

Universidade Federal de São Carlos
Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Departamento de Física

Camila Ianhez Pereira dos Santos

***“Análise e Caracterização de Óxido de Zinco dopado com
Manganês”***

São Carlos - SP
2017

Universidade Federal de São Carlos
Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Departamento de Física

Camila Ianhez Pereira dos Santos

***Análise e Caracterização de Óxido de Zinco dopado
com Manganês***

Monografia apresentada ao Curso de Física da
Universidade Federal de São Carlos como parte
dos requisitos necessários para a obtenção do
grau de BACHAREL em Física.

Orientador: Prof. Dr. Marcio Peron Franco de Godoy

São Carlos - SP
2017

Resumo

O Óxido de Zinco (ZnO) é um material muito interessante devido ao seu grande *gap* óptico (3,37 eV) adequado para a construção de dispositivos opto-eletrônicos transparentes. Atualmente, a introdução de Manganês (Mn) em semicondutores de *gap* largo é um tópico muito discutido por causa das suas propriedades magnéticas e ópticas. Muitos métodos podem ser aplicados para obter ZnO dopado com Mn. Nesse trabalho, nós investigamos filmes finos de ZnO dopados com Mn em diferentes concentrações (até 10%), além de duas amostras para referência, uma de ZnO e outra de Mn₃O₄. As amostras foram crescidas através da técnica de Spray-Pirólise sob substratos de vidro usando como precursores acetato de zinco di-hidratado e acetato de manganês tetra-hidratado em soluções aquosas com molaridade 10⁻². O sistema foi caracterizado por Difração de Raios-X (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), e Transmitância e Absorbância ópticas. O ZnO e o Mn₃O₄ foram identificados pela DRX na fase wurtzita (crescido preferencialmente na direção (002)) e na fase hausmanita (crescido preferencialmente na direção (121)), respectivamente. O tamanho de cristalito na amostra de ZnO foi de aproximadamente 13 nm. Esse tamanho decresceu 25% a partir da amostra de Mn3%, e não houve evidências de fases secundárias relacionadas ao Mn. Não houve uma alteração significativa no valor do *gap* óptico até 7% de Mn. As amostras foram divididas na metade para serem submetidas a tratamento térmico a 500°C durante uma hora. A análise por DRX mostrou que o Mn₃O₄ sofreu uma mudança de fase tornando-se α -Mn₂O₃ na fase bixbiita sem possuir direção de crescimento preferencial, com tamanho de cristalito de aproximadamente 25 nm. As imagens obtidas por MEV mostraram uma segregação de Mn após o tratamento térmico. Há também uma diminuição do valor de *gap* óptico a partir de 1% de Mn inserido na rede, corroborando a interpretação de segregação do Mn para as amostras tratadas termicamente. Nossos resultados indicam que o método de Spray-Pirólise é um caminho conveniente para produzir amostras bem diluídas de filmes finos de ZnMnO.

Palavras-chave: óxidos, semicondutor magnético diluído, filmes finos.

Abstract

Zinc Oxide (ZnO) is a very interesting material due to its wide bandgap (3.37eV) suitable to transparent optoelectronic devices. Manganese (Mn) incorporation in wide bandgap semiconductors is a current topic due to new magnetic and optical properties. Many methods can be applied to obtain Mn-doped ZnO. This work shows an investigation of ZnO thin films doped with Mn at different concentrations (up to 10%) as well two reference-samples: Mn_3O_4 and ZnO. The samples were grown by Spray Pyrolysis on top of glass substrates using as precursors zinc acetate dihydrate and manganese acetate tetrahydrate in aqueous solution with 10^{-2} molarity. The system was characterized by X-ray Diffraction (XRD), Scanning Electron Microscopy (SEM), and Optical Transmittance and Absorbance. ZnO and Mn_3O_4 were identified by XRD as wurtzite phase (grown preferentially along the (002) direction) and hausmannite phase (grown preferentially along the (121) direction), respectively. The crystallite size in the sample of ZnO was approximately 13 nm. This size decreased a quarter from 3% Mn-doping with no evidence of secondary Mn-related phases. There was no significant change in the optical gap value up to 7% Mn. Half of the samples was subjected to an annealing at 500°C during one hour. XRD analysis indicated a phase transition from Mn_3O_4 to $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$ in the bixbiite phase without a preferential growth direction, and a crystallite size around 25 nm. The images obtained by SEM for as-grown and annealed samples showed Mn segregation after thermal treatment. The bandgap decreased above 1% Mn inserted in the lattice, which corroborates the Mn-segregation for the annealed samples. Our results indicate that the Spray Pyrolysis method is a convenient route to obtain well diluted ZnMnO thin films.

Keywords: oxides, diluted magnetic semiconductor, thin films.

“Em geral, procuramos por uma nova lei pelo seguinte processo: primeiro fazemos uma suposição. Não ria, essa é a parte mais importante. Então você acha as consequências. Compara as consequências com a experiência. Se ela divergir da experiência, a suposição estava errada. Essa declaração simples é a chave da ciência. Não importa que a sua suposição seja bela, ou que você seja muito inteligente, ou seja lá o que for. Se divergir da experiência, você está errado. E isso é tudo.”

Richard Feynman

Lista de Figuras

<i>Figura 1: Temperaturas de Curie calculados por Dietl et. al. para diferentes semicondutores dopados com 5 % Mn.</i>	<i>11</i>
<i>Figura 1.1: Ilustração da estrutura de bandas para (a) materiais isolantes, (b) materiais semicondutores e (c) materiais condutores.</i>	<i>13</i>
<i>Figura 1.2 – Ilustração da estrutura cristalina wurtzita do ZnO. a) célula unitária (linhas pretas). b) vista superior. c) célula unitária com 4 átomos, dos átomos de cada elemento.</i>	<i>15</i>
<i>Figura 2.1: Principais técnicas utilizadas atualmente para a obtenção de filmes finos.</i>	<i>17</i>
<i>Figura 2.2: Ilustração da ocorrência de difração em um material</i>	<i>19</i>
<i>Figura 2.3: Ilustração do mecanismo de funcionamento interno de um microscópio eletrônico de varredura.</i>	<i>21</i>
<i>Figura 2.4: Ilustração de um feixe de luz incidente (I_0) passando por um material de espessura l, densidade c e coeficiente de absorção α, além do feixe de luz transmitido (I_1).</i>	<i>22</i>
<i>Figura 3.1: Sistema usado para crescimento das amostras de $ZnO(1-x)MnxO$ através da Spray-Pirólise. A solução precursora é carregada pelo gás de arraste até o bico pulverizador, onde esta é pulverizada em cima do substrato (vidro) -que está na temperatura da chapa de cerâmica -e acontece a pirólise, agregando o material nele, formando amostras de filmes finos.</i>	<i>25</i>
<i>Figura 3.2: Amostras $ZnO:Mn$, da esquerda para a direita: vidro, ZnO, $Mn1\%$, $Mn3\%$, $Mn5\%$, $Mn7\%$, $Mn10\%$ e Mn_3O_4.</i>	<i>26</i>
<i>Figura 4.1: Difração de R-X do ZnO.</i>	<i>29</i>
<i>Figura 4.2: Difração de R-X do Mn_3O_4.</i>	<i>30</i>
<i>Figura 4.3: DRX de todas as amostras obtidas sem tratamento térmico.</i>	<i>31</i>
<i>Figura 4.4: DRX de todas as amostras obtidas com tratamento térmico.</i>	<i>32</i>
<i>Figura 4.5: Difração de R-X do Mn_2O_3.</i>	<i>33</i>
<i>Figura 4.6: Tamanho do Cristalito das amostras com e sem Tratamento Térmico.</i>	<i>35</i>

<i>Figura 4.7: Imagens de MEV com ampliação de 1000x das amostras de ZnMnO. Da esquerda para a direita: ZnO, Mn1%, Mn3%, Mn5%, Mn7%, Mn10% e Mn3O4.</i>	<i>36</i>
<i>Figura 4.8: Imagens de MEV com ampliação de 5000x das amostras de ZnMnO. Da esquerda para a direita: ZnO, Mn1%, Mn3%, Mn5%, Mn7%, Mn10% e Mn3O4.</i>	<i>37</i>
<i>Figura 4.9: Imagens de MEV com ampliação de 10000x das amostras de ZnMnO. Da esquerda para a direita: ZnO, Mn1%, Mn3%, Mn5%, Mn7%, Mn10% e Mn3O4.</i>	<i>38</i>
<i>Figura 4.10: Imagens de MEV com ampliação de 100x das amostras de ZnMnO. Da esquerda para a direita: Mn1%, Mn5%, Mn7% e Mn3O4 (500x).</i>	<i>39</i>
<i>Figura 4.11: Imagem de MEV com ampliação de 200x para a amostra de Mn3O4.</i>	<i>40</i>
<i>Figura 4.12: Imagens de MEV com ampliação de 1000x das amostras de ZnMnO. Da esquerda para a direita: ZnO, Mn1%, Mn3%, Mn5%, Mn7% e Mn10%.</i>	<i>41</i>
<i>Figura 4.13: Imagens de MEV com ampliação de 5000x das amostras de ZnMnO. Da esquerda para a direita: ZnO, Mn1%, Mn3%, Mn5%, Mn7% e Mn10%.</i>	<i>41</i>
<i>Figura 4.14: Transmitância para amostras antes do Tratamento Térmico.</i>	<i>42</i>
<i>Figura 4.15: Transmitância para amostras depois do Tratamento Térmico.</i>	<i>43</i>
<i>Figura 4.16: Absorbância para amostras antes do Tratamento Térmico.</i>	<i>44</i>
<i>Figura 4.17: Absorbância para amostras depois do Tratamento Térmico.</i>	<i>45</i>
<i>Figura 4.18: Energia de Gap para amostras de $Zn_{(1-x)}Mn_xO$ antes do Tratamento Térmico.</i>	<i>47</i>
<i>Figura 4.19: Energia de Gap para amostras de $Zn_{(1-x)}Mn_xO$ depois do Tratamento Térmico.</i>	<i>47</i>
<i>Figura 4.20: Gap Óptico das amostras com e sem Tratamento Térmico.</i>	<i>48</i>

