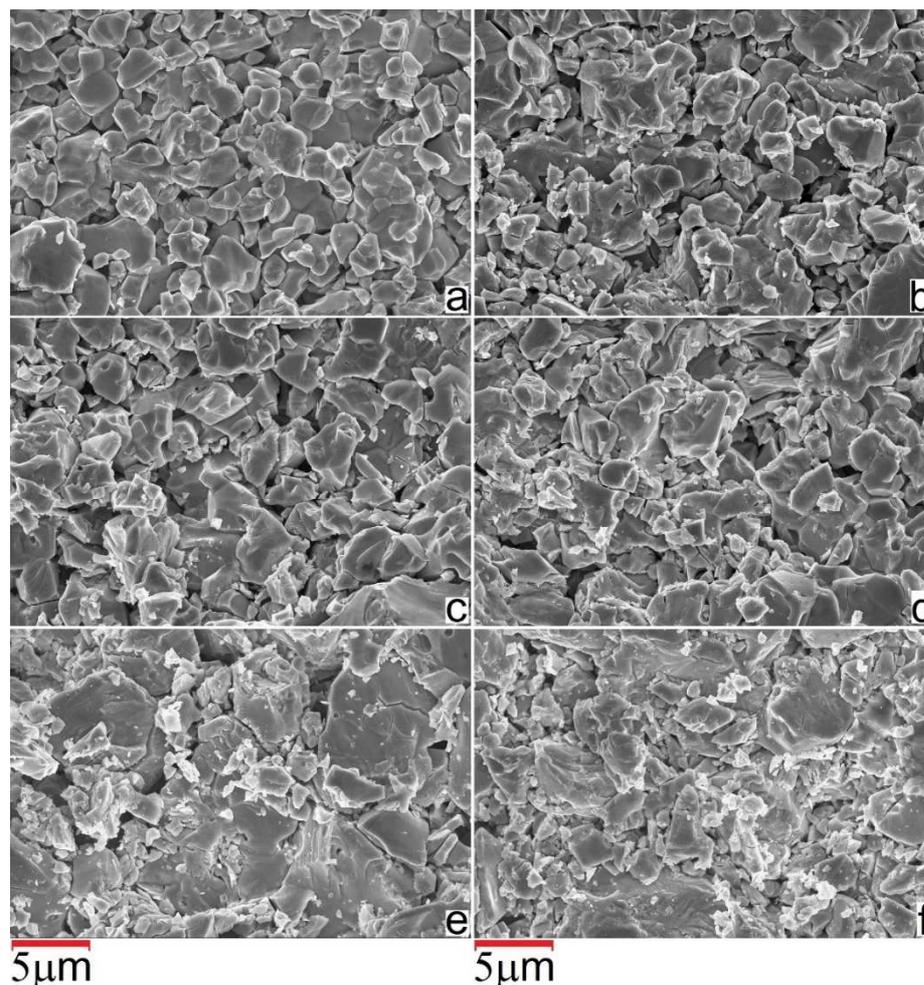


Figura 31 – Micrografia representativa obtida por coleta dos elétrons secundários (MEV) para a amostra de ZnO (a), $Zn_{0,98}Mn_{0,02}O$ (b), $Zn_{0,96}Mn_{0,04}O$ (c), $Zn_{0,94}Mn_{0,06}O$ (d), $Zn_{0,93}Mn_{0,07}O$ (e) e $Zn_{0,92}Mn_{0,08}O$ (f).

Fonte: Do autor

O mapeamento das amostras por EDS mostrou uma distribuição homogênea dos átomos de Manganês para as amostras de 1 a 6% (ver Figura 32a e 32b). Para as amostras de 7 e 8% foram identificados aglomerados de Mn em algumas regiões, o que já era esperado devido a contaminação destas amostras por uma segunda fase relacionada ao Manganês (ver Figura 32c). A fase segregada nas amostras de 7 e 8% foi identificada por DRX e Raman correspondendo a fase do $ZnMn_2O_4$ e será discutida nas seções seguintes.

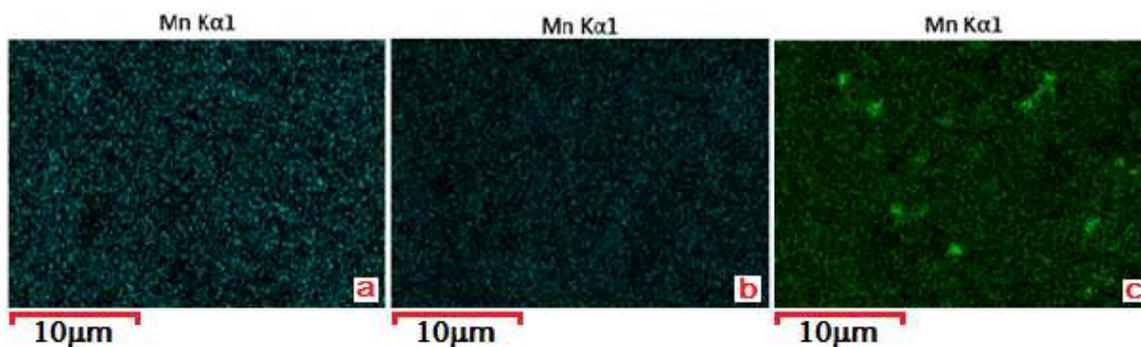


Figura 32 – Mapeamento por EDS para as amostras de $Zn_{0,98}Mn_{0,02}O$ em (a), $Zn_{0,94}Mn_{0,06}O$ em (b) e $Zn_{0,92}Mn_{0,08}O$ em (c).

Fonte: Do autor

A presença dos átomos constituintes do material foi verificada por EDS (consultar Apêndice A). A porcentagem dos íons em nossa amostra corrobora com as estequiometrias nominais do processo de preparo (ver Tabela 4).

Tabela 4 – Dados coletados por EDS para as amostras de $Zn_{(1-x)}Mn_xO$.

Amostras	Átomos de Zn (%)	Átomos de Mn (%)	Átomos de O (%)
ZnO	50,0	0,0	50,0
$Zn_{0,99}Mn_{0,01}O$	49,5	0,5	50,0
$Zn_{0,98}Mn_{0,02}O$	49,0	1,0	50,0
$Zn_{0,97}Mn_{0,03}O$	48,5	1,5	50,0
$Zn_{0,96}Mn_{0,04}O$	48,0	2,0	50,0
$Zn_{0,95}Mn_{0,05}O$	47,5	2,5	50,0
$Zn_{0,94}Mn_{0,06}O$	47,0	3,0	50,0
$Zn_{0,93}Mn_{0,07}O$	46,5	3,5	50,0
$Zn_{0,92}Mn_{0,08}O$	45,8	4,2	50,0

Fonte: Do autor

5.3.3 Caracterização estrutural por Difração de Raios X (DRX)

A fase *Wurtzita* do óxido de zinco é a única fase cristalina presente nos difratogramas de DRX, para todas as concentrações dos *puffs* tratados em 500°C (ver Figura 33). A largura dos picos de difração mostrados na Figura 33 indicam a formação de um material em escalas nanométricas e com baixa cristalinidade. O alargamento nos picos tende a aumentar com o aumento da concentração de Mn na matriz do ZnO. Não há nos padrões de difração, explicitamente, picos correspondentes a fases secundárias, contudo, essa análise fica prejudicada devido a largura dos picos de difração, os quais podem encobrir picos de fases espúrias.

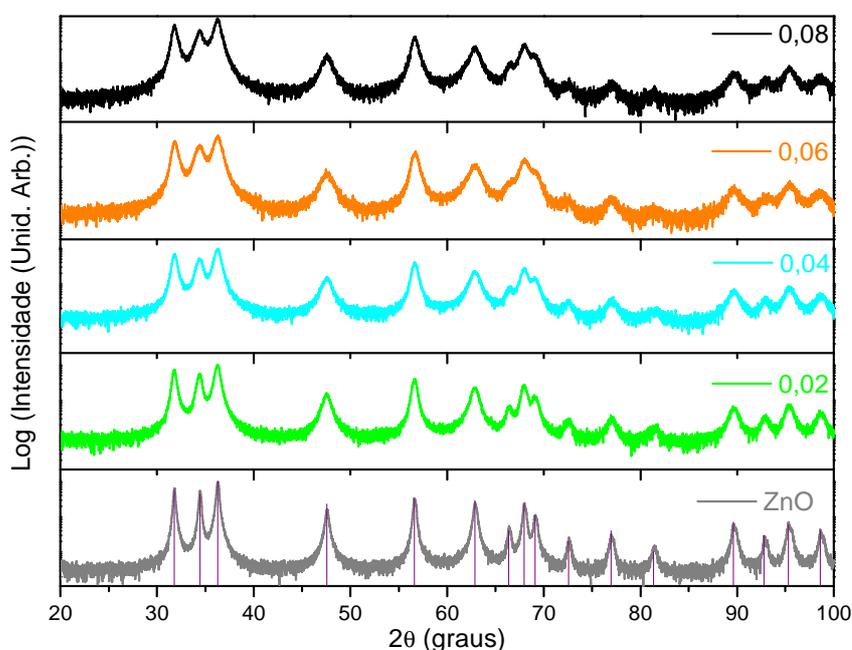


Figura 33 – Difratogramas de raios X para amostras tratadas em 500°C com fluxo de argônio (Intensidade em escala logarítmica). São apresentados os planos cristalinos referente à fase *Wurtzita* do ZnO indexados em roxo pela ficha cristalográfica da ICDD - 00-036-1451.

Fonte: Do autor

A seguir temos os padrões de difrações de raios X das amostras, em forma de pastilhas, tratadas em 1200°C com fluxo de argônio (Figura 34 e 35). Os difratogramas mostram os picos de *Bragg* bem definidos e que correspondem a estrutura *wurtzita* do óxido de zinco. Os picos destacados com o símbolo “*” indicam a presença de uma segunda fase nas amostras dopadas com 7 e 8%, a qual foi

identificada como sendo o ZnMn_2O_4 , indexada pela base de dados da ICDD-96-901-2843.

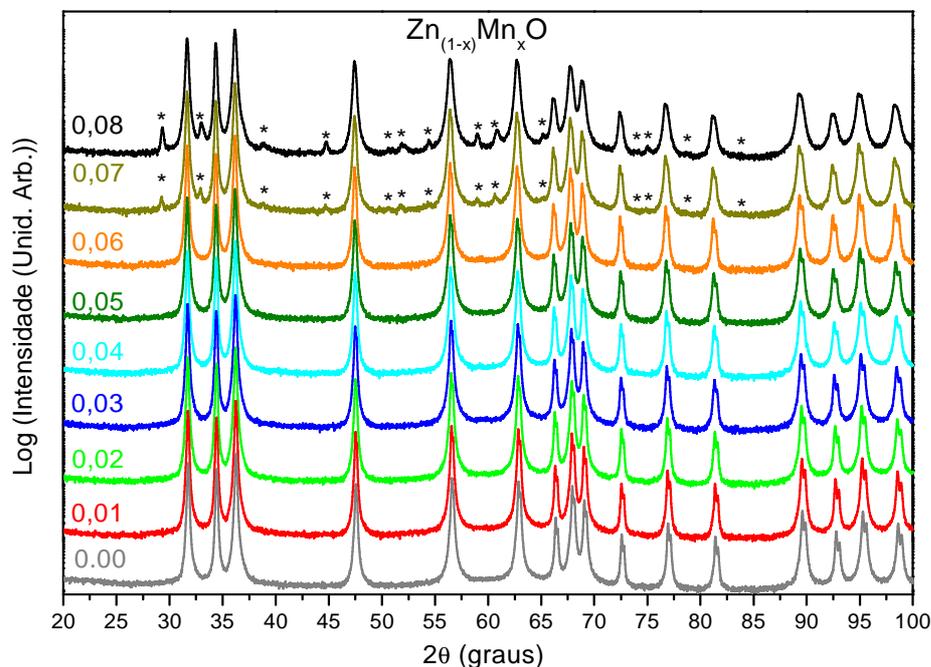


Figura 34 – Difrátogramas de raios X das amostras tratadas em 1200°C com fluxo de argônio (Intensidade em escala logarítmica). Destaque em (*) para picos correspondentes a fase ZnMn_2O_4 (ICDD - 96-901-2843).