Lista de Tabelas

<i>Tabela 3.I: Volume de solução pura utilizado para as soluções precursoras de cada amostra.</i>	<i>24</i>
<i>Tabela 3.II: Parâmetros de crescimento das amostras.</i>	<i>26</i>
<i>Tabela 4.I: Valor do tamanho de cristalito D das amostras.</i>	<i>34</i>
<i>Tabela 4.II: Valor da espessura das amostras obtidos através de um perfilômetro dektak.</i>	<i>46</i>
<i>Tabela 4.III: Valor da Energia de Gap das amostras.</i>	<i>48</i>

Sumário

I	Introdução	10
1	CARACTERÍSTICAS E PROPRIEDADES DO ZnO	13
1.1	Semicondutores	13
1.2	Óxido de Zinco (ZnO)	15
2	FUNDAMENTOS TEÓRICOS	16
2.1	Técnicas Experimentais	16
2.1.1	<i>Spray-Pirólise</i>	16
2.1.2	<i>Tratamento Térmico</i>	18
2.2	Técnicas de Caracterização	19
2.2.1	<i>Difração de Raios-X (DRX)</i>	19
2.2.2	<i>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)</i>	20
2.2.3	<i>Transmitância e Absorbância</i>	21
3	METODOLOGIA	23
3.1	Procedimentos experimentais	24
3.2	Procedimentos de caracterização	26
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	28
4.1	Caracterização Estrutural e Morfológica	28
4.1.1	<i>Difração de Raios-X</i>	28
4.1.2	<i>Microscopia Eletrônica de Varredura</i>	35
4.2	Caracterização Óptica	42
4.2.1	<i>Transmitância</i>	43
4.2.2	<i>Absorbância</i>	44
III	Conclusão	49
IV	Referências	51

I Introdução

A motivação usada para desenvolvimento desse trabalho é a aplicação dos materiais estudados na tecnologia de semicondutores, como na sua potencial utilização como óxido transparente condutor (TCO) [1,2], tanto em circuitos eletrônicos transparentes como em eletrodos de células solares. A abundância e baixo custo dos semicondutores de *gap* largo, como o ZnO, TiO₂ e SnO₂ são fatores que intensificaram sua pesquisa na síntese de óxidos semicondutores que substituam o óxido de índio dopado com estanho (ITO) na indústria microeletrônica. É interessante notar que a condutância nesse tipo de material possui uma forte dependência dos métodos usados para fabricação.

Outra possível aplicação é na construção de novos semicondutores magnéticos diluídos (DMS) - materiais que acoplam propriedades semicondutoras e ferromagnéticas de maneira a aumentar suas vantagens com relação aos dispositivos semicondutores convencionais, tais como o aumento da velocidade de processamento de dados, o armazenamento de dados de alta densidade, o baixo consumo de energia, entre outros. Os primeiros estudos realizados sobre os DMS concentraram-se no GaAs e InAs dopados com Mn, porém a temperatura máxima para o material apresentar comportamento ferromagnético (denominado *temperatura de Curie*) está muito abaixo da temperatura ambiente (ao redor de 170 K e 35 K para os dois sistemas, respectivamente), tornando-os inutilizáveis para a maioria das aplicações [3]. Em estudos posteriores, Dietl *et. al.* [4] calcularam a temperatura de Curie para diversos semicondutores dopados com 5% de Mn utilizando o modelo de Zener, e mostraram que os semicondutores GaN e o ZnO apresentam temperaturas de Curie acima da temperatura ambiente (*Figura 1*). Esse resultado despertou um forte interesse no sistema de ZnO dopado com metais de transição, como o Mn, usado nesse trabalho para a obtenção de filmes finos de $Zn_{(1-x)}Mn_xO$ e óxido de manganês. Os estudos que foram feitos acerca dos DMS indicam que o método utilizado para a obtenção do material tem muita influência nas propriedades observadas, o que levou a diferentes técnicas utilizadas para seu crescimento.

O Manganês, por sua vez, tem sido alvo de muita atenção nas últimas décadas por causa da aplicação tecnológica que envolve seus óxidos, onde estão

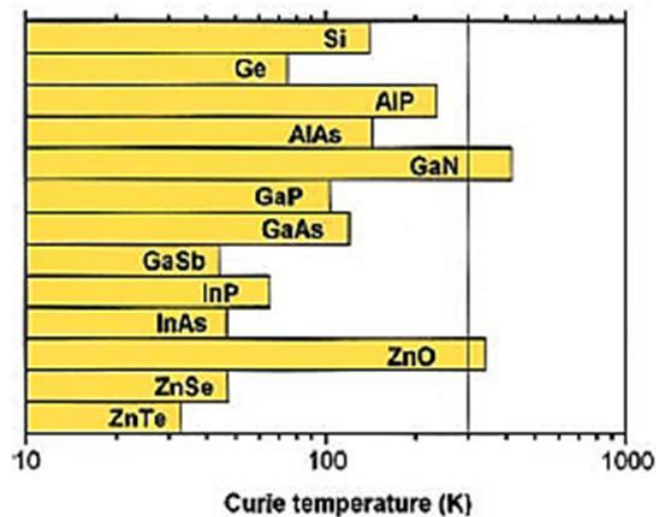


Figura 1: Temperaturas de Curie calculados por Dietl et. al. para diferentes semicondutores dopados com 5 % Mn.

sendo descobertas muitas propriedades físicas e químicas [5]. O óxido de manganês possui estruturas complexas, que se cristalizam em MnO , Mn_3O_4 , Mn_2O_3 e MnO_2 devido à existência de três tipos de estados oxidativos de manganês (Mn^{2+} , Mn^{3+} e Mn^{4+}) [6]. Assim, esses vários estados de oxidação e localização dos íons de Mn na célula unitária modificam as suas propriedades estruturais, elétricas e magnéticas. Entre eles, o Mn_3O_4 (encontrado na natureza como mineral hausmanita [$Mn^{2+}(Mn_2^{3+})O_4$]), é um dos óxidos mais importantes pois tem sido amplamente utilizado como fonte principal de materiais de ferrite [7], dispositivos de armazenamento elétrico [8], catalisador ativo para a decomposição do azul de metileno [9], a oxidação do metano e do monóxido de carbono [10], além da catálise e síntese química para limitar a emissão de NO_x , que fornece um método poderoso para controlar poluição atmosférica [11].

Ao contrário dos óxidos metaestáveis, óxidos de manganês estáveis e bem conhecidos são fáceis de preparar. Geralmente, a oxidação de Mn^{2+} na fase hausmanita metaestável se modifica e forma MnO_2 , que é termodinamicamente estável. Dessa maneira, é muito importante controlar as condições de crescimento para obter o óxido de Mn esperado.

Como mostrado em várias situações anteriores, para caracterizarmos bem certo material de maneira a obter suas propriedades, se mostra indispensável o acompanhamento e controle das condições de crescimento deste, e é por esse motivo que para as caracterizações ópticas e estruturais dos filmes finos de

$Zn_{(1-x)}Mn_xO$ propostos nesse trabalho, todas as amostras aqui discutidas foram produzidas em laboratório usando a técnica de Spray-Pirólise (com a vantagem de sua praticidade e baixo custo), fechando todo um ciclo de análises e estudos completo desses materiais.

1 Características e propriedades do ZnO

1.1 Semicondutores

Os materiais semicondutores diferenciam-se de materiais isolantes e condutores no que diz respeito à *condutividade elétrica*. Os isolantes elétricos possuem elétrons que não têm facilidade de movimentação, tendo em vista a forte ligação entre eles e o núcleo atômico. Já os condutores elétricos, de modo geral metais, possuem excesso de elétrons em sua camada de valência (última camada a receber elétrons em um átomo), de maneira que esses elétrons estão fracamente ligados ao núcleo atômico, logo, eles possuem mais facilidade de se movimentar pelo material, sendo muitas vezes chamados de elétrons livres. Os materiais denominados de semicondutores possuem propriedades elétricas intermediárias entre condutores e isolantes. A temperatura na qual esse material se encontra determina se ele se comportará como condutor ou como um isolante. Enquanto metais retêm sua condutividade mesmo em baixas temperaturas, os semicondutores não, transformando-se em isolantes. Essa propriedade pode ser explicada pela estrutura de bandas (*Figura 1.1*).

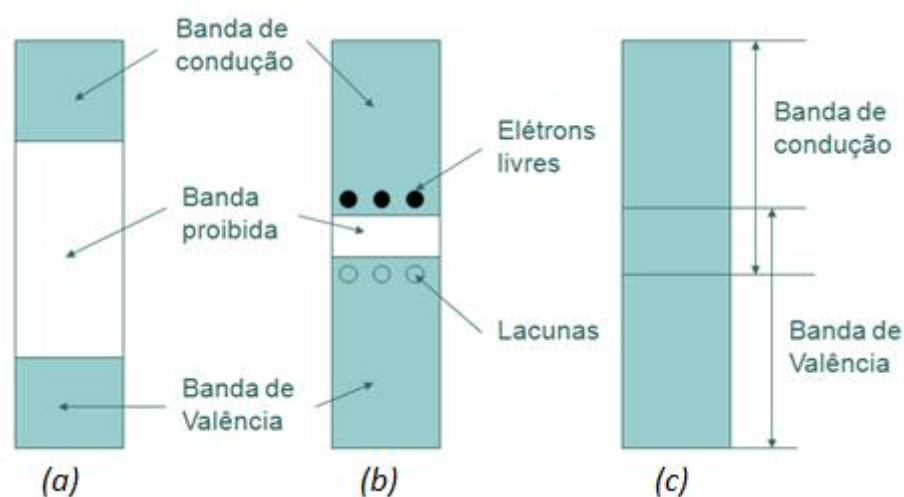


Figura 1.1: Ilustração da estrutura de bandas para (a) materiais isolantes, (b) materiais semicondutores e (c) materiais condutores.