Fonte: Do autor

Para uma melhor análise destes difratogramas, mostramos nas Figura 35 e 36 uma ampliação das regiões de 2θ entre 28 a 38° e 90 a 100° , as quais contêm os difratogramas sobrepostos. Analisando estas imagens, fica evidente a presença da fase do ZnMn_2O_4 nas amostras de 7 e 8%.

Também foi observado deslocamentos nas posições dos picos de difração do ZnO à medida que aumentava a concentração de Mn. O sentido de deslocamento dos picos ocorreu para ângulos menores (ver Figura 35 e 36). De acordo com a Lei de Bragg, equação (3), estes deslocamentos indicam um aumento nas distâncias interplanares, as quais estão relacionadas com os parâmetros estruturais do material. Estes deslocamentos são um indicativo da incorporação do Mn na rede cristalina do ZnO .

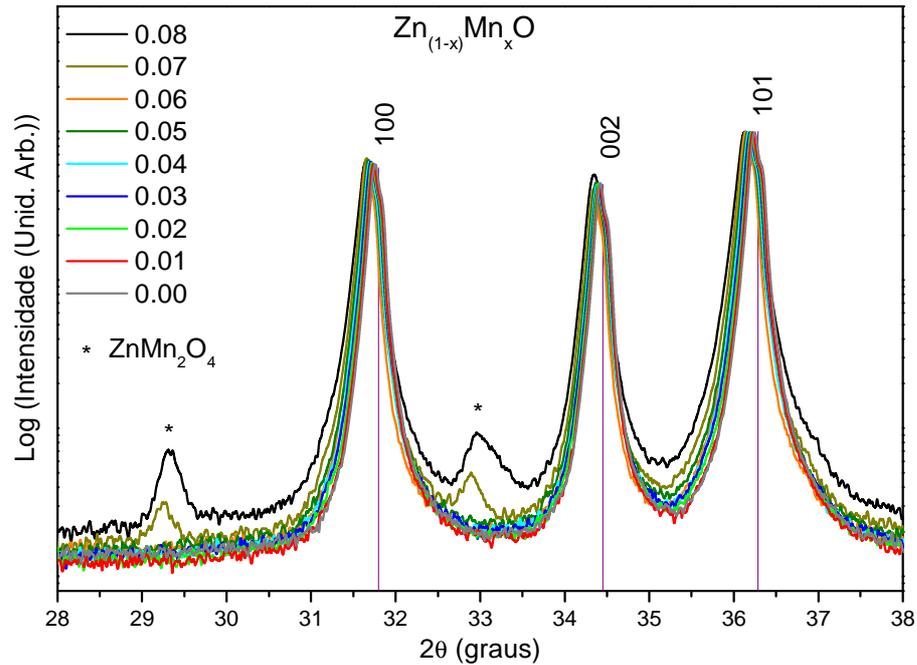


Figura 35 – Ampliação dos difratogramas de DRX das amostras tratadas em 1200°C com fluxo de argônio, na região de 2θ entre 28 a 38° (Intensidade em escala logarítmica). Destaque em roxo para ficha cristalográfica *ICDD*- 00-036-1451 referente a estrutura wurtzita do ZnO. Em “ * ” os picos da fase $ZnMn_2O_4$ indexados pela ficha cristalográfica *ICDD* - 96-901-2843.

Fonte: Do autor

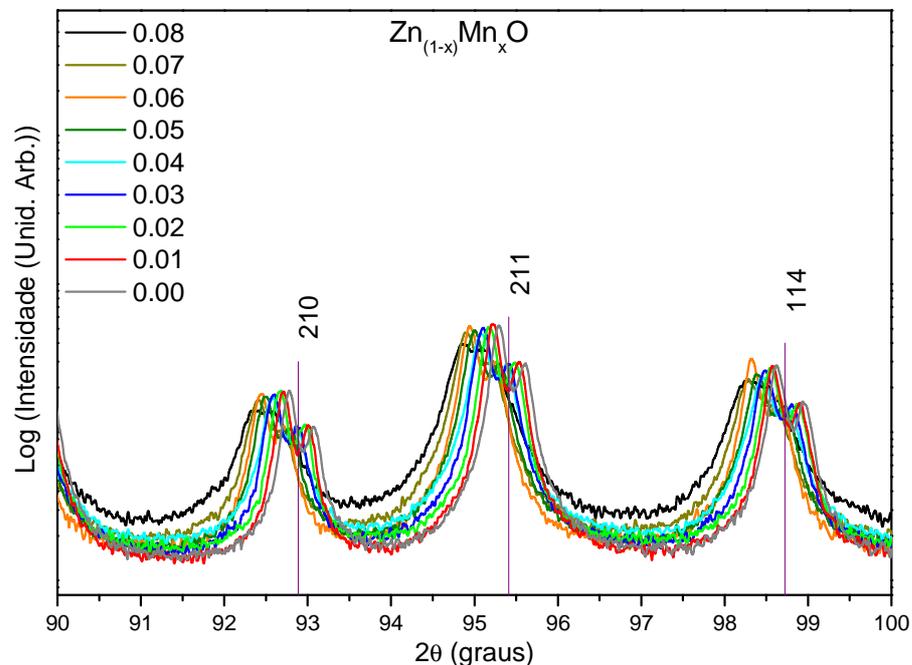


Figura 36 – Ampliação dos difratogramas de DRX das amostras tratadas em 1200°C com fluxo de argônio, na região de 2θ entre 90 a 100° (Intensidade em escala logarítmica). Destaque em roxo para ficha cristalográfica *ICDD* - 00-036-1451 referente a estrutura wurtzita do ZnO.

Fonte: Do autor

O gráfico a seguir, Figura 37, mostra a posição em 2θ para a reflexão 002 (índice de Miller) em função da concentração de Mn na matriz do ZnO. Para as amostras de 1 a 6% de Mn, verificamos na Figura 37 o deslocamento da reflexão para ângulos menores a medida que aumentamos a concentração de Mn e conseqüentemente o aumento das distâncias (d) entre planos cristalinos. Para as amostras com concentrações superiores a 7% de Mn a posição do pico se manteve na posição de 2θ igual a aproximadamente $34,34^\circ$. Esta análise leva ao entendimento de que, para as amostras livres de fase secundária, o Mn ao entrar na estrutura do ZnO substituindo o Zn causa pequenas alterações nos parâmetros estruturais da estrutura wurtzita. Estas alterações nos parâmetros estruturais serão melhor investigadas com o refinamento dos padrões de difração de raios X.

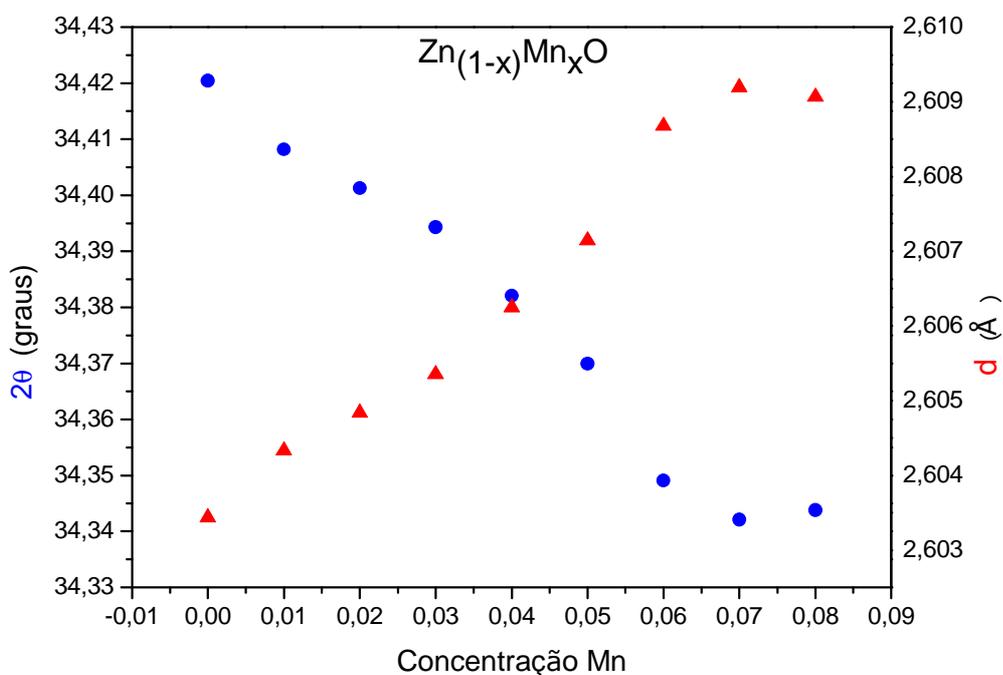


Figura 37 – Representação dos deslocamentos em 2θ para a reflexão indexada pelo índice de Miller 002 em função da concentração de Mn na matriz do ZnO ($Zn_{(1-x)}Mn_xO$).

Fonte: Do autor.

O modelo estrutural da Wurtzita, usado nos refinamentos Rietveld, se encaixa bem para todos os dados DRX. Os padrões de DRX experimental e calculado do ZnO pura, $Zn_{0,94}Mn_{0,06}O$ e $Zn_{0,92}Mn_{0,08}O$ são mostrados nas Figura 38, 39 e 40.

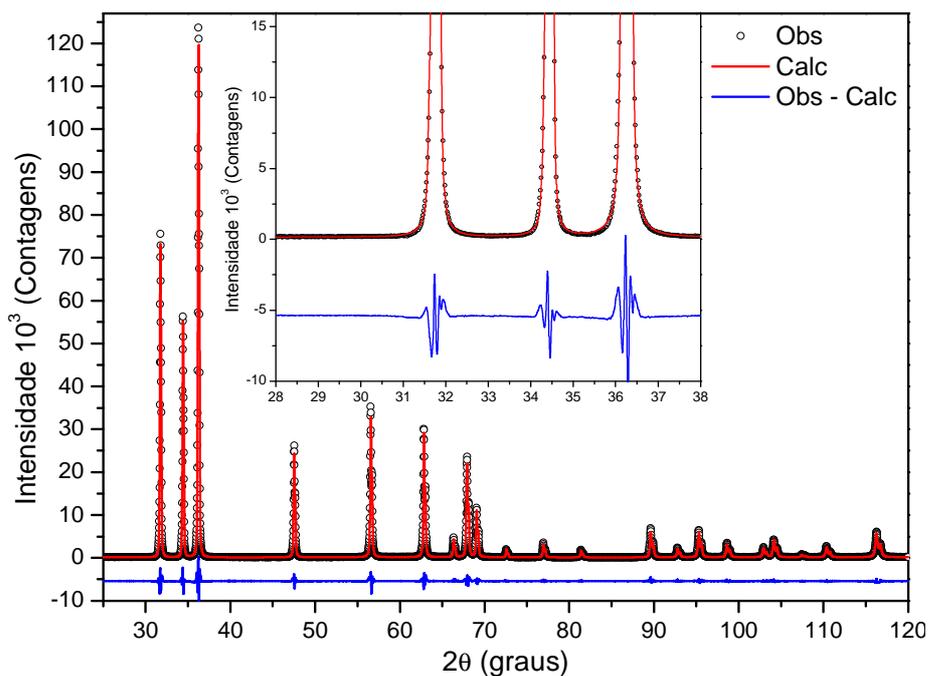


Figura 38 – Difratomogramas de raios X da amostra pura de ZnO. Em preto (símbolo), temos a intensidade observada; em vermelho, a intensidade calculada e em azul, a diferença entre as intensidades observadas e calculadas.

Fonte: Do autor

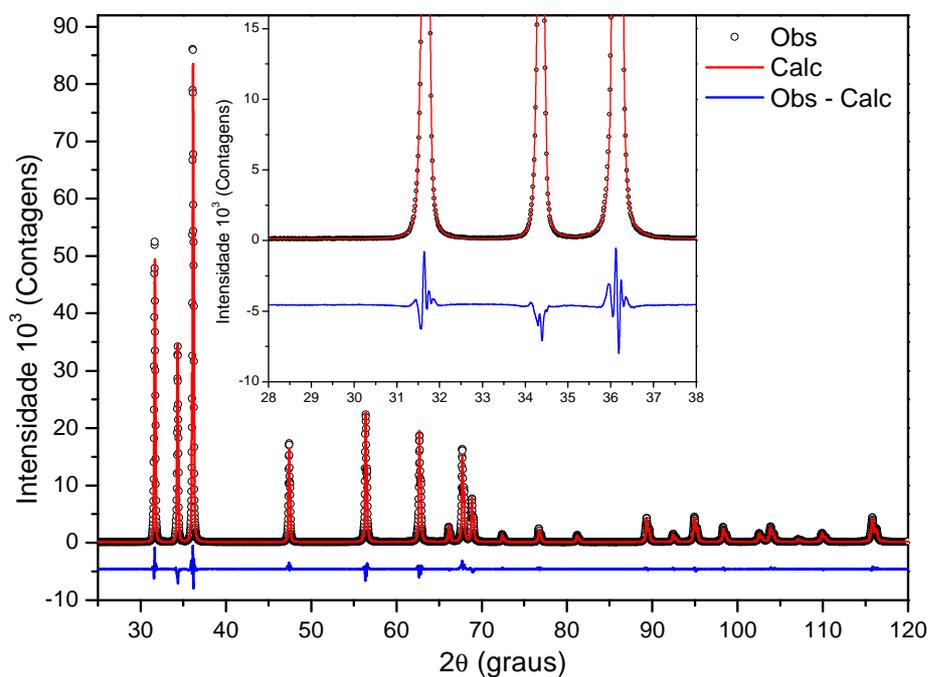


Figura 39 – Difratomogramas de raios X da amostra de Zn_{0,94}Mn_{0,06}O. Em preto (símbolo), temos a intensidade observada; em vermelho, a intensidade calculada e em azul, a diferença entre as intensidades observadas e calculadas.

Fonte: Do autor

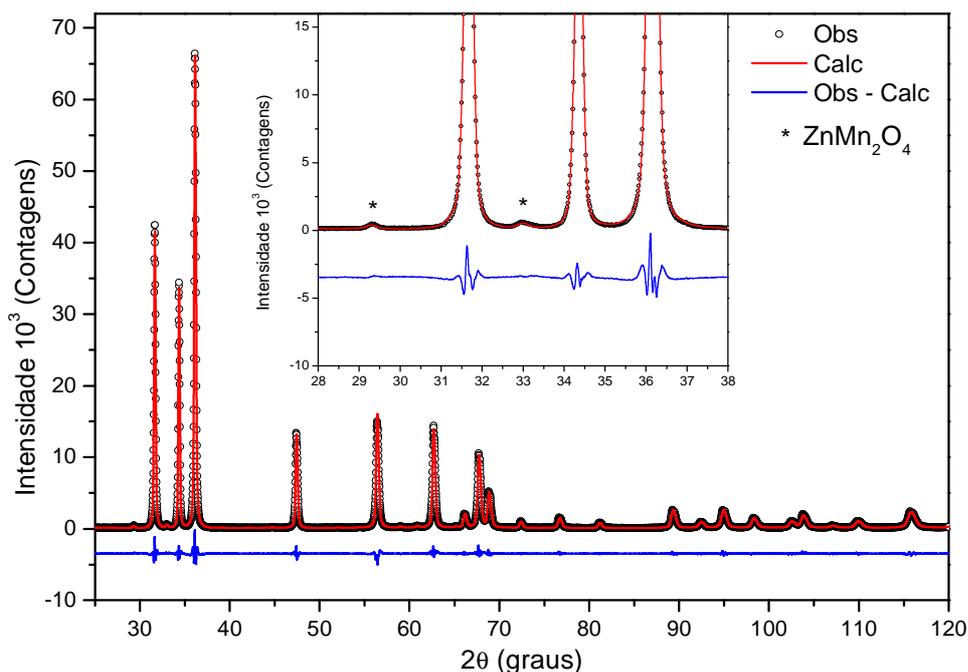


Figura 40 – Difractogramas de raios X da amostra de $Zn_{0,92}Mn_{0,08}O$. Em preto (símbolo), temos a intensidade observada; em vermelho, a intensidade calculada e em azul, a diferença entre as intensidades observadas e calculadas. Em (*) é mostrado a segunda fase, $ZnMn_2O_4$, existente na amostra.

Fonte: Do autor

As taxas de ocupação (Occ), os parâmetros de rede e o volume, extraídos do refinamento, são mostrados na Tabela 5. Os índices de qualidade dos refinamentos são apresentados na Tabela 6.

Tabela 5 – Taxa de ocupação e parâmetros estruturais retirados dos refinamentos por Rietveld.

Amostras (nominal)	Occ(Zn)	Occ(Mn)	Occ(O)	a (Å)	c (Å)	Volume (Å ³)
X=0,00	1,000(1)	0,0	0,989(3)	3,251303(8)	5,20746(2)	47,673
X=0,01	0,990(1)	0,010(1)	0,994(3)	3,253091(8)	5,20863(2)	47,736
X=0,02	0,980(1)	0,020(1)	0,995(3)	3,254472(8)	5,21000(2)	47,789
X=0,03	0,970(1)	0,030(1)	0,997(3)	3,25646(1)	5,21233(3)	47,869
X=0,04	0,960(1)	0,040(1)	0,989(3)	3,25742(1)	5,21449(3)	47,917
X=0,05	0,950(1)	0,050(1)	1,000(3)	3,258844(9)	5,21483(2)	47,962
X=0,06	0,940(1)	0,061(1)	0,980(3)	3,260640(9)	5,21785(2)	48,043
X=0,07	0,938(1)	0,062(1)	1,023(3)	3,26163(1)	5,21991(3)	48,091
X=0,08	0,938(1)	0,062(1)	0,994(3)	3,26161(1)	5,22018(3)	48,093

Fonte: Do autor

Tabela 6 – Índices relacionados a qualidade dos refinamentos por Rietveld.

Amostras	$(\chi)^2$	Rwp (%)	R(Bragg)(%)
X=0,00	6,970	7,93	1,76
X=0,01	5,731	7,40	1,57
X=0,02	5,446	6,94	1,48
X=0,03	6,616	8,26	3,04
X=0,04	6,373	7,54	3,47
X=0,05	4,911	7,19	1,45
X=0,06	4,955	7,82	3,60
X=0,07	4,662	7,25	3,89
X=0,08	4,409	7,03	3,51

Fonte: Do autor

Utilizando dos valores dos parâmetros estruturais a, c e volume, coletados dos refinamentos Rietveld, Tabela 5, foi montando um gráfico dos parâmetros estruturais em função da concentração nominal de Mn, Figura 41. Do ponto de vista estrutural, os parâmetros de rede, das amostras produzidas em nosso trabalho, seguem a *Lei de Vegard* [91], ou seja, verificamos um aumento linear dos parâmetros de rede, a e c, quando a composição aumenta de 0 a 6% de Mn.

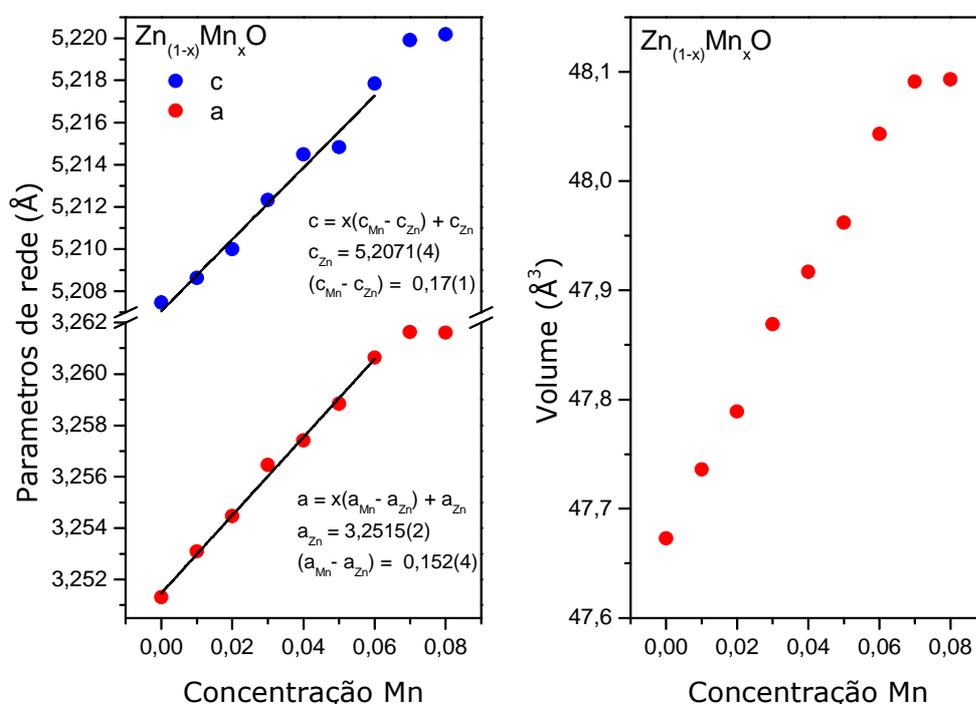


Figura 41 – Relação entre os parâmetros estruturais (a, c e volume) do óxido de zinco em função dos valores nominais de x (concentração de Mn).

Fonte: Do autor

A Lei de Vegard é aplicada em soluções sólidas formadas pela distribuição e substituição aleatória de íons e assume que as variações nos parâmetros de rede da célula unitária estão relacionadas aos tamanhos dos íons constituintes, obedecendo a uma relação linear com a concentração dos íons. Aplicando a lei de Vegard em nosso sistema, $Zn_{(1-x)}Mn_xO$, temos que, ambos os componentes Zn e Mn possuem a mesma estrutura cristalina (estrutura hexagonal wurtzita) e os parâmetros de rede do sistema são dados por:

$$a = x(a_{Mn} - a_{Zn}) + a_{Zn} \quad (16)$$

$$c = x(c_{Mn} - c_{Zn}) + c_{Zn} \quad (17)$$

Nas expressões 16 e 17, a_{Zn} e c_{Zn} são os parâmetros de rede da estrutura hexagonal wurtzita com os íons de Zn em seus sítios cristalográficos e a_{Mn} e c_{Mn} , são os parâmetros de rede da estrutura hexagonal wurtzita com íons de Mn em seus sítios cristalográficos, e x é a fração molar de Mn no sistema. O ajuste linear dos valores dos parâmetros estruturais em função da concentração de Mn está disposto na Figura 41.

Em nossas amostras temos o Mn^{+2} com raio iônico igual 0,66 Å, valor um pouco maior que o raio iônico do Zn^{+2} que é de 0,60 Å. Quando o Mn é incorporado na matriz do ZnO, ocupando um dos sítios cristalográficos do Zn, esta diferença de 0,06 Å entre os raios iônicos do Zn^{+2} e Mn^{+2} causa um gradual aumento nos parâmetros de rede e conseqüentemente no volume da célula unitária do ZnO.

Os resultados do refinamento apresentam um indicativo de que o limite de incorporação dos íons de Mn na matriz do ZnO está em torno de 6%.

5.3.4 Espectroscopia Raman

As medidas de espectroscopia Raman das amostras tratadas a 500°C com fluxo de argônio são mostradas na Figura 42. Na base da figura temos o espectro Raman do ZnO, produzido pelo método Pechini, pode-se notar os modos vibracionais $E_2(L)$, $E_2(H) - E_2(L)$, $A_1(LO)$, $E_2(H)$ e $E_1(LO)$ os quais confirmam a estrutura hexagonal *wurtzita* do ZnO [80, 81]. Os modos foram normalizados pelo modo $E_2(L)$. Para as amostras dopadas com manganês, temos o surgimento da banda relacionada a defeitos estruturais na região de 500 a 600 cm^{-1} e uma banda localizada entre 600 e 700 cm^{-1} que acreditamos estar relacionada à presença de fases secundárias (constituída de Mn) [82, 83]. Fases secundárias que não foram observadas por DRX (ver Figura 33), possivelmente devido à pequena quantidade da fase segregada e à baixa cristalinidade do material. Estas análises corroboram com os resultados apresentados por Cong, C. J, et al. [82].