Na ilustração (b) da *Figura 1.1*, podemos explicar as propriedades elétricas de um semicondutor com relação a sua banda de valência, banda de condução (onde estão localizados os elétrons livres) e a chamada banda proibida (proibida para os elétrons), mais conhecida por *gap* de energia (E_g). Pela figura pode-se perceber que quanto maior for essa banda, mais dificuldade o elétron tem de ir para a banda de condução, onde temos a passagem de corrente elétrica. Assim, um semicondutor pode também ser definido como um sólido com E_g abaixo de 5 eV aproximadamente, que é considerada uma condutividade moderada em temperatura ambiente [12].

Podemos classificar os semicondutores em duas categorias:

Semicondutores intrínsecos: Feitos de material puro, ou seja, não possui impurezas intencionais na sua rede cristalina causadas pela adição de outro material. Assim, suas propriedades químicas e não mudam.

Semicondutores extrínsecos: O material passa por um processo de dopagem (adição intencional de outro material na rede) para modificar adequadamente suas propriedades. Assim, a concentração de elétrons (ou de lacunas) nesses materiais é controlada pela adição de impurezas. Esses semicondutores são amplamente utilizados para aplicações em dispositivos, onde são a base para a construção diversos componentes eletrônicos.

As chamadas impurezas isovalentes possuem seus átomos pertencentes ao mesmo grupo da tabela periódica que os átomos que serão substituídos na matriz (material a ser dopado) semicondutora [13]. Esse tipo de impureza sempre cria uma perturbação, geralmente pequena, na estrutura de banda da rede da matriz. Porém, se a impureza isovalente e o átomo que ela substitui têm propriedades muito distintas, a dopagem pode criar uma perturbação significativa na distribuição eletrônica de carga, podendo até aprisionar um portador de carga, o que leva a alterações na condutividade elétrica e nas emissões ópticas [14] do material.

Os semicondutores magnéticos diluídos são ligas semicondutoras nas quais a rede cristalina é preenchida por uma quantidade de átomos magnéticos substitucionais (*Capítulo 2, seção 2.1.2*). Esses átomos magnéticos são metais de transição, sendo os mais encontrados na literatura Mn, Fe, Co, e Cr.

1.2 Óxido de Zinco (ZnO)

O óxido de zinco é um composto inorgânico, transparente, semiconductor com um gap largo e direto $E_g = 3,37$ eV, energia de ligação excitônica de 60 meV, é muito estável em altas temperaturas, absorve radiação ultravioleta (UV) e é insolúvel em água e na maioria dos alcoóis. Por conta de todas essas características esse material tem sido muito usado em diversas aplicações, principalmente na tecnologia de dispositivos eletrônicos, e, nos últimos anos, têm-se aumentado o interesse no ramo da optoeletrônica (por conta de seu *gap* largo na região óptica do visível ao ultravioleta), sendo que seu desenvolvimento nessa área produziu eficientes diodos emissores de luz na região verde-azul-violeta, diodos laser azul-violeta, detectores ultravioleta, entre outros.

Em condições normais de temperatura e pressão, a fase termodinamicamente estável do ZnO apresenta estrutura cristalina hexagonal wurtzita, que possui uma célula unitária tetraédrica com parâmetros de rede, $a = 3.250$ Å e $c = 5.207$ Å (Figura 1.2).

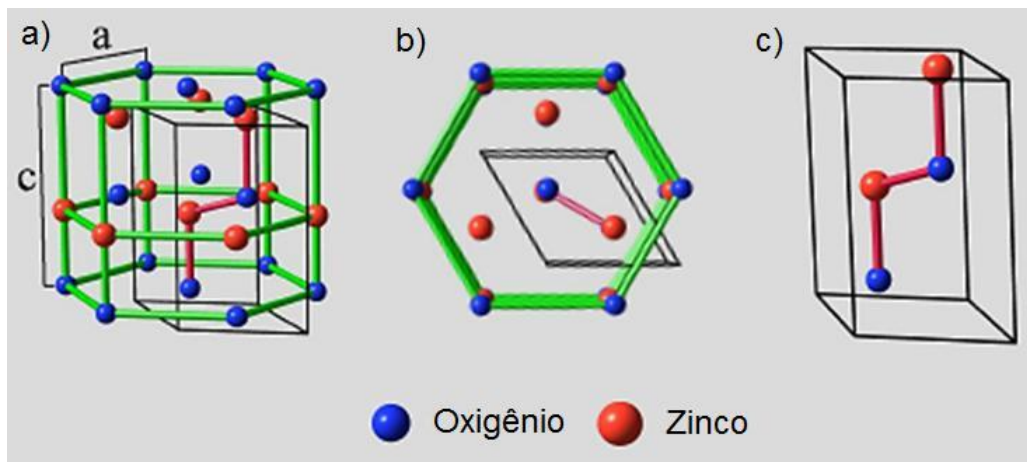


Figura 1.2 – Ilustração da estrutura cristalina wurtzita do ZnO. a) célula unitária (linhas pretas). b) vista superior. c) célula unitária com 4 átomos, dos átomos de cada elemento.

2 Fundamentos Teóricos

2.1 Técnicas Experimentais

2.1.1 Spray - Pirólise

Em termos gerais, a pirólise (*do Grego pyr, pyrós = fogo + lysis = dissolução*), é uma reação química que ocorre pela ação de altas temperaturas. Assim, a Spray-Pirólise é um processo no qual um filme fino é depositado em uma superfície quente, no qual seus constituintes reagem para formar um composto químico. Os reagentes químicos são selecionados de tal forma que os produtos diferentes do composto desejado são voláteis a temperatura de deposição. Tal processo é particularmente útil para a deposição de óxidos e por muito tempo tem sido um método de produção para aplicações em óxidos transparentes condutores [15].

Mais especificamente para óxidos, a solução precursora atingirá o substrato, que se encontra em alta temperatura. Isto faz com que haja a quebra da parte orgânica, oxidando o metal constituinte e tornando-o sólido. O transporte da solução é realizado através de um spray, formando o sistema de Spray-Pirólise.

Durante as últimas décadas, as tecnologias de filmes finos ganharam considerável atenção, principalmente devido a flexibilidade de processamento e as considerações de custo. Eles podem ser depositados utilizando métodos físicos ou métodos químicos. Os métodos químicos podem ser divididos de acordo com uma deposição de fase gasosa ou uma deposição de fase líquida. A pirólise por pulverização (como pode ser também encontrada na literatura), é uma técnica que utiliza uma fonte líquida (solução precursora) para a obtenção de filmes finos, como mostrado na *Figura 2.1*.

A técnica de Spray-Pirólise (SP) tem sido amplamente utilizada para o crescimento de materiais porque é um processo contínuo de baixo custo que requer apenas condições de pressão ambiente. Este processo é ainda mais econômico do que outros processos (tais como sol-gel e condensação de gás) que envolvem múltiplos passos ou devem ser realizados sob vácuo, e ainda consegue produzir amostras de boa qualidade. Além disso, a SP oferece possibilidades consideráveis

para a síntese controlada de filmes devido à sua alta flexibilidade física e química [16,17].

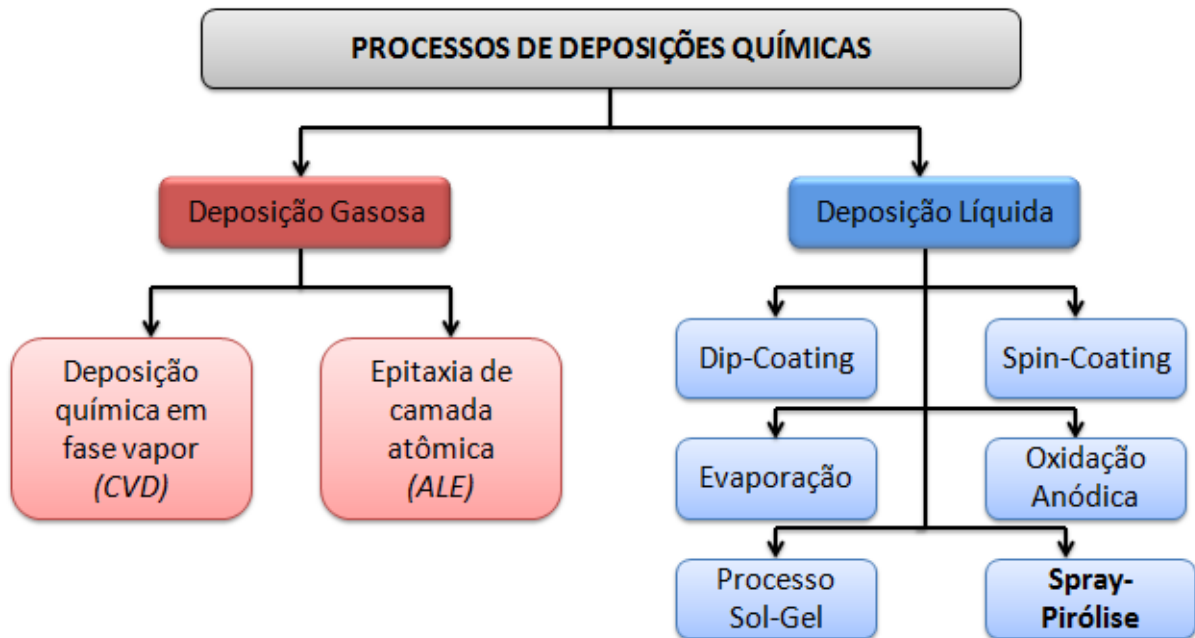


Figura 2.1: Principais técnicas utilizadas atualmente para a obtenção de filmes finos.