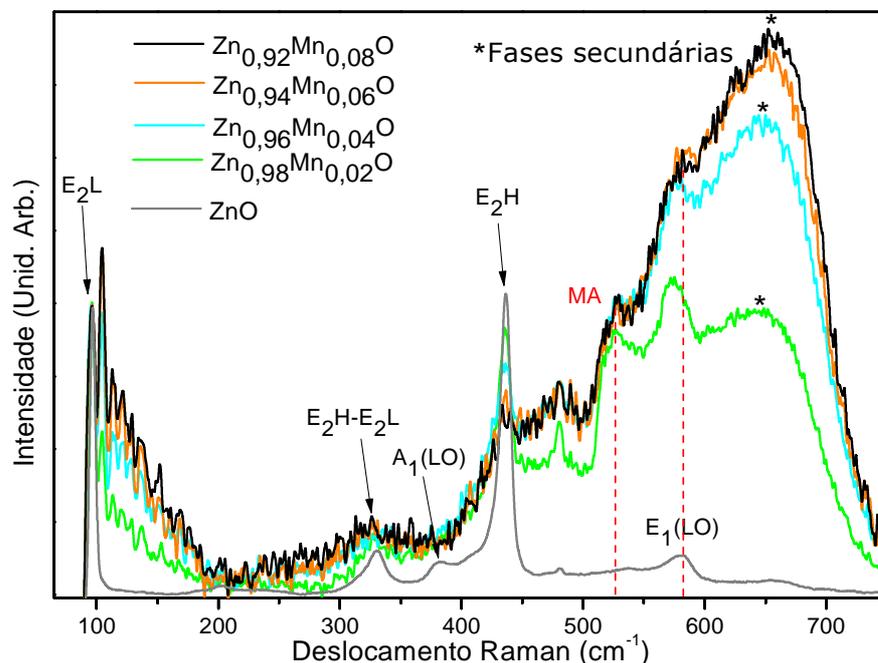


Figura 42 – Espectros Raman das amostras de ZnO e $Zn_{(1-x)}Mn_xO$ tratadas em temperaturas de 500°C com fluxo de argônio.

Fonte: Do autor

Os espectros Raman das amostras, na forma de pastilhas, tratadas em 1200°C com fluxo argônio são mostrados na Figura 43. Novamente, os modos

vibracionais foram normalizados pelo modo $E_2(L)$. Em cinza temos o espectro Raman do ZnO, no qual podemos observar os modos vibracionais característicos da fase *wurtzita*, $E_2(L)$, $E_2(H) - E_2(L)$, $A_1(TO)$, $E_2(H)$ e $E_1(LO)$ [80, 81]. Entre 500 e 600 cm^{-1} temos a banda relacionada a defeitos estruturais na matriz do óxido de zinco constituída pelo modo vibracional $E_1(LO)$ e por um modo adicional (MA). O primeiro, $E_1(LO)$, é característico da estrutura *wurtzita* do ZnO e está relacionado a vacâncias de Oxigênio, estados de defeito por Zn intersticial e por portadores livres [92]. O segundo, (MA), não pertence ao espectro Raman do ZnO puro, mas aparece devido a defeitos causados pela incorporação do Mn na matriz do ZnO [8]. Bundesmann et al. [4] observaram alguns modos de vibrações adicionais para diferentes dopantes e sugeriu que esses modos estão relacionados a modos induzidos por defeitos e podem ser usados como indicador para verificar a incorporação de dopantes na matriz hospedeira. Deste modo, o modo adicional (MA) pode ser associado a incorporação do Mn na matriz de ZnO o que, devido ao maior tamanho do raio iônico do Mn^{2+} ao substituir o Zn^{2+} , novos defeitos de rede são criados ou defeitos intrínsecos da rede hospedeira são ativados [48]. Esta explicação está de acordo com o aumento de intensidade da banda entre 500 a 600 cm^{-1} (ver Figura 43). Por comparação, observamos um expressivo aumento da intensidade desta banda para a amostra dopada com 2% de Mn em relação a amostra pura, e sequencialmente, um gradual aumento à medida que aumentamos a concentração de Mn. Na amostra $\text{Zn}_{0,92}\text{Mn}_{0,08}\text{O}$, temos em torno de 680 cm^{-1} o surgimento de um modo de vibração adicional que está relacionado a fase *spinel* ZnMn_2O_4 , confirmada por DRX (ver Figura 34). No inserte da Figura 43, temos uma análise gráfica das razões dos modos vibracionais MA/ E_2H e LO/ E_2H em função da concentração de Mn. Esta análise permite verificar uma linearidade em relação a incorporação do Mn na matriz do óxido de zinco. A medida que aparecem fases espúrias, este gráfico deixa de ser linear.

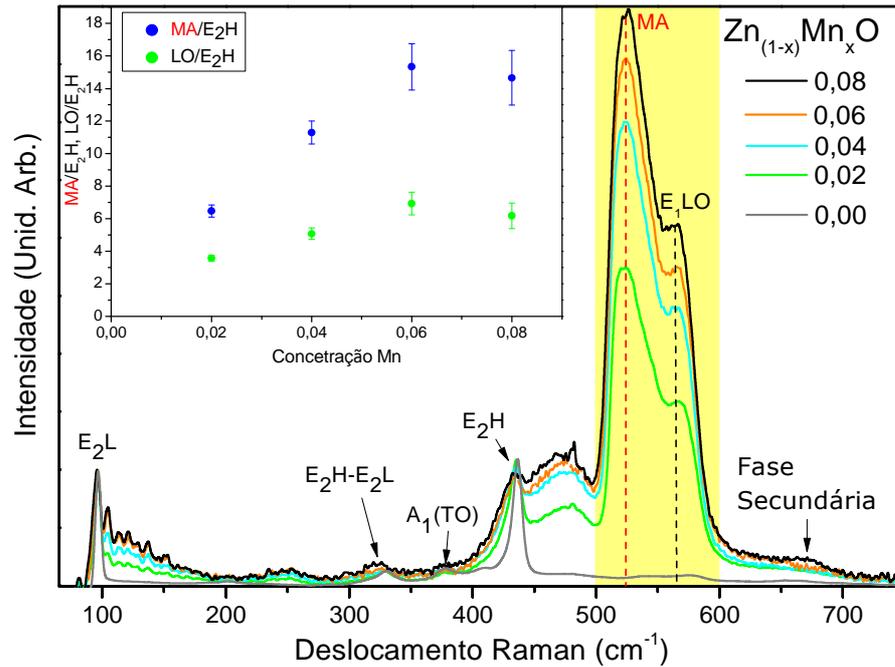


Figura 43 – Espectros Raman das amostras ZnO, Zn_{0,98}Mn_{0,02}O, Zn_{0,96}Mn_{0,04}O, Zn_{0,94}Mn_{0,06}O, Zn_{0,92}Mn_{0,08}O, tratadas em temperatura de 1200°C com uso de fluxo de argônio. Uso de um laser com comprimento de onda de 532 nm como fonte de excitação luminosa. No canto superior esquerdo, temos a razão entre os modos vibracionais MA/E₂H e LO/E₂H.

Fonte: Do autor

Os espectros Raman para o conjunto completo das amostras são mostrados na Figura 44, os quais foram obtidos com uso de um laser com comprimento de onda de 785nm. Os modos vibracionais MA e E₁(LO) são menos ativos com uso desta fonte luminosa, contudo tivemos uma melhora com relação a visualização de modos vibracionais referente a fase secundária presente nas amostras dopadas com 7 e 8% de Mn. Nas amostras dopadas com concentração igual ou menor que 6% não foi indicado pela técnica a presença de fases secundárias dando um indicativo de que o manganês incorporou na matriz do óxido de zinco.

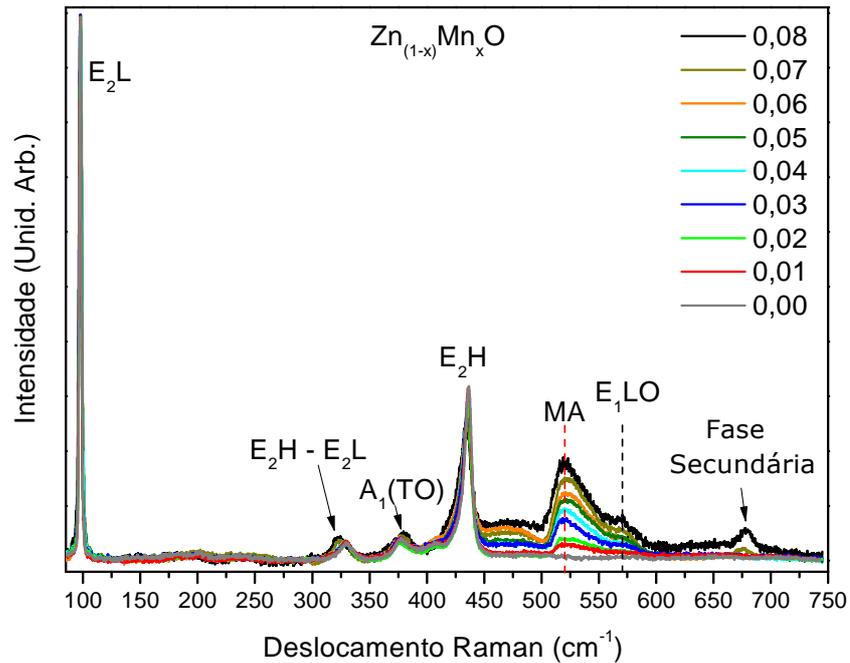


Figura 44 – Espectros Raman das amostras tratadas em temperatura de 1200°C com uso de fluxo de argônio. Uso de um laser com comprimento de onda de 785 nm como fonte de excitação luminosa.

Fonte: Do autor

O gráfico da Figura 45 apresenta a intensidade do modo MA/E₂H e o deslocamento Raman para o modo E₂H em função da concentração de Mn nas amostras estudadas. Os valores das intensidades (áreas integradas) foram obtidos através do ajuste dos modos por Lorentzianas. Observamos claramente que o modo MA aumenta linearmente à medida que a concentração de Mn aumenta. Também observamos que o modo E₂H desloca para valores menores com o aumento da concentração de Mn. Esses comportamentos estão associados à desordem estrutural introduzida pela incorporação crescente de Mn⁺² à matriz de ZnO [48]. O deslocamento do modo E₂H é geralmente associado ao deslocamento do oxigênio [93]. O deslocamento do oxigênio está associado a substituição do íon Zn⁺² por Mn⁺² na matriz wurtzita do ZnO.