2.1.2 Tratamento Térmico

O tratamento térmico consiste basicamente em aumentar a temperatura de amostras com a finalidade de mudar a estrutura interna do material. Ao submeter um material a esse tipo de tratamento pode-se observar a ocorrência de dois efeitos:

i) *Melhora da qualidade estrutural*

Esse é o efeito desejado ao fazer tratamento térmico nas amostras. Por causa do aumento de temperatura os átomos vibram com maior frequência, e essa vibração na estrutura do óxido faz com que as moléculas e átomos se “arrumem” dentro da estrutura. Dessa maneira, caso o átomo não esteja fazendo ligações com nenhum outro (sítio intersticial), essa vibração molecular o “encaixa” em outro lugar de maneira a permitir que ele venha a fazer as ligações necessárias (sítio substitucional), o que melhora a qualidade do material.

ii) *Piora da qualidade estrutural*

Por causa dessa vibração na estrutura, também pode ocorrer o efeito inverso: um átomo que já estava ligado pode “sair do lugar” que estava ocupando perdendo as ligações que fazia e, em alguns casos, pode até sair completamente do material por meio da evaporação, deixando a amostra deficiente, o que obviamente acarreta efeitos negativos para a qualidade estrutural desta.

Quando é feito esse tipo de tratamento é bem difícil saber qual dos dois resultados se obterá, ou se os dois ocorrerem qual foi a proporção de cada um, dessa maneira, o mais comum é separar metade do lote de amostras para poder comparar os efeitos com relação às amostras que não tiveram tratamento térmico. Dessa maneira, é possível analisar (com os devidos métodos) se aquela temperatura para aquele material estudado traz benefícios estruturais ou não. Para amostras dopadas essa análise se torna particularmente interessante, pois pode verificar-se também se a concentração deste no material tem alguma relação (sofre influências) a esse tratamento.

2.2 Técnicas de Caracterização

2.2.1 Difração de Raios-X (DRX)

Quando uma onda em propagação encontra um obstáculo qualquer, ela sofre certo encurvamento, e esse fenômeno é chamado de difração. A difração da luz em um material ocorre quando as ondas incidentes atravessam-no e, ao colidirem com seus átomos, são refletidas. Como o material é formado por diversas “camadas de átomos” (Figura 2.2), as ondas irão mudar de direção por causa dessa reflexão em diferentes regiões (mais profundas ou mais superficiais) e, portanto, elas podem se encontrar umas com as outras criando interferências construtivas e destrutivas, sendo as primeiras, quando nessas condições, chamadas de raios difratados, que saem do material em um ângulo θ seguindo a Lei de Bragg:

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

onde n é um inteiro, d é a distância que separam as camadas (planos) de átomos, λ é o comprimento de onda incidente e θ o ângulo de difração.

É importante saber que para haver o fenômeno de difração λ tem que ser da mesma ordem de grandeza que d , assim, para a difração em materiais cristalinos são usados os Raios-X, caracterizando a difração de raios-X (DRX).

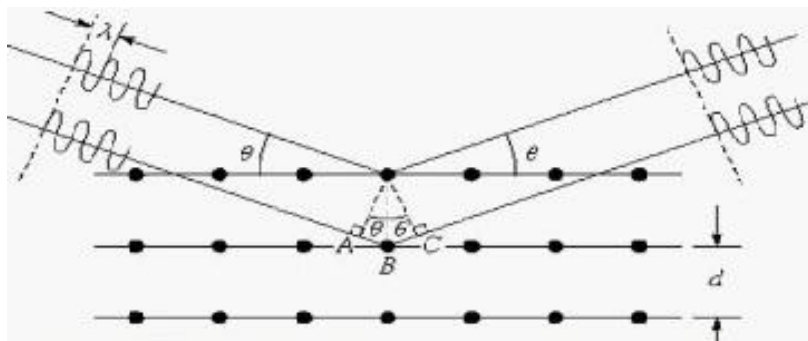


Figura 2.2: Ilustração da ocorrência de difração em um material

A DRX é uma evidência direta da estrutura periódica de cristais e, juntamente com Lei de Bragg, que é usada para explicar o padrão de interferência de raios-X espalhados por cristais, fazem parte dos métodos amplamente usados

atualmente para o estudo de diversos tipos de materiais com estrutura cristalina.

Nos cristais, os átomos ocupam posições pré-estabelecidas de acordo com a sua estrutura cristalina mais estável, de maneira que todas as propriedades deste cristal dependem da sua chamada *orientação cristalográfica*, caracterizada pelas suas direções e planos cristalinos.

A notação utilizada para identificar essas direções e planos são dadas pelos *índices de Miller (hkl)*, que são um conjunto de números que serão responsáveis por determinar o tipo de estrutura que o material tem, como a cúbica, a tetragonal, hexagonal, etc.

2.2.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A MEV é um método muito usado na área de física da matéria condensada devido a sua capacidade de produzir imagens fotográficas em 3D com alto poder de resolução usando uma ampliação muito grande (nos microscópios de varredura mais potentes essa ampliação consegue captar imagens da ordem de nanômetros), o que é fundamental para análise de materiais pois conseguimos visualizar sua estrutura.

O microscópio eletrônico de varredura (*Figura 2.3*) é formado por uma coluna em alto vácuo, no qual os elétrons são emitidos a partir de um cátodo e acelerados através de um ânodo. Esse feixe de elétrons, que recebe o nome de *primário*, é focalizado por uma ou duas lentes condensadoras, que fazem com que esse feixe tenha um ponto focal muito fino, passando através de pares de bobinas de varredura e uma ou duas lentes objetivas, que fazem o feixe se movimentar horizontal e verticalmente para que ele varra uma área retangular na superfície da amostra.

Quando o feixe primário interage com a amostra, os elétrons perdem energia por dispersão e absorção, fazendo com que haja emissão de outro feixe de elétrons, denominados *secundários*, além de elétrons *retro-espalhados* e fótons. Esses elétrons são captados eletronicamente tendo sua energia transcodificada em imagens.

Os elétrons secundários possuem baixa energia (≤ 50 eV) e são gerados pela colisão inelástica com o núcleo, onde ocorre a perda de energia substancial ou pela ejeção de elétrons fracamente ligados dos átomos da amostra. O

sinal de elétrons secundários (*modo SEI*) permite obter imagens de alta resolução, ponto a ponto, da morfologia superficial do material.

Os elétrons retro-espalhados possuem alta energia (> 50 eV) e são resultantes da colisão elástica com o núcleo dos átomos. A energia dos elétrons retroespalhados é comparável à dos elétrons incidentes. O sinal de elétrons retroespalhados (*modo BSE*) fornece imagens qualitativas de zonas com diferente número atômico médio.

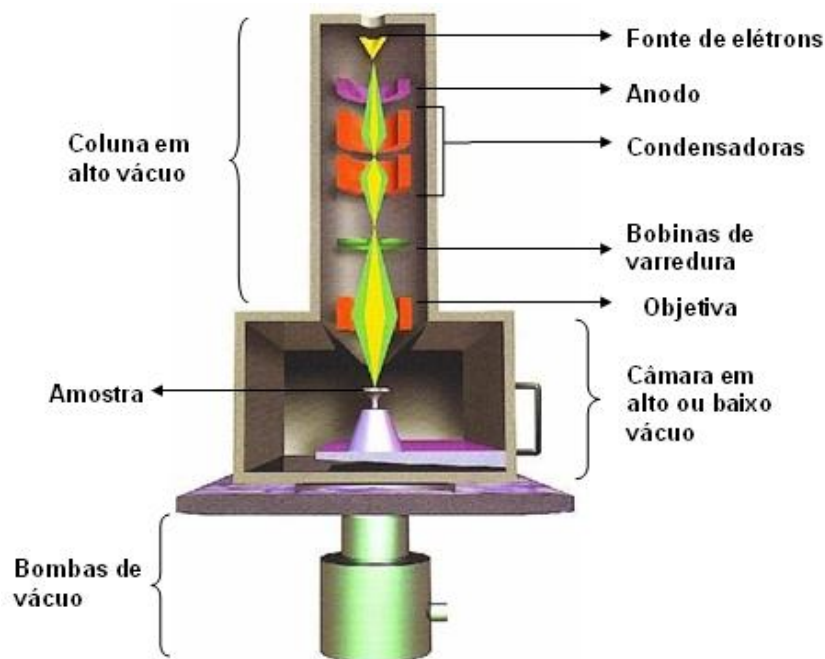


Figura 2.3: Ilustração do mecanismo de funcionamento interno de um microscópio eletrônico de varredura.

2.2.3 Transmitância e Absorbância

Quando a radiação interage com a matéria, ela também pode ser totalmente absorvida por esta, ou ainda ser transmitida através do material, não tendo interação com este. A absorção começa a ocorrer quando a energia da luz incidente -que está relacionada diretamente com seu comprimento de onda λ ou frequência- é do mesmo valor que a energia necessária para que o elétron em um nível/banda seja promovido a níveis/bandas superiores em energia. Quando a energia é menor, tal como menor que o *gap* óptico em semicondutores, isto faz com que o material não absorva essa energia, ou seja, essa luz é transmitida através do

material. Assim, a absorvância (fração da radiação que é absorvida pelo material) e a transmitância (fração da radiação que não interage com o material) da luz estão relacionadas de maneira direta, sendo que a intensidade da luz incidente é igual a soma da intensidade de luz transmitida e da luz absorvida pelo material (*Figura 2.4*), desconsiderando a reflexão.