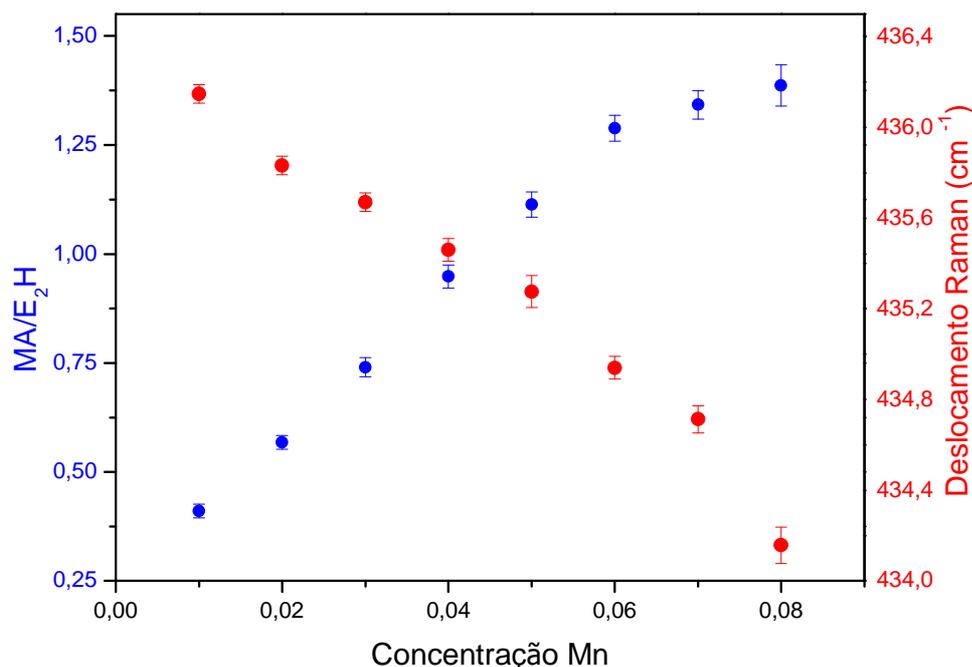


Figura 45 – Em azul, temos a razão entre os modos vibracionais MA/E₂H em função da concentração de Mn e em vermelho, o deslocamento Raman para o modo vibracional E₂H também em função da concentração de Mn.

Fonte: Do autor

5.3.5 XANES e EXAFS

Nesta seção são apresentados e analisados os dados de absorção de raios X das amostras obtidas em nosso trabalho. Na Figura 46, temos o espectro XANES obtidos para as amostras Zn_{0,98}Mn_{0,02}O, Zn_{0,96}Mn_{0,04}O, Zn_{0,94}Mn_{0,06}O e Zn_{0,92}Mn_{0,08}O da Borda-K do Manganês. Comparando os espectros, observa-se que as bordas de absorção (máximo da primeira derivada) para as amostras estão praticamente na mesma posição da energia da borda de absorção do óxido de MnO. Como o MnO possui estado de oxidação 2⁺, podemos presumir que o Mn presente nas amostras de Zn_(1-x)Mn_xO também assumem o estado de oxidação 2⁺. Esta análise corrobora com a ideia de que o Mn entrou na matriz do óxido de Zinco ocupando um dos sítios cristalográficos do Zn, uma vez que o Zn possui estado de oxidação 2⁺.

Outra evidência da substituição do *Zn* pelo *Mn* diz respeito ao surgimento do pico de pré-borda (ver Figura 46), a qual está relacionada às transições entre o estado 1s do *Mn* e estados hibridizados não ocupados O2p – Mn3d. Em princípio, as regras

de seleção dipolares não permitem essa excitação. Sua observação está associada à existência de hibridização entre os estados $p - d$, que por sua vez só é possível se o local, que o Mn ocupa, não contiver centro de inversão, como acontece na configuração tetraédrica [94]. Estruturas da pré-borda com um único pico de absorção indica Mn^{2+} em coordenação tetraédrica. Enquanto, se a estrutura possuir dupla de pré-borda (dois picos) é o íon Mn^{3+} . A geometria octaédrica geralmente apresenta baixa intensidade do pico de pré-borda, enquanto a geometria tetraédrica oferece alta intensidade [95, 96].

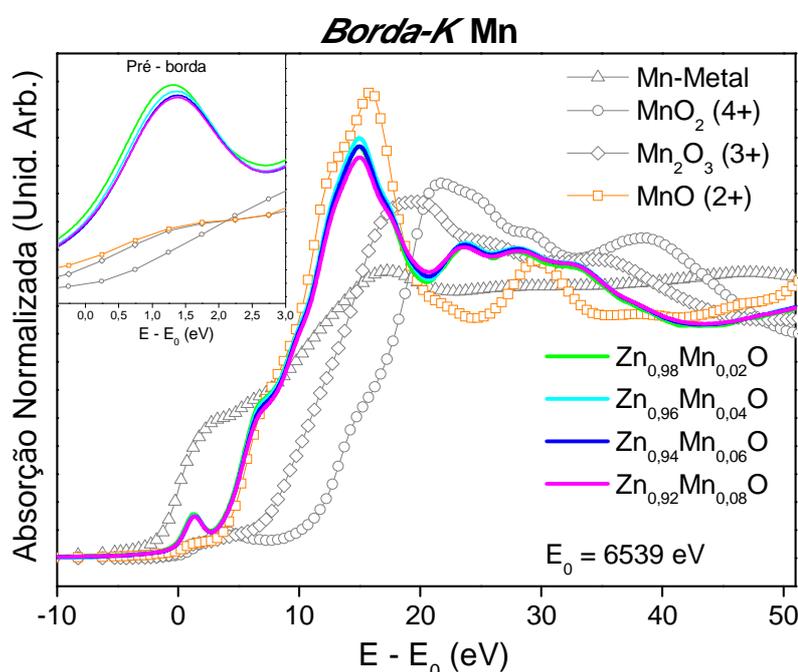


Figura 46 – Espectros XANES para a borda-K de absorção do Mn para algumas das amostras do sistema $Zn_{(1-x)}Mn_xO$. Espectro do Mn metálico, MnO_2 , Mn_2O_3 e MnO também são mostrados com seus respectivos estados de oxidação.

Fonte: Do autor

Portanto, a diminuição da intensidade e mudança para altas energias do pico da pré-borda estariam ligados a amostras que apresentam fases segregadas, relacionada com o aparecimento de Mn^{3+} e a formação da fase secundária do $ZnMn_2O_4$. Analisando essas estruturas (ver inserte Figura 46) não são encontradas mudanças significativas para todas as amostras que estudamos. Mesmo para a amostra com composição nominal de 8%, na qual a difração de raios X mostrou presença de fase segregada ($ZnMn_2O_4$). Uma explicação pode estar no fato de os íons Mn estarem localizados em locais tetraédricos e octaédricos no espinel $ZnMn_2O_4$,

o qual, oferece em sua estrutura 1/3 de sítios tetraédricos e 2/3 octaédricos. De modo que a contribuição para o sinal do espectro XAS devido aos íons em sítios octaédricos é pequena.

Com relação a defeitos estruturais tais como: zinco intersticial (Zn_i), vacâncias de oxigênio (V_o) e vacâncias de Zinco (V_{Zn}), podemos presumir, com base em cálculos realizados por Yan, W. et al. [97], que nossas amostras possuem vacâncias de oxigênio (V_o) e/ou vacâncias de Zinco (V_{Zn}). As estruturas dos espectros experimentais de nossas amostras são comparáveis aos espectros calculados por Yan, W. et al. [97] somente quando cálculos consideram modelos com vacâncias nos sítios do oxigênio e do zinco para obter os espectros de XAS. Os modelos com substituição de Mn sem geração de vacâncias ou com zinco intersticial resultam em espectros com estrutura bastante diferentes dos espectros experimentais do nosso conjunto de amostras.

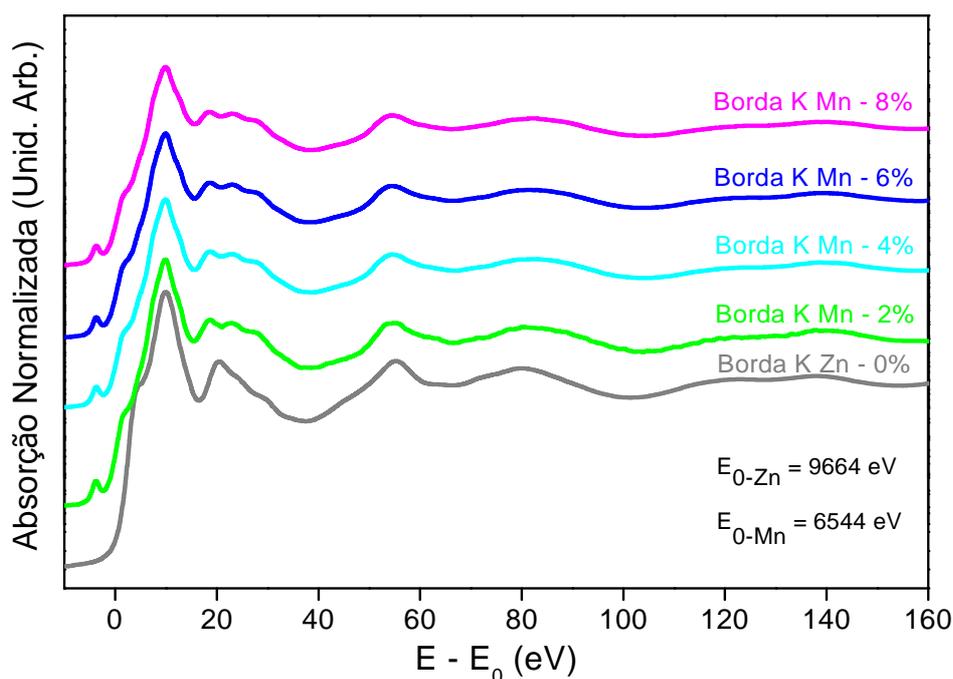


Figura 47 – Região de XANES e XANES estendido para borda-K do Zn e da borda-K do Mn nas amostras de $Zn_{(1-x)}Mn_xO$.

Fonte: Do autor

Na Figura 47 temos uma comparação entre os espectros de XANES estendidos obtidos para as amostras na borda-K do Zn e na borda-K do Mn. Verifica-se estrutura semelhante entre as oscilações das curvas de absorção, principalmente na região de XANES estendidos, a qual, está relacionado as condições estruturais

atômica (número de primeiros vizinhos, distância média aos primeiros vizinhos e desordem local) em torno do átomo absorvedor. Novamente, não é verificada diferença significativa na curva de absorção para a amostra de 8% de Mn. O que pode ser entendido devido à baixa concentração da fase segregada, ZnMn_2O_4 , e também pelo fato, da fase de ZnMn_2O_4 apresentar 1/3 de sítios tetraédricos e 2/3 octaédricos. Deste modo, 1/3 do Mn presente na fase secundária apresentam vizinhos semelhantes aos Mn presentes no ZnO, atentando é claro para distâncias diferentes aos primeiros vizinhos, o que contribui para as poucas diferenças apresentadas.

6 CONCLUSÕES

As modificações nas etapas convencionais do método de Pechini, propostas no trabalho, produziram pós microestruturados de óxido de zinco com diferentes concentrações de Mn incorporados. Os pós com concentrações de 0, 1, 2, 3, 4, 5 e 6% de Mn (% em mol) formaram policristais com estrutura cristalina wurtzita-hexagonal e livres de fases secundárias. No que diz respeito à temperatura do tratamento térmico a incorporação ocorre somente em temperaturas acima de 900°C. O estudo para tratamentos térmicos a 1200°C (temperatura limite dos fornos disponíveis) em atmosfera de argônio mostra que o limite de incorporação de Mn está em torno de 6%, uma vez que os resultados de difração de raios X indicam presença de fase secundária para composições nominais acima de 7% tratadas nessas condições. A fase secundária segregada nas amostras é o ZnMn_2O_4 .

A adição do citrato de Mn de forma controlada no gel polimérico contendo os íons de Zn e o controle da temperatura durante a rota de síntese das resinas poliméricas, precursora das amostras, evitou a formação de precipitados. Os tratamentos térmicos dos *puffs* em atmosfera com fluxo de argônio se mostraram mais favoráveis à obtenção de amostras com Mn incorporado na rede do ZnO. A inserção do manganês levou a um aumento dos parâmetros de rede da matriz de ZnO. Os aumentos dos parâmetros de rede obedecem a lei de *Vegard*, ou seja, para as amostras monofásicas (até 6% de Mn) o aumento é linear. As análises dos espectros Raman evidenciam a presença de defeitos estruturais presentes nas amostras, tais como: vacâncias de Oxigênio, vacâncias de Zinco e por portadores livres. Pela absorção de raios X, temos evidências que o estado de oxidação do Manganês é Mn^{+2} . A composição nominal das amostras foi confirmada pelas medidas de EDS.

7 PERSPECTIVAS E TRABALHOS FUTUROS

Sabendo que os defeitos estruturais, tais como: vacâncias de oxigênio, vacâncias de zinco, zinco intersticial e portadores livres, desempenham um papel importante na origem das propriedades magnéticas, pretendemos investigar através de medidas de fotoluminescência (PL), as densidades dos defeitos estruturais contidos em nossas amostras, bem como, investigar as propriedades magnéticas utilizando a magnetometria SQUID.

REFERÊNCIAS

- 1 ÖZGÜR, Ü. et al. A comprehensive review of ZnO materials and devices. **Journal Of Applied Physics**, v. 98, p. 41301, 2005.
- 2 BUNN, C. W. The lattice-dimensions of zinc oxide. **Proceedings of the Physical Society**, v. 47, p. 835-842, 1935.
- 3 DIETL, T. et al. Zener Model Description of Ferromagnetism in Zinc-Blende Magnetic Semiconductors. **Science**, v. 287, p. 1019-1022, 2000.
- 4 PRELLIER, W. et al. Laser ablation of Co:ZnO films deposited from Zn and Co metal targets on (0001) Al₂O₃ substrates. **Applied Physics Letters**, v. 82, p. 3490-3493, 2003.
- 5 YAN, S. S. et al. Ferromagnetism and magnetoresistance of Co–ZnO inhomogeneous magnetic semiconductors. **Applied Physics Letters**, v. 84, p. 2376-2379, 2004
- 6 FUKUMURA, T.; TOYOSAKI, H.; YAMADA, Y. Magnetic oxide semiconductors. **Semiconductor Science and Technology**, v. 20, p. S103-S111, 2005.
- 7 LEE, S. J. et al. Microstructural, optical, and magnetic properties of (Zn_{1-x}Mn_x) O thin films grown on (0 0 0 1) Al₂O₃ substrates. **Journal of Crystal Growth**, v. 276, p. 121-127, 2005.
- 8 BLASCO, J. et al. Extrinsic origin of ferromagnetism in doped ZnO. **Journal of Materials Chemistry**, v. 16, p. 2282-2288, 2006.
- 9 SRINET, G.; KUMAR, R.; SAJAL, V. Structural, optical, vibrational, and magnetic properties of sol-gel derived Ni doped ZnO nanoparticles, **Journal of Applied Physics**, v. 114, p. 033912, 2013.
- 10 ALMEIDA, V. M. et al. Room temperature ferromagnetism promoted by defects at zinc sites in Mn-doped ZnO. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 665, p. 406-414, 2016.
- 11 EL HAIMEUR, A. et al. Effect of tuning the structure on the optical and magnetic properties by various transition metal doping in ZnO/TM (TM = Fe, FeCo, Cr, and Mn) Thin Films. **Journal of Superconductivity and Novel Magnetism**, v. 31, p. 569-576, 2017.
- 12 ROUTHAY, U. et al. Origin of magnetism probed through electron spin resonance studies in Zn_{1-x}Mn_xO synthesized by chemical route. **Materials Chemistry and Physics**, v. 213, p. 52-55, 2018.

- 13 LEE, S. J. et al. Structural, optical, and magnetic properties of As-doped ($\text{Zn}_{0.93}\text{Mn}_{0.07}$) O thin films. **Applied Physics Letters**, v. 89, p. 022120, 2006.
- 14 ILYAS, U. et al. Alteration of Mn exchange coupling by oxygen interstitials in ZnO:Mn thin films. **Applied Surface Science**, v. 258, p. 6373-6378, 2012.
- 15 PECHINI, M. **Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor**. U. S. Patente n. 3330697, 1967.
- 16 EISBERG, R.; RESNICK, R. **Física quântica, átomos, moléculas, sólidos, núcleos e partículas**. Tradução de Paulo Costa Ribeiro, et al. Rio de Janeiro: Elsevier, 1979, p.587-600.
- 17 JAGADISH, C.; PEARTON, S. **Zinc oxide bulk, thin films and nanostructures: processing, properties, and applications**. Amsterdam: Elsevier, 2006.
- 18 TSUKAZAKI, A. et al. Repeated temperature modulation epitaxy for p-type doping and light-emitting diode based on ZnO. **Nature Materials**, v. 4, p. 42-46, 2005.
- 19 ZHANG, C. et al. Preparation and enhanced ferromagnetic, semi-conductive, and optical properties of Co-doped ZnO rod arrays. **Journal of Coatings Technology and Research**, v. 9, p. 621-628, 2012.
- 20 YILMAZ, S. et al. Structural, optical and magnetic properties of Ni-doped ZnO micro-rods grown by the spray pyrolysis method. **Chemical Physics Letters**, v. 525, p. 72-76, 2012.
- 21 KASUYA, T.; YANASE, A. Anomalous transport phenomena in Eu-chalcogenide alloys. **Reviews of Modern Physics**, v. 40, p. 684-696, 1968.
- 22 MAUGER, A.; GODART, C. The magnetic, optical, and transport-properties of representatives of a glass of magnetic semiconductors: The europium chalcogenides. **Physics Reports**, v. 141, p. 51-176, 1986.
- 23 WOLF, S. A. et al. Spintronics: A spin-based electronics vision for the future. **Science**, v. 294, p. 1488 - 1495, 2001.
- 24 DESGRENIERS, S. High-density phases of ZnO: structural and compressive parameters. **Physical Review B**, v. 58, p. 14102-14105, 1998.
- 25 KARZEL, H. et al. Lattice dynamics and hyperfine interactions in ZnO and ZnSe at high external pressures. **Physical Review B**, v.53, p.11425-11438, 1996.
- 26 DECREMPS, F. et al. Local structure of condensed zinc oxide. **Physical Review B**, v. 68, p. 104101, 2003.
- 27 ABRAHAMS, S.C.; BERNSTEIN, J.L. Remeasurement of the structure of hexagonal ZnO, **Acta Crystallographica, Section B**, v. 25, p. 1233-1236, 1969.

- 28 OGALE, S. B. Diluted Doping, Defects, and Ferromagnetism in Metal Oxide Systems. **Advanced Materials**, v. 22, p. 3125-3155, 2010.
- 29 PEARTON, S. J. et al. Dilute magnetic semiconducting oxides. **Semiconductor Science and Technology**, v. 19, p. R59-74, 2004.
- 30 SOUZA, T. E. et al. Structural and Magnetic Properties of Dilute Magnetic Oxide Based on Nanostructured Co-Doped Anatase TiO₂ (Ti_{1-x}Co_xO_{2-δ}), **Journal of Physical Chemistry C**, v. 2, p. 13252-13260, 2013.
- 31 CHANG, G. S. et al. Defect-induced ferromagnetism in Mn-doped Cu₂O, **Journal Of Physics: Condensed Matter**, v. 20, p. 215216-215221, 2008.
- 32 PARK, Y. R.; KIM, K. J. Sputtering growth and optical properties of [100]-oriented tetragonal SnO₂ and its Mn alloy films. **Journal of Applied Physics**, v. 94, p. 6401-6404, 2003.
- 33 OGALE, S. B. et al. High temperature ferromagnetism with a giant magnetic moment in transparent Co-doped SnO_{2-δ}. **Physical Review Letters**, v. 91, p. 077205, 2003.
- 34 MATSUMOTO, Y. et al. Room-temperature ferromagnetism in transparent transition metal-doped titanium dioxide. **Science**, v. 291, p. 854-856, 2001.
- 35 PAN, F. et al. Ferromagnetism and possible application in spintronics of transition-metal-doped ZnO films. **Materials Science and Engineering**, v. 62, p.1-35, 2008.
- 36 FUKUMURA, T. et al. Exploration of oxide-based diluted magnetic emiconductors toward transparent spintronics. **Applied Surface Science**, v. 223, p. 62-67, 2004.
- 37 FUKUMURA, T.; TOYOSAKI, H.; YAMADA, Y. Magnetic oxide semiconductors. **Semiconductor Science and Technology**, v. 20, p. S103-S111, 2005.
- 38 GRIFFIN, K. A. et al. Intrinsic ferromagnetism in insulating cobalt doped anatase TiO₂. **Physical Review Letters**, v. 94, p. 157204, 2005.
- 39 TOYOSAKI, H. et al. Anomalous Hall effect governed by electron doping in a room-temperature transparent ferromagnetic semiconductor. **Nature Materials**, v. 3, p. 221-224, 2004.
- 40 FUKUMURA, T. et al. Role of charge carriers for ferromagnetism in cobalt-doped rutile TiO₂. **New Journal of Physics**, v. 10, p. 055018, 2008.
- 41 HONG, N. H. et al. Does Mn doping play any key role in tailoring the ferromagnetic ordering of TiO₂ thin films? **Applied Physics Letters**, v. 89, p. 252504, 2006.
- 42 XU, Q. et al. Room temperature ferromagnetism in ZnO films due to defects. **Applied Physics Letters**, v. 92, p. 082508, 2008.

- 43 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, 2013.
- 44 SHARMA, P. et al. Ferromagnetism above room temperature in bulk and transparent thin films of Mn-doped ZnO. **Nature Materials**, v. 2, p. 673-677, 2003.
- 45 KUNDALIYA, D. C. et al. On the origin of high-temperature ferromagnetism in the low-temperature-processed Mn-Zn-O system. **Nature Materials**, v. 3, p. 709-714, 2004.
- 46 OGALE, S. B. et al. Dilute Doping, Defects, and Ferromagnetism in Metal Oxide Systems. **Advanced Materials**, v. 29, p. 3125-3155, 2010.
- 47 DUTTA, S. et al. Role of defects in tailoring structural, electrical and optical properties of ZnO. **Progress in Materials Science**, v.54, p. 89-136, 2009.
- 48 GAO, Q. et al. Correlation between oxygen vacancies and dopant concentration in Mn-doped ZnO nanoparticles synthesized by co-precipitation technique. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 684, p. 669-676, 2016.
- 49 ABDEL-BASET, T. A. et al. Magnetic properties of chromium-doped ZnO. **Journal of Superconductivity e Novel Magnetism**, v. 29, p. 1937-1942, 2016.
- 50 TAI, L. W.; LESSING, P. A. Modified resin-intermediate processing of perovskite powders: part I. optimization of polymeric precursor. **Journal of Materials Research**, v. 7, p. 502-510, 1992.
- 51 LEITE, E. R. et al. Influence of polymerization on the synthesis of SrTiO₃; part I. characteristics of the polymeric precursors and their thermal decomposition. **Ceramics International**, v. 21, p. 143-152, 1995.
- 52 LISBOA FILHO, P. N. et al. Magnetic behavior at low temperatures of Ti oxide polycrystalline samples. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 24, p. 241-245, 2002.
- 53 NEVES, P. P. et al. Synthesis and characterization of the β -BaB₂O₄ phase obtained by the polymeric precursor method. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 29, p. 89-96, 2004
- 54 ZANETTI, S. M. et al. Cracks developed during SrTiO₃ thin-film preparation from polymeric precursors. **Applied Organometallic Chemistry**, v. 13, p. 373-382, 1999.
- 55 RONCONI, M. C. et al. Insights for phase control in TiO₂ nanoparticles from polymeric precursors method. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 466, p. 435-438, 2008.