Assim, é fácil concluir que a absorvância vai depender da espessura e densidade do material - uma vez que quanto maior esses valores, mais matéria vai poder interagir com a luz, sendo esta mais absorvida, além de uma grandeza chamada coeficiente de absorção α , que depende principalmente do λ incidente e da temperatura do material.

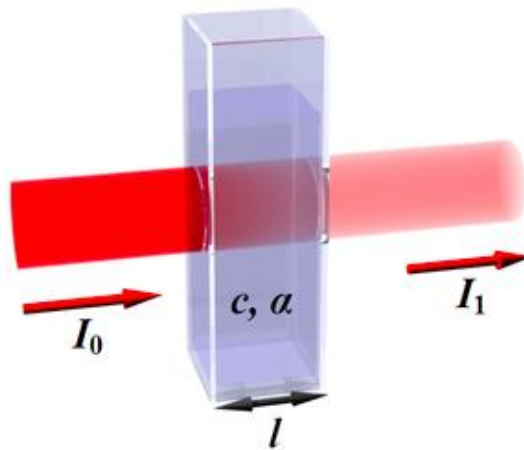


Figura 2.4: Ilustração de um feixe de luz incidente (I_0) passando por um material de espessura l , densidade c e coeficiente de absorção α , além do feixe de luz transmitido (I_1).

As informações obtidas com a absorvância podem ser usadas para determinar o *gap* óptico de um material, uma característica muito importante na hora de fazer a análise e estudo de suas propriedades.

3 Metodologia

Para a preparação das soluções foi utilizada a molaridade ($M = 10^{-2}$ mols/litro) presente na literatura [18]. O cálculo da molaridade (M) desejada é relacionada com a massa molar (MM) do soluto fornecendo a quantidade necessária de massa (g) a partir de um certo volume (l) de solvente predefinido:

$$M = \frac{\text{número de mols}}{\text{volume}(l)} \quad \text{e} \quad MM = \frac{\text{massa}(g)}{\text{número de mols}}$$

Assim, teremos:

$$M = \frac{\text{massa}(g)}{MM \cdot \text{volume}(l)}$$

Foram utilizadas 200 ml de água destilada, na qual se diluiu 490,2 mg de acetato de zinco dihidratado ($Zn(C_2H_3O_2)_2 \cdot 2H_2O$) usando uma placa aquecedora (marca: Fisatom, Mod. 752^a, série: 1423548, voltagem: 115V, frequência: 60Hz e potência: 650W) a uma temperatura de aproximadamente 50°C aferida por um termopar (marca HANNA modelo HI 935005N), em sua agitação máxima (5) com duração de 15 minutos.

Para produzir as amostras dopadas, $Zn_{(1-x)}Mn_xO$, foi feito o mesmo procedimento usando os mesmos instrumentos, sendo os valores agora de 200ml de água destilada e 489,7mg de acetato de manganês tetrahidratado ($C_4H_6MnO_4 \cdot 4H_2O$).

Dessa maneira, foi misturada em diferentes concentrações a solução de Zn e a solução de Mn (também chamadas de soluções *precursoras*), de maneira a atingir as concentrações de $x = 0,01$; $0,03$; $0,05$; $0,07$ e $0,10$; além de mais duas soluções, uma usando a solução de Zn pura ($x=0$) e outra a de Mn pura ($x=1$), totalizando 7 soluções.

A *Tabela 3.1* fornece os valores usados para a criação das soluções precursoras:

Tabela 3.1: Volume de solução pura utilizado para as soluções precursoras de cada amostra

Concentrações (x)	Volume da solução de Zn (ml)	Volume da solução de Mn (ml)
0 (Mn 0%)	30	0,0
0,01 (Mn 1%)	29,7	0,3
0,03 (Mn 3%)	29,1	0,9
0,05 (Mn 5%)	28,5	1,5
0,07 (Mn 7%)	27,9	2,1
0,1 (Mn 10%)	27,0	3,0
1 (Mn 100%)	0,0	30

O substrato utilizado para a deposição do material foi o vidro, que foi submetido à limpeza usando acetona, isopropanol e água destilada, respectivamente. Para as soluções com $x = 0$; 0,01; 0,03; 0,05 e 1 foram usados substrato da marca "Exacta" (lâminas de 18x18mm, lote 1038), para as soluções com $x = 0,07$ e 0,1 substratos da marca "Glasscyto" (lâminas de 24x20mm, espessura: 0,13-0,16mm).

3.1 Procedimentos Experimentais

Neste trabalho, todas as amostras foram preparadas usando a técnica de deposição de filmes Spray - Pirólise. Esta técnica foi implementada recentemente em nosso Grupo de Optoeletrônica e Magneto-Óptica (GOMA).

O sistema de Spray-Pirólise que foi utilizado é representado na *Figura 3.1*. A pressão exercida pelo gás de arraste (ar comprimido através de um compressor odontológico) para deposição foi fixa em 0.1 MPa, o aquecedor citado é a placa de aquecedora (chapa de cerâmica) com o termopar acoplado citados acima. A distância do bico do spray ao substrato também foi fixada, tendo 12,5 cm no total.

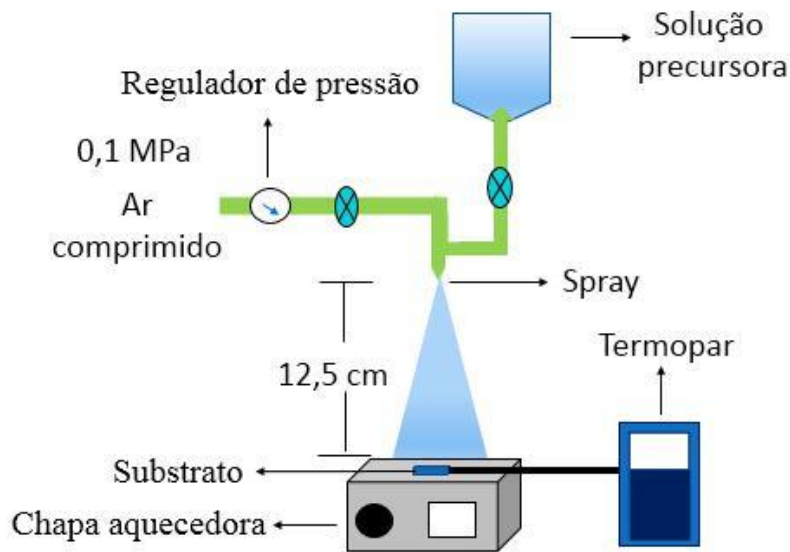


Figura 3.1: Sistema usado para crescimento das amostras de $Zn_{(1-x)}Mn_xO$ através da Spray-Pirólise. A solução precursora é carregada pelo gás de arraste até o bico pulverizador, onde esta é pulverizada em cima do substrato (vidro) -que está na temperatura da chapa de cerâmica -e acontece a pirólise, agregando o material nele, formando amostras de filmes finos.

O processo baseia-se em ciclos de pulverização, uma vez que a placa cerâmica esfria durante cada pulverização por causa do ar que está sendo jogado sob ela. Cada ciclo é baseado no início da pulverização em uma temperatura T_{MAX} , que decai até uma temperatura T_{MIN} , que é a necessária para poder ocorrer a pirólise do precursor. Nesta temperatura, há um controle manual de abrir e fechar o fluxo de ar comprimido até a temperatura da placa voltar a temperatura inicial T_{MAX} .

A Tabela 3.II mostra todos os parâmetros que envolveram o crescimento de cada amostra, como a fluxo com que o soluto sai do spray para ser arrastado pelo ar comprimido, os valores de temperatura T_{MIN} e T_{MAX} médios para aquela amostra, o tempo total de deposição e a quantidade de solução depositada.

Tabela 3.II: Parâmetros de crescimento das amostras

Concentrações (x)	Fluxo da velocidade (ml/min)	Variação da temperatura durante o crescimento $T_{MIN} - T_{MAX}$ (°C)	Tempo de deposição (min)	Volume de solução depositada (ml)
0 (Mn 0%)	1,0	330-407	148	26,0
0,01 (Mn1%)	1,0	330-400	157	26,0
0,03 (Mn 3%)	1,0	330-407	112	27,0
0,05 (Mn 5%)	1,0	330-400	85	26,5
0,07 (Mn 7%)	1,0	330-402	155	26,5
0,1 (Mn 10%)	1,0	330-410	155	26,5
1 (Mn 100%)	0,8	330-400	70	27,0

A Figura 3.2 é uma imagem de como ficou o material crescido nas diferentes concentrações do dopante. Macroscopicamente a aparência dos filmes é uniforme e têm diferentes tonalidades: o óxido de zinco puro é incolor e transparente enquanto o óxido de manganês puro é negro e opaco, já os filmes de ZnO dopado com Mn são transparentes com uma coloração amarronzada que se torna mais escura a medida que aumentamos a concentração de Mn.

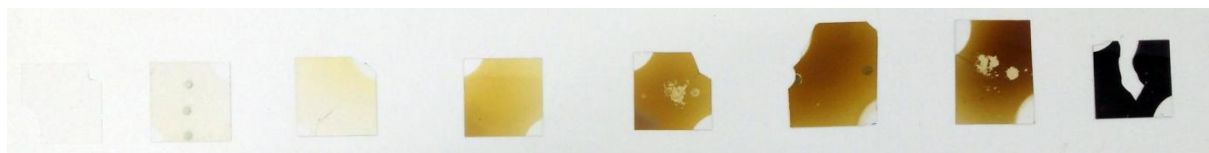


Figura 3.2: Amostras ZnO:Mn, da esquerda para a direita: vidro, ZnO, Mn1%, Mn3%, Mn5%, Mn7%, Mn10% e Mn₃O₄.