- 56 ZANETTI, S. M. et al. Cracks developed during SrTiO₃ thin-film preparation from polymeric precursors. **Applied Organometallic Chemistry**, v. 13, p. 373-382, 1999.
- 57 KAKIHANA, M.; YOSHIMURA, M. Synthesis and characteristics of complex multicomponent oxides prepared by polymer complex method. **Bulletin Chemical Society of Japan**, v. 72, p. 1427-1443, 1999.
- 58 ASHCROFT, N. W. **Física do estado sólido**. Tradução de Maria Lucia Godinho de Oliveira. São Paulo: Cengage Learning, 2011.
- 59 CALLISTER, W. D. A estrutura dos sólidos cristalinos. In: **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. Tradução de Sergio Murilo Stamile Soares. Rio de Janeiro: LTC, 2008, p. 49-52.
- 60 RIETVELD, H. M. J. A Profile Refinement Method for Nuclear and Magnetic Structures. **Journal of Applied Crystallography**. v.2, p. 65-71, 1969.
- 61 PECHARSKY, V.; ZAVALIJ, P. **Fundamentals of powder diffraction and structural characterization of materials**. New York: Springer Science, 2008
- 62 LARSON, A. C.; VON DREELE, R. B. Gsas "Generalized Structure Analysis System". **Report Los Alamos National Laboratory**, p. 86-748, 1994.
- 63 TOBY, B. EXPGUI, a graphical user interface for GSAS. **Journal of Applied Crystallography**, v. 34, p. 210-213, 2001.
- 64 GUINETIERE, R. **X-ray Diffraction by Polycrystalline Materials**. Londres: Wiley-ISTE, 2007.
- 65 CLEARFIELD, A, ET AL. **Principles and Applications of Powder Diffraction**. Nova Jérícia: Wiley, 2008.
- 66 EISBERG, R.; RESNICK, R. **Física quântica, átomos, moléculas, sólidos, núcleos e partículas**. Tradução de Paulo Costa Ribeiro, et al. Rio de Janeiro: Elsevier, 1979, p. 548-549.
- 67 BROWNE, W. R.; MCGARVEY, J. J. The Raman effect and its application to electronic spectroscopies in metal-centered species: Techniques and investigations in ground and excited states. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 251, p. 454-473, 2007.
- 68 FERRARO, J. R.; NAKAMOTO, K.; BROWN, W. **Introductory Raman Spectroscopy**. New York: Elsevier Science, 2003.
- 69 PAIVA D. L. et al. **Introdução à espectroscopia**. São Paulo: Cengage Learning, 2015.

- 70 DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I. **Microscopia eletrônica de varredura: aplicações e preparação de amostras: materiais poliméricos, metálicos e semicondutores**. Porto Alegre: EDIPUCRS, 2007.
- 71 MAZALI, I. O. **Exafs como técnica de caracterização estrutural de materiais: fundamentos teóricos e aplicações**. 1998. 33f. Monografia (Exame Geral de Qualificação de Doutorado). Instituto de Física "Gleb Wataglin", Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1998.
- 72 SKOOG, A. D. et al. **Fundamentos de Química Analítica**, 8. ed. São Paulo: Editora Thomson, 2006.
- 73 MCMURRY, J. **Química orgânica**, 8. ed, México: Cengage Learning, 2012.
- 74 VOLLHARDT, P.; SCHORE, N. **Química orgânica: estrutura e função**, 6. ed. Porto Alegre: Bookman, 2013.
- 75 RICHEY, JR.; HERMAN, G. **Química orgânica**. Tradução de Marília Ottoni da Silva Pereira, et al. Rio de Janeiro: Prentice – Hall do Brasil, 1986.
- 76 ABRAHAMS, S.C.; BERNSTEIN, J.L. Remeasurement of the structure of hexagonal ZnO. **Acta Crystallographica B**, v. 25, p.1233-1236, 1969.
- 77 THOMPSON, P.; COX, D. E.; HASTINGS, J. B. Rietveld refinement of debye-scherrer synchrotron x-ray data from Al₂O₃. **Journal of Applied Crystallography**, v. 20, p. 79-83, 1987.
- 78 HASNAIN, S. S. Report on the International Workshops on Standards and Criteria in XAFS. In: **X-ray Absorption Fine Structure: Proceedings of the VI International Conference on X-ray Absorption Fine Structures**. New York: Ellis Horwood, 1991, p. 752.
- 79 IONASHIRO, M. **Giolito: Fundamentos da termogravimetria, análise térmica diferencial e calorimetria exploratória diferencial**. São Paulo: Giz Editorial, 2004.
- 80 DAMEN T. C.; PORTO S. P. S.; TELL B. Raman Effect in Zinc Oxide. **Physical Review**, v. 142, p. 570-574, 1966.
- 81 CUSCÓ, R. et al. Temperature dependence of Raman scattering in ZnO. **Physical Review**, v. 75, p. 165202, 2007.
- 82 CONG, C. J. et al. Effects of temperature on the ferromagnetism of Mn-doped ZnO nanoparticles and Mn-related Raman vibration. **Nanotechnology**, v.17, p. 1520-1526, 2006.
- 83 SCHUMM, M. Secondary phase segregation in heavily transition metal implanted ZnO. **Journal of Applied Physics**, v. 105, p. 083525, 2009.

- 84 RUBIO, F. M. et al. Some clues about the interphase reaction between ZnO and MnO₂ oxides. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 182, p. 1211-1216, 2009.
- 85 KUMAR, S. et al. Sol-Gel-Derived ZnO: Mn Nanocrystals: Study of Structural, Raman, and Optical Properties. **The Journal of Physical Chemistry C**, v.116, p. 16700-16708, 2012.
- 86 MARTINS, J. B. L. et al. Análise teórica da interação de CO, CO₂ e NH₃ com ZnO. **Química Nova**, v.27, p. 10-16, 2004.
- 87 DOLE, B.N. et al. Structural studies of Mn doped ZnO nanoparticles. **Current Applied Physics**, v. 11, p.762-766, 2011.
- 88 ELILARASSI, R.; CHANDRASEKARAN, G. Structural, optical and magnetic properties of nanoparticles of ZnO: Ni – DMS prepared by sol–gel method. **Materials Chemistry and Physics**, v.123, p. 450-455, 2010.
- 89 SHARMA, D.; JHA, R. Transition metal (Co, Mn) co-doped ZnO nanoparticles: Effect on structural and optical properties. **Journal of Alloys and Compounds**, v.698, p. 532-538, 2017.
- 90 GAO, Q. et al. Effects of Mn dopant on tuning carrier concentration in Mn doped ZnO nanoparticles synthesized by co-precipitation technique. **Journal of Materials Science**, v. 29, p. 3568-3575, 2018.
- 91 VEGARD, L. Die Konstitution der Mischkristalle und die Raumbfüllung der Atome. **Zeitschrift für Physik**, v. 5, p. 17-26, 1921.
- 92 PRADHAN, A. K. et al. Structural and spectroscopic characteristics of ZnO and ZnO:Er³⁺ nanostructures. **Journal of Physics**, v. 16, p. 7123-7129, 2004.
- 93 DU, C. L. et al. Raman Spectroscopy of (Mn Co)-codoped ZnO films. **Journal of Applied Physics**, v. 99, p. 123515, 2006.
- 94 PELLICER, P. P. 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, p. 251-254, 2007.
- 95 TITOV et al. X-ray absorption near-edge structure and valence state of Mn in (Ga,Mn)N. **Physical Review B**, v. 72, p. 115209, 2005.
- 96 LONG, T. P. et al. Local structure and paramagnetic properties of Zn_{1-x}Mn_xO. **Journal of Applied Physics**, v. 110, p. 63912, 2011.
- 97 YAN W. et al. Zn vacancy induced room-temperature ferromagnetism in Mn-doped ZnO. **Appl. Phys. Lett**, v. 91, p. 62113, 2007.

APÊNDICE A - IMAGENS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA E COLETAS DE DADOS POR EDS.

Micrografias representativas obtidas por MEV e espectros de EDS para amostras do sistema $Zn_{(1-x)}Mn_xO$.

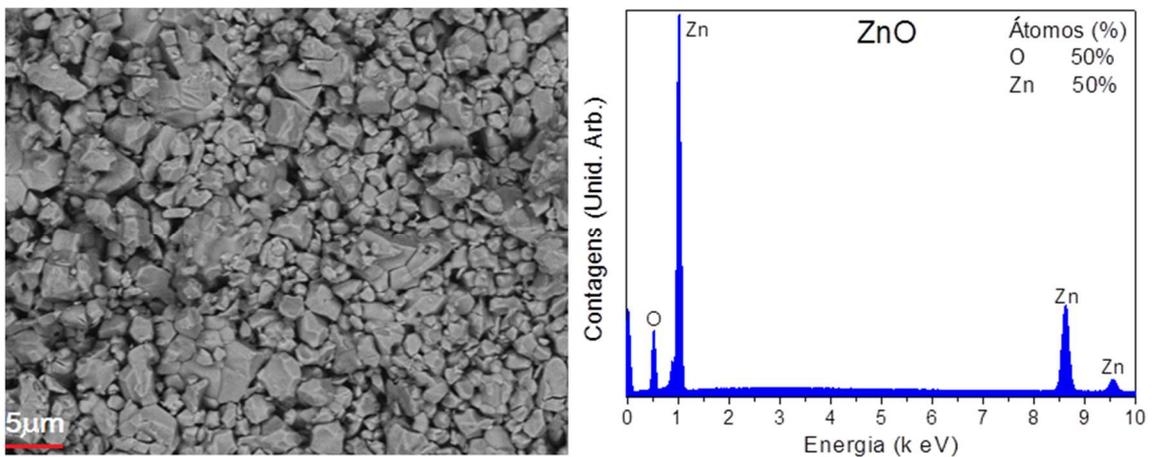


Figura 48 – A esquerda, temos a micrografia representativa obtida por MEV para a amostra de ZnO Puro e a direita, temos seu espectro de EDS.

Fonte: Do autor

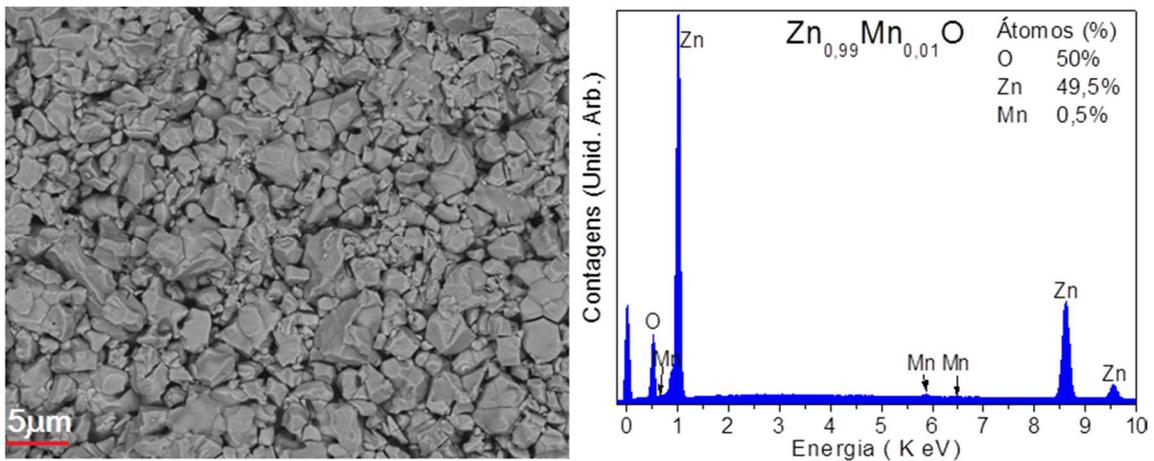


Figura 49 – A esquerda, temos a micrografia representativa obtida por MEV para a amostra de $Zn_{0,99}Mn_{0,01}O$ e a direita, temos seu espectro de EDS.