3.2 Procedimentos de Caracterização

Quando a radiação interage com a matéria, tem-se como consequência a ocorrência de fenômenos físicos tais como a difração, reflexão, transmissão, absorção, emissão, espalhamento, dentre muitos outros. Esses fenômenos, quando medidos adequadamente através de aparelhos usados para tal finalidade, possuem informações a respeito da matéria que está interagindo com a radiação. Sendo assim, tais aparelhos são usados para “transcodificar” tais fenômenos físicos em informação a respeito da radiação, da matéria, e da própria interação entre elas.

Dessa maneira, a caracterização das amostras proposta no trabalho baseia-se nesses fenômenos. Em suma, de acordo com o tipo de informação que precisamos, escolhemos a parte dessa interação, ou, o fenômeno necessário relativo ao que procuramos e a estudamos através de análises usando seus respectivos métodos. Nesse trabalho, foi usado o método de difração de raios-X, a microscopia eletrônica de varredura e os fenômenos de transmissão e absorção da luz através da espectroscopia. A coleta de dados dos filmes crescidos foi realizada em laboratórios do Departamento de Física da UFSCar com colaboração de técnicos e professores.

Neste trabalho, todas as amostras foram preparadas usando a técnica de deposição de filmes Spray - Pirólise. Esta técnica foi implementada recentemente em nosso Grupo de Optoeletrônica e Magneto-Óptica (GOM_A).

Para a difração de raios-X foi utilizado um difratômetro de raios-X Shimadzu modelo XRD-6100, utilizando a radiação K_α do Cu ($\lambda = 1.54056\text{Å}$), voltagem de 40 kV, corrente de 30 mA, no modo $\theta - 2\theta$.

A caracterização morfológica das amostras realizou-se no microscópio eletrônico de varredura JEOL, modelo JSM 5800 LV. As imagens foram realizadas utilizando uma voltagem do feixe de elétrons de 15 kV. Os dados de XRD e MEV foram coletados em colaboração da técnica administrativa Natália Aparecida Zanardi.

As medidas de transmitância e absorbância foram realizadas com o professor Ariano Rodrigues, utilizando um espectrofotômetro Cary 5000 UV-VIS-NIR da Agilent na faixa de comprimento de onda 200 nm - 1400 nm.

As espessuras dos filmes depositados foram medidas no perfilômetro Veeco Dektak 150, no departamento de física aplicada do IFGW-UNICAMP, pelo aluno de mestrado Diego Scolfaro da Silva.

4 Resultados e Discussões

4.1 Caracterização Estrutural e Morfológica

4.1.1 Difração de Raios-X (DRX)

Através da comparação entre os dados encontrados pela DRX das amostras e os dados encontrados na literatura, foi possível analisar, principalmente com o uso de gráficos, se o material crescido foi realmente o óxido de zinco. Os índices de Miller (*Capítulo 2, seção 2.2.3*) indicam a direção cristalina em que ocorre a DRX. Um pico de maior intensidade pode indicar um maior fator de estrutura ou uma direção preferencial no crescimento do cristal.

Como mostra a *Figura 4.1*, que representa o padrão encontrado usando DRX para a amostra de ZnO, os índices encontrados para esse material (para a faixa 2θ estudada) foram as direções (100) , (002) , (101) , (102) , (110) , (103) e (112) , o que coincide com os encontrados na literatura (ICSD 98.005.5014), sendo que de fato foram produzidas amostras de ZnO, como o esperado, usando o método de Spray-Pirólise. Com base no trabalho [19], identificamos que o padrão de difração de raios-X corresponde ao ZnO na fase wurtzita.

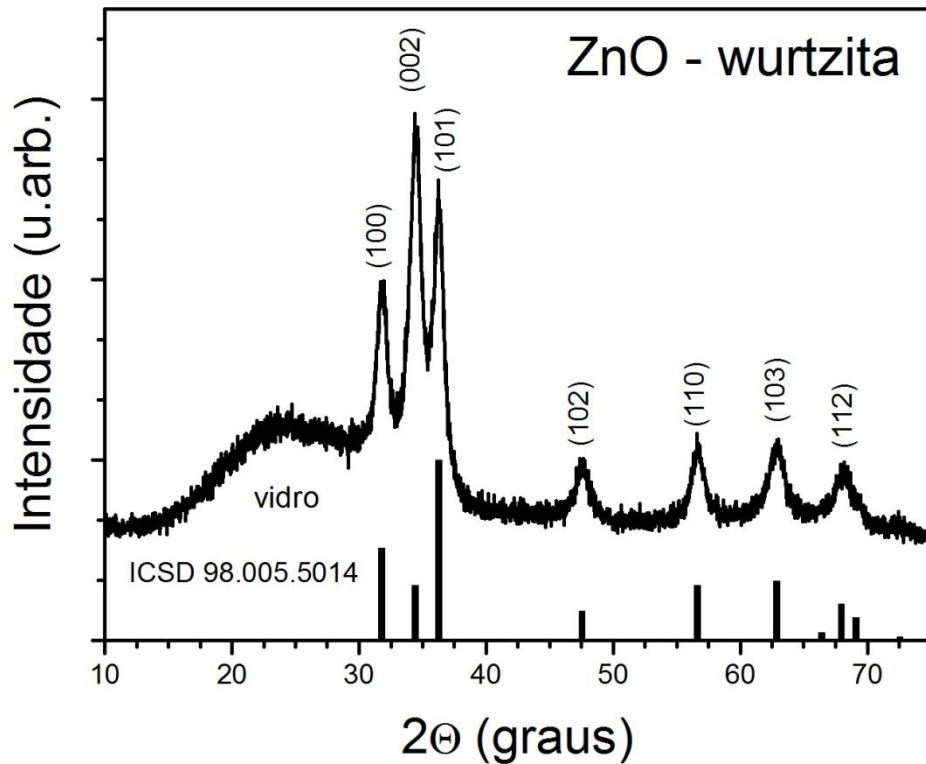


Figura 4.1: Difração de R-X do ZnO.

Analogamente, a *Figura 4.2* representa o padrão obtido para a amostra de Óxido de Manganês, onde os picos (001), (112), (013), (121), (220) e (231) foram encontrados, o que também está em concordância com os encontrados na literatura para o Mn_3O_4 (ICSD 98.001.7924). Esta análise foi realizada usando o programa computacional *Search-Match*, que fornece o tipo de estrutura mais equivalente aos dados fornecidos. Assim, identificou-se o material como Mn_3O_4 , com fase tetragonal tipo hausmanita.

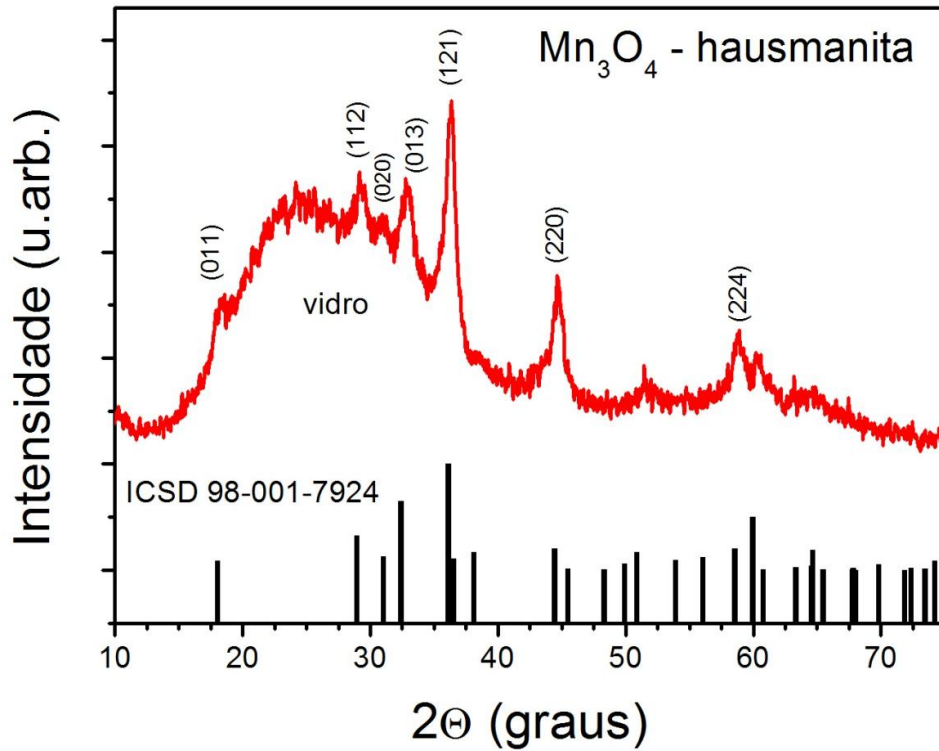


Figura 4.2: Difração de R-X do Mn_3O_4 .

Uma parte das amostras dopadas com Manganês, ZnO:Mn foram submetida a tratamento térmico para a análise dos efeitos do mesmo na estrutura do material. A *Figura 4.3* mostra todos os padrões de difração encontrados para amostras antes do tratamento térmico, e a *Figura 4.4* mostra para as amostras tratadas termicamente.