Fonte: Do autor

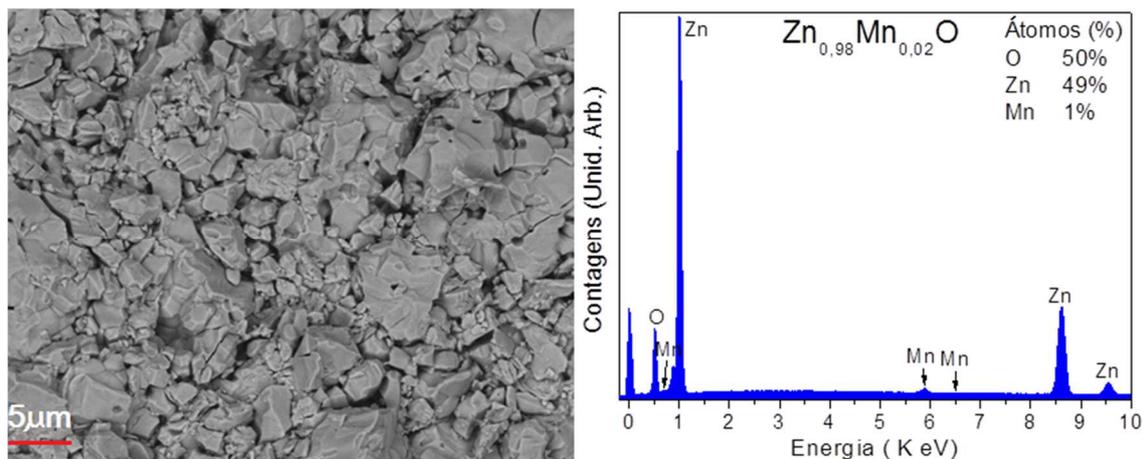


Figura 50 – A esquerda, temos a micrografia representativa obtida por MEV para a amostra de $Zn_{0,98}Mn_{0,02}O$ e a direita, temos seu espectro de EDS.

Fonte: Do autor

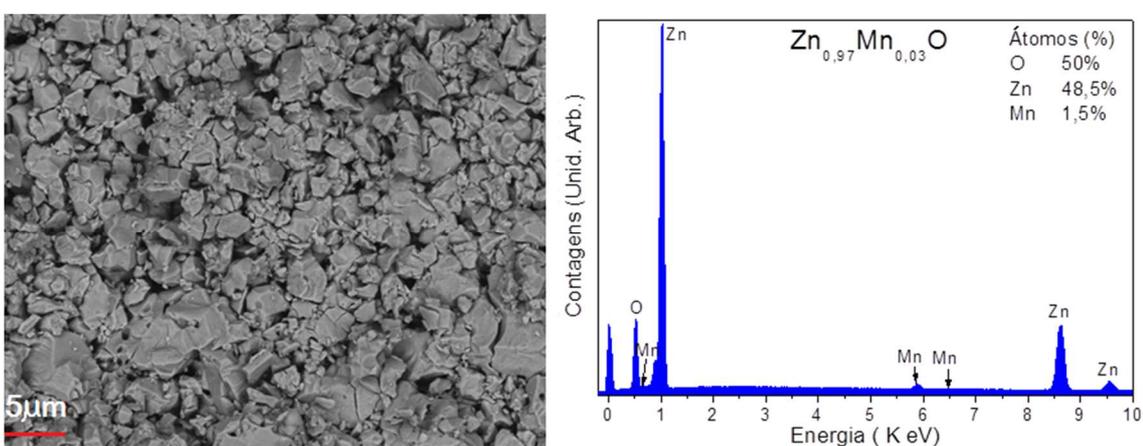


Figura 51 – A esquerda, temos a micrografia representativa obtida por MEV para a amostra de $Zn_{0,97}Mn_{0,03}O$ e a direita, temos seu espectro de EDS.

Fonte: Do autor

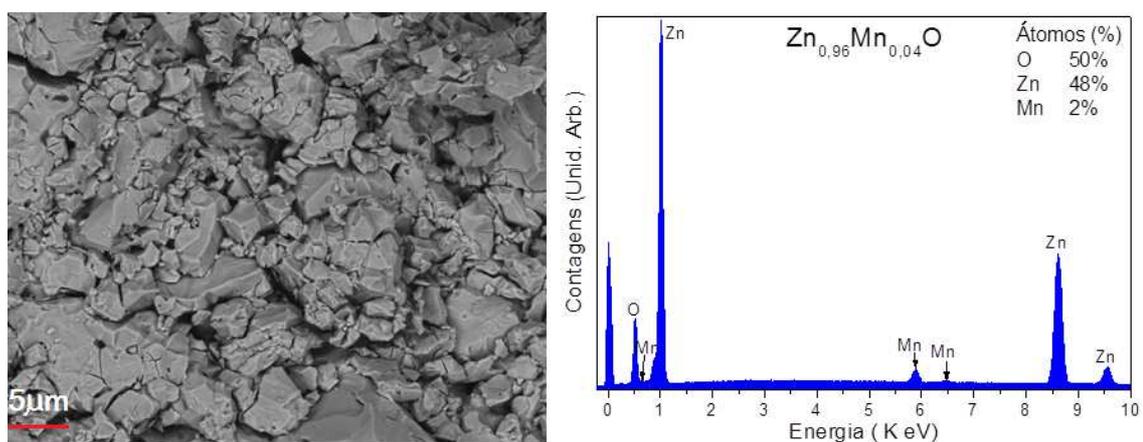


Figura 52 – A esquerda, temos a micrografia representativa obtida por MEV para a amostra de $Zn_{0,96}Mn_{0,04}O$ e a direita, temos seu espectro de EDS.

Fonte: Do autor

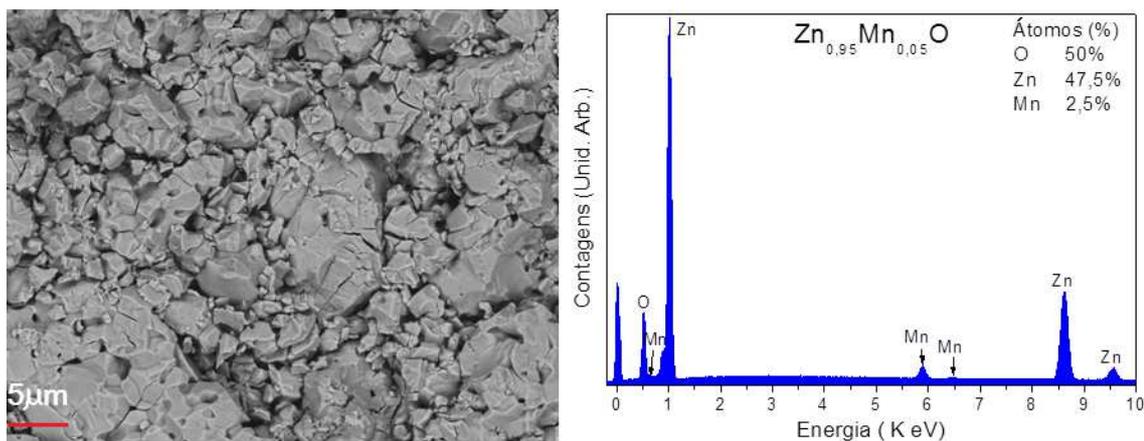


Figura 53 – A esquerda, temos a micrografia representativa obtida por MEV para a amostra de $Zn_{0,95}Mn_{0,05}O$ e a direita, temos seu espectro de EDS.

Fonte: Do autor

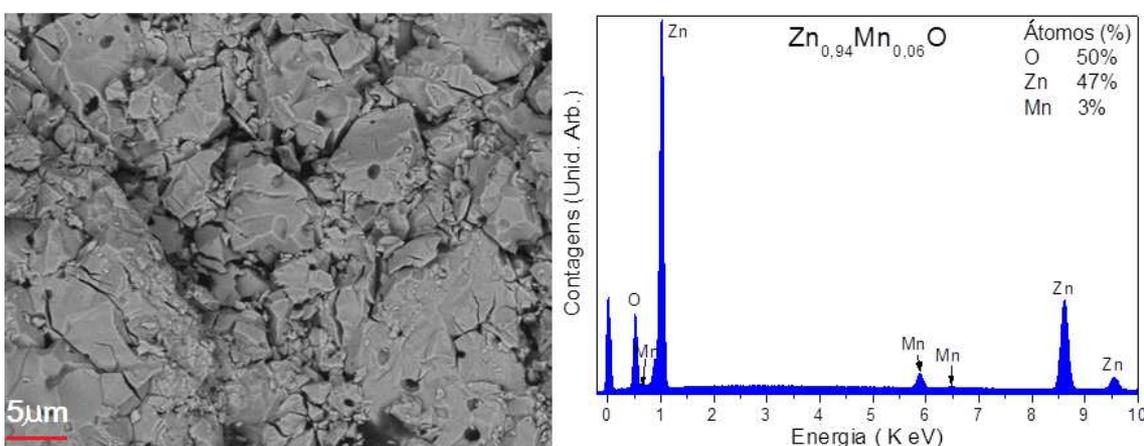


Figura 54 – A esquerda, temos a micrografia representativa obtida por MEV para a amostra de $Zn_{0,94}Mn_{0,06}O$ e a direita, temos seu espectro de EDS.

Fonte: Do autor

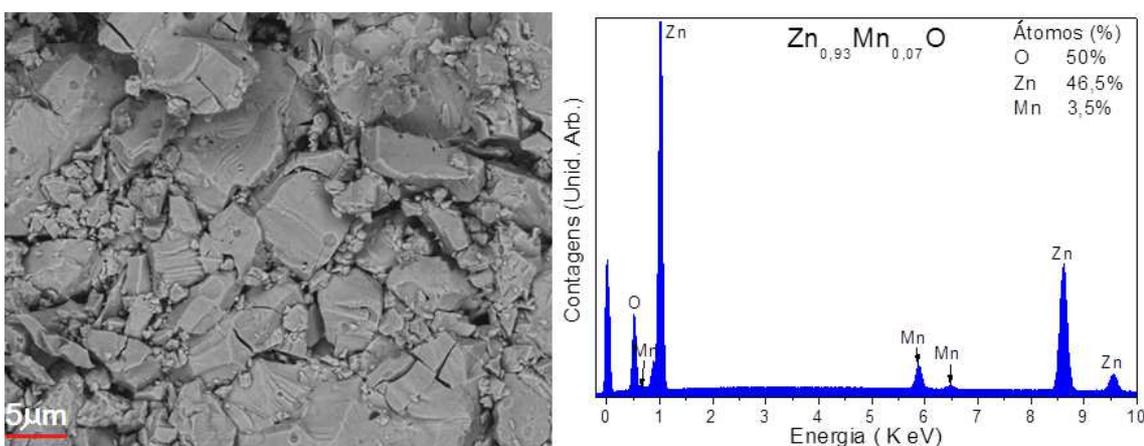


Figura 55 – A esquerda, temos a micrografia representativa obtida por MEV para a amostra de $Zn_{0,93}Mn_{0,07}O$ e a direita, temos seu espectro de EDS.

Fonte: Do autor

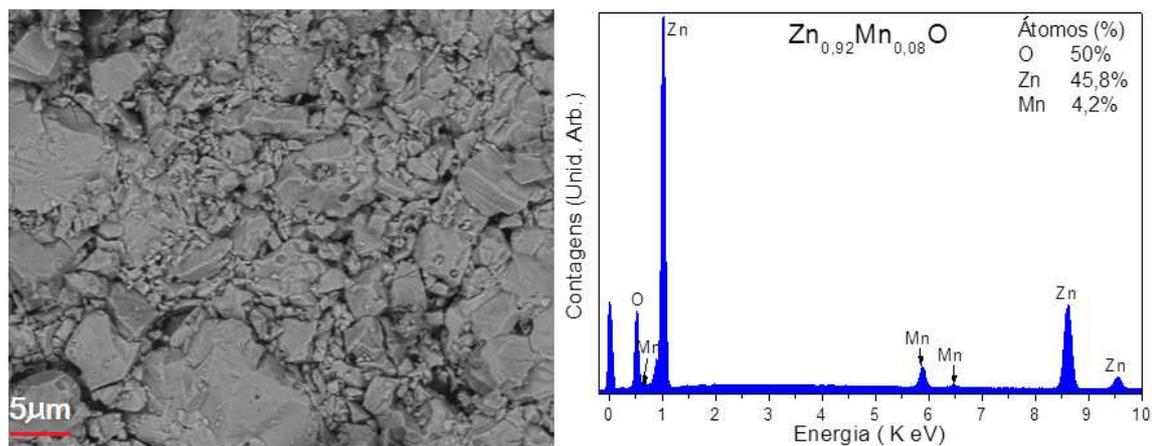


Figura 56 – A esquerda, temos a micrografia representativa obtida por MEV para a amostra de $Zn_{0.92}Mn_{0.08}O$ e a direita, temos seu espectro de EDS.

Fonte: Do autor