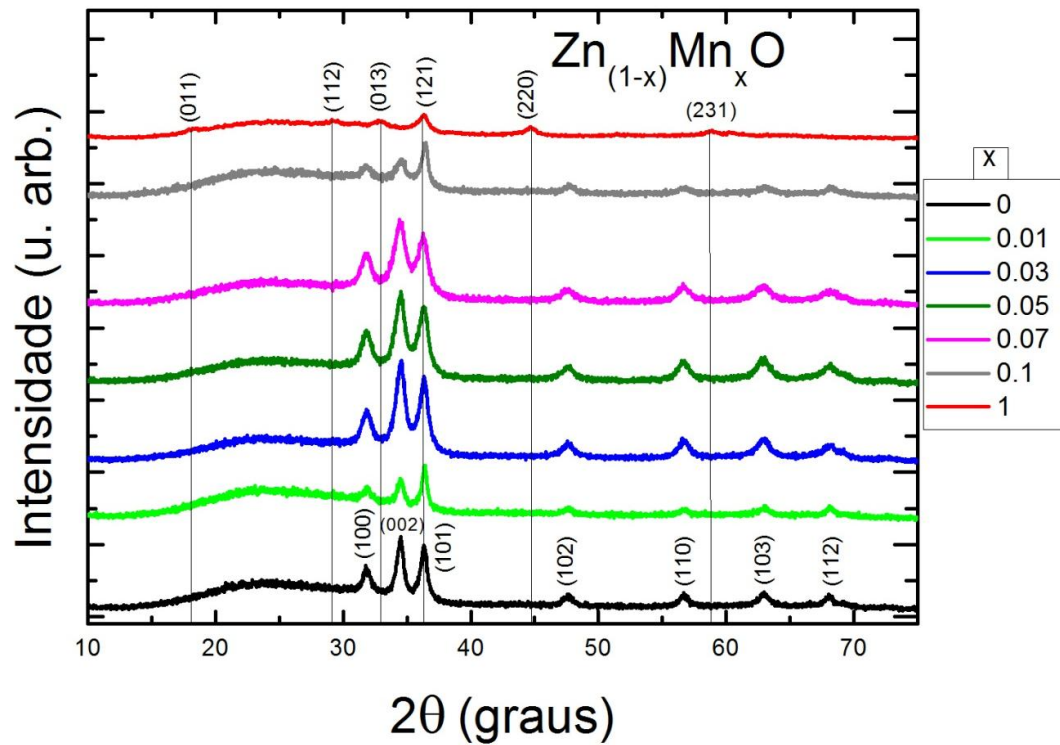


Figura 4.3: DRX de todas as amostras obtidas sem tratamento térmico.

As linhas verticais foram incorporadas ao gráfico para ajudar na visualização, onde essas saem do centro dos picos do óxido de manganês passando pelos demais gráficos.

Como podemos observar, os picos (011), (112), (013), (220) e (231) só estão presentes no gráfico correspondente ao óxido de manganês (em vermelho), porém, o (121) também está presente no gráfico correspondente ao óxido de zinco (em preto), mostrando então, que a presença desse pico nas amostras ZnO:Mn foi devida ao ZnO, e não ao Mn; Dessa maneira, temos que nenhum dos picos, ou direções de crescimento referentes ao Mn, está presente nas amostras dopadas, ou seja, não temos a presença de fases secundárias no material. Também podemos constatar pela *Figura 4.4* que nenhuma das amostras contém os picos adicionais além dos observados para o ZnO, corroborando a ausência de fases secundárias mesmo após o tratamento térmico.

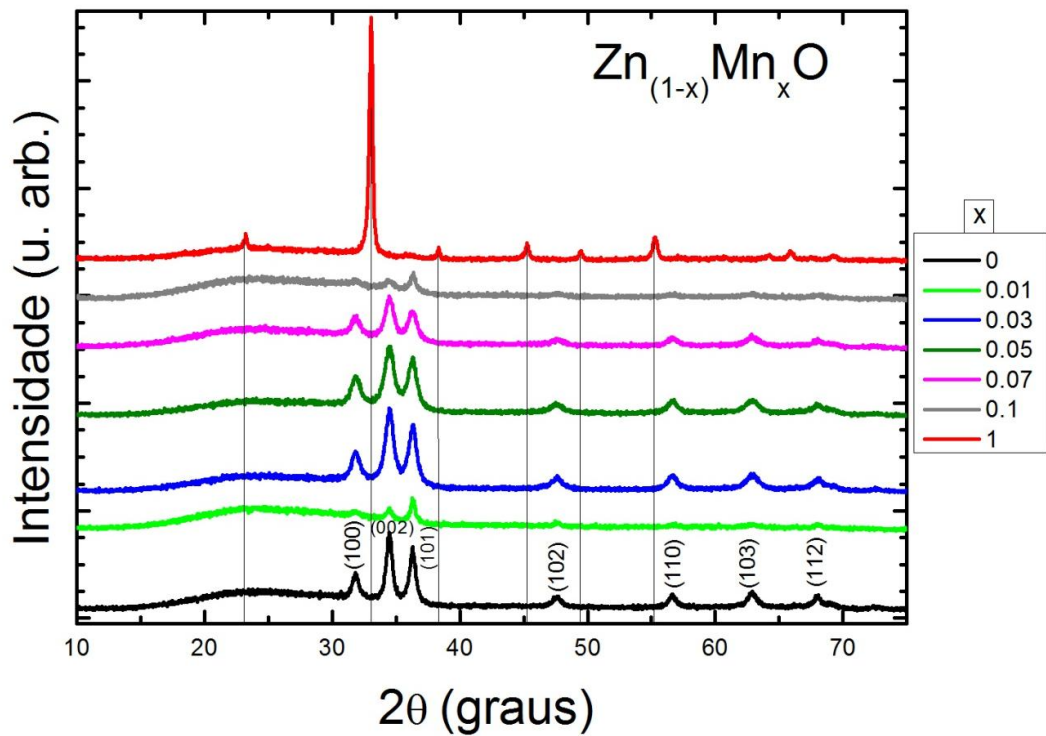


Figura 4.4: DRX de todas as amostras obtidas com tratamento térmico.

Com o tratamento térmico, o filme de Mn_3O_4 crescido sofreu uma transição de fase, com alteração de estrutura e estequiometria. Identificamos que a fase obtida após o tratamento térmico corresponde ao Mn_2O_3 conforme ilustrado na Figura 4.5. Esta é uma fase cúbica, com estrutura denominada bixbita, com parâmetro de rede de 9,41 angstroms.

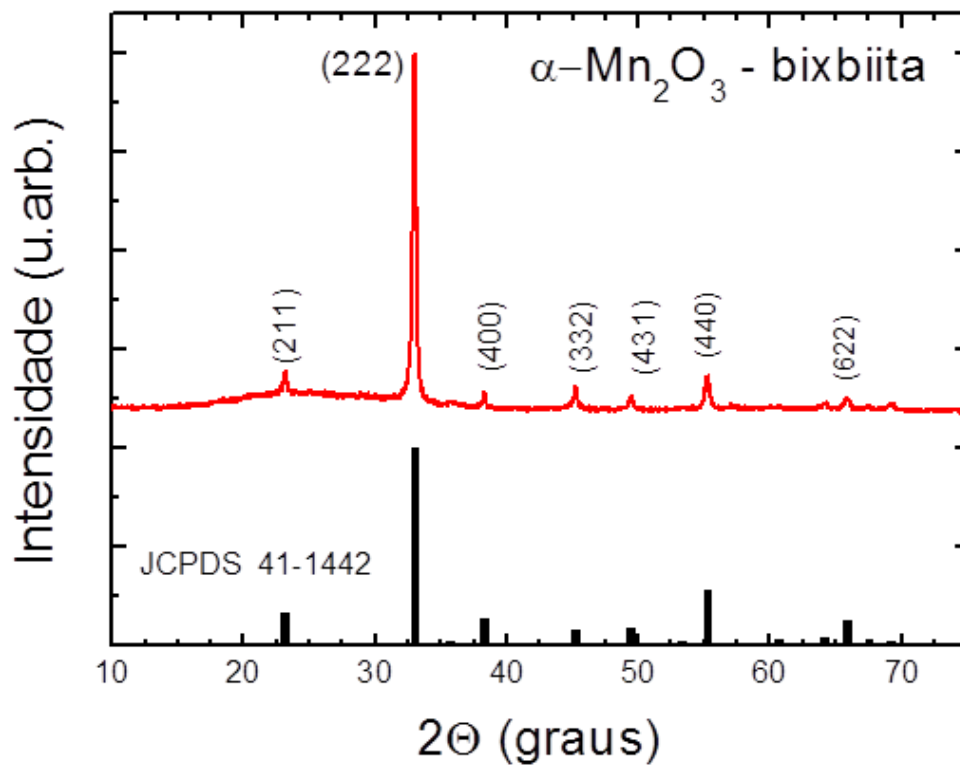


Figura 4.5: Difração de R-X do Mn_2O_3 .

Assim, a Figura 4.5 representa o padrão obtido para a amostra de Óxido de Manganês, onde os picos (211), (222), (400), (332), (431), (440) e (622) foram encontrados, o que está em concordância com os encontrados na literatura para o Mn_2O_3 (JCPDS 41-1442).

É interessante notar que essa amostra (óxido de manganês puro, tratado termicamente) foi a que apresentou maior intensidade na DRX em um único pico (222) tal como no padrão utilizado para análise.

Tamanho de Cristalito

Através da DRX também podemos encontrar o tamanho de cristalito da amostra, que fornece uma das maneiras de analisarmos a qualidade estrutural do material crescido, sendo que quanto maior esse valor, melhor será essa qualidade cristalina.

Para determinarmos o tamanho de cristalito, usamos a Equação de Scherrer:

$$D = \frac{0,9 \cdot \lambda}{FWHM \cdot \cos\left(\frac{2\theta}{2}\right)}$$

onde: 0,9 = constante relacionada ao formato do cristal (0,9 para esferas), $\lambda = 1,5406\text{\AA}$, FWHM é a largura a meia-altura do pico considerado em radianos e 2θ é o ângulo de difração.

A largura a meia altura (FWHM) tem que ser calculada sempre considerando o mesmo pico, dessa maneira, foi escolhido o pico (002), por ser maior com relação aos demais na maioria das amostras. Esse parâmetro foi encontrado usando um ajuste de curva *gaussiano* por meio do programa computacional *Origin 8.5*. Os valores do tamanho de cristalito encontrados relativos ao pico (002) estão presentes na *Tabela 4.1*:

Tabela 4.1: Valor do tamanho de cristalito D das amostras

<i>Amostras</i>	<i>Tamanho do Cristalito (nm) sem Tratamento Térmico</i>	<i>Tamanho do Cristalito (nm) com Tratamento Térmico</i>
ZnO	13,1	15,0
Mn 1%	13,2	20,0
Mn 3%	10,3	11,2
Mn 5%	10,4	10,0
Mn 7%	10,4	11,1
Mn 10%	10,2	10,1
Mn ₃ O ₄ /Mn ₂ O ₃	7,9	25,0

Podemos notar que o tamanho do cristalito na amostra de ZnO foi de 13 nm, sendo que este valor decresceu 3% a partir da amostra de Mn3%. Esses valores estão um pouco abaixo dos encontrados na literatura para o mesmo material, como no trabalho [20a], em que as amostras de ZnO:Mn foram feitas através da reação de combustão, sendo encontrado o valor de 18nm quando sintetizadas a temperatura de 428°C, e 21nm [20b], quando sintetizadas a temperatura de 512°C. As pequenas diferenças de tamanho são atribuídas ao método de crescimento empregado, que parte já de um cristal de ZnO comercial, enquanto em nosso trabalho a Spray-Pirólise baseia-se na quebra do precursor acetato para dar origem a formação do cristal de ZnO.

Também podemos considerar que não houve alterações significativas nessa grandeza após o tratamento térmico, com exceção do Mn_3O_4 , que sofreu uma mudança de fase.

Para critérios de comparação, foi feito um gráfico com os valores encontrados (*Figura 4.6*), de maneira a facilitar a visualização das diferenças do tamanho de cristalito entre as amostras com e sem tratamento térmico.

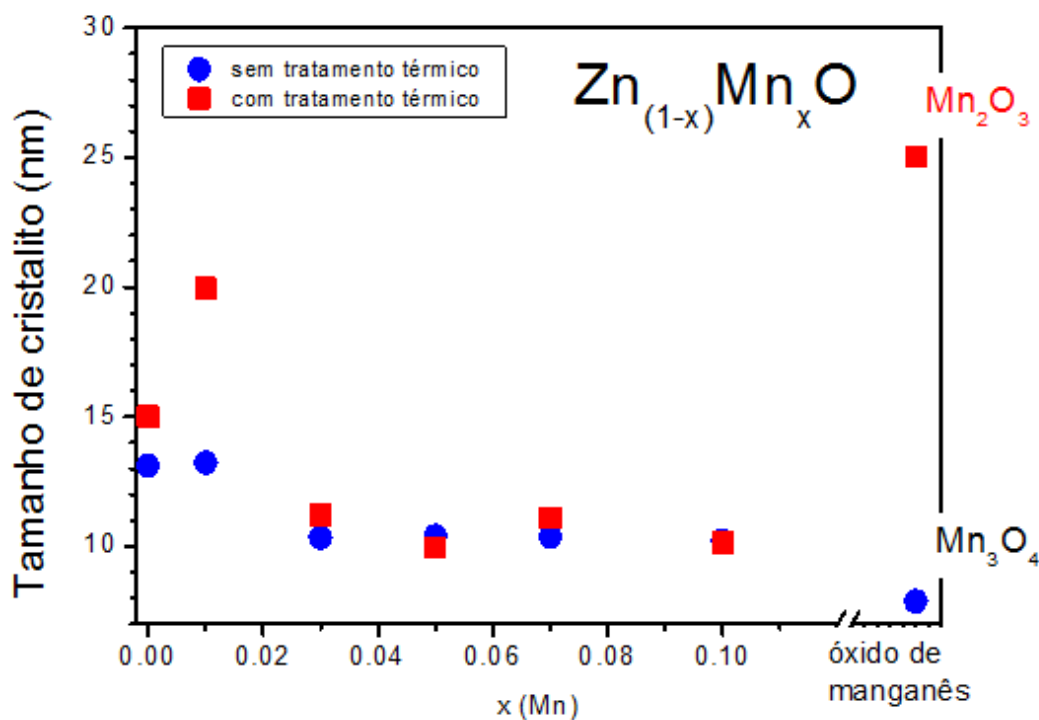


Figura 4.6: Tamanho do Cristalito das amostras com e sem Tratamento Térmico.

4.1.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Com a microscopia eletrônica de varredura obtivemos imagens que mostram como ficou a morfologia das amostras crescidas para diversas escalas de ampliação, sendo cada fotografia uma região da amostra descrita.

Analisando primeiramente o resultado para as amostras sem tratamento térmico, a *Figura 4.7* mostra as imagens obtidas no modo *SEI* com uma ampliação de 1000x.

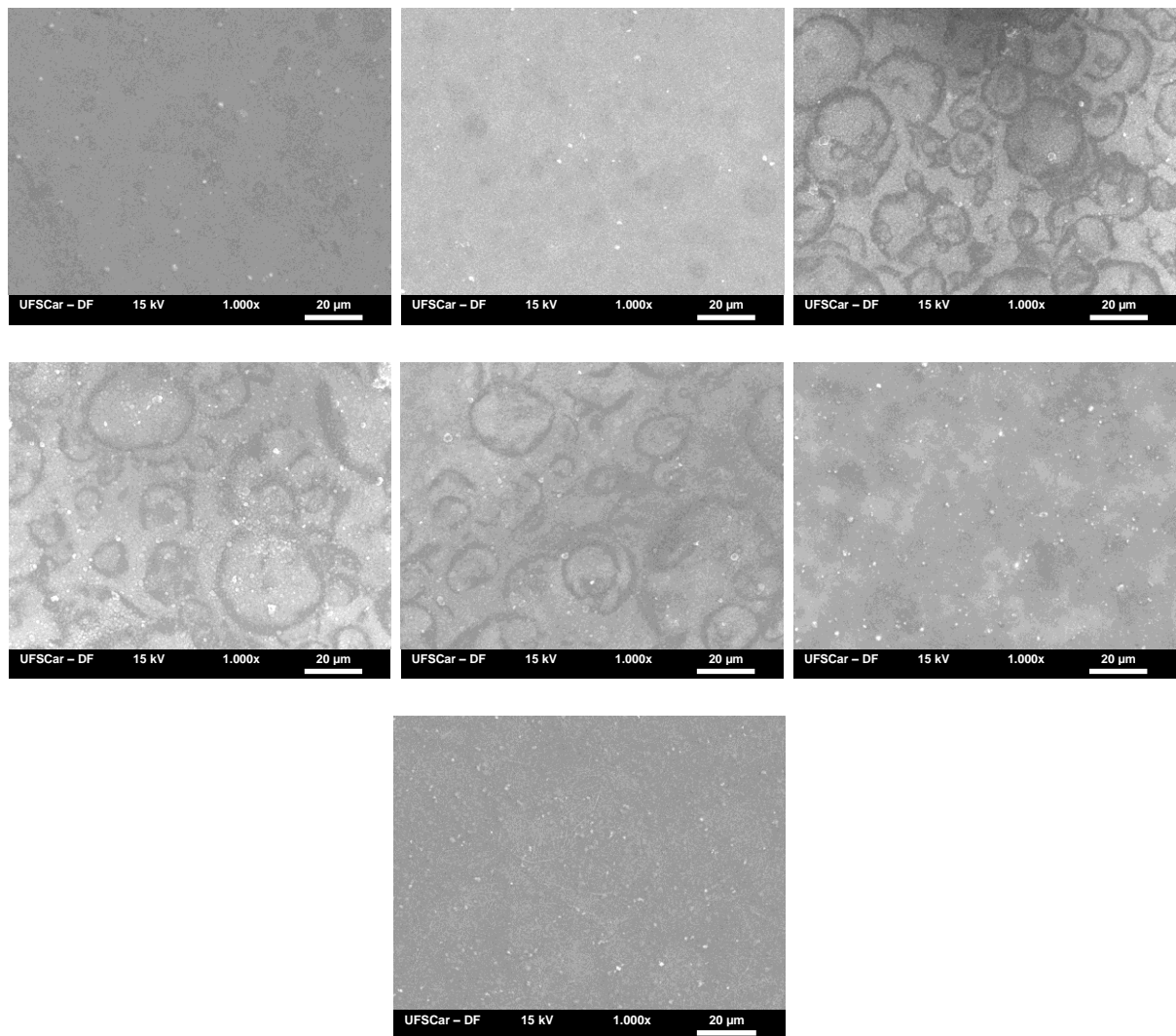


Figura 4.7: Imagens de MEV com ampliação de 1000x das amostras de ZnMnO. Da esquerda para a direita: ZnO, Mn1%, Mn3%, Mn5%, Mn7%, Mn10% e Mn₃O₄.

Com essa ampliação já podemos perceber uma diferença superficial para as diferentes concentrações de Mn. O mesmo padrão é observado nas concentrações de 3%, 5% e 7% do dopante. Nota-se com o auxílio da *Figura 4.6*, que essas amostras foram também as que apresentaram o mesmo valor do tamanho de cristalito.

Na *Figura 4.8*, temos as imagens das mesmas amostras com uma ampliação de 5000x. Para essa ampliação podemos ver mais detalhadamente cada amostra, localizando, por exemplo, pequenas rachaduras no Mn₃O₄. As imagens apresentam pequenos pontos como se fossem grãos, que estão bastante dispersos nas amostras de ZnO, Mn1%, Mn10% e Mn₃O₄.

Já para as para as amostras Mn3%, Mn5% e Mn7%, estes grãos estão muito mais concentrados, o que mostra o porquê de, para essas amostras, a análise em baixa ampliação da sua superfície apresentou uma morfologia diferente das demais concentrações.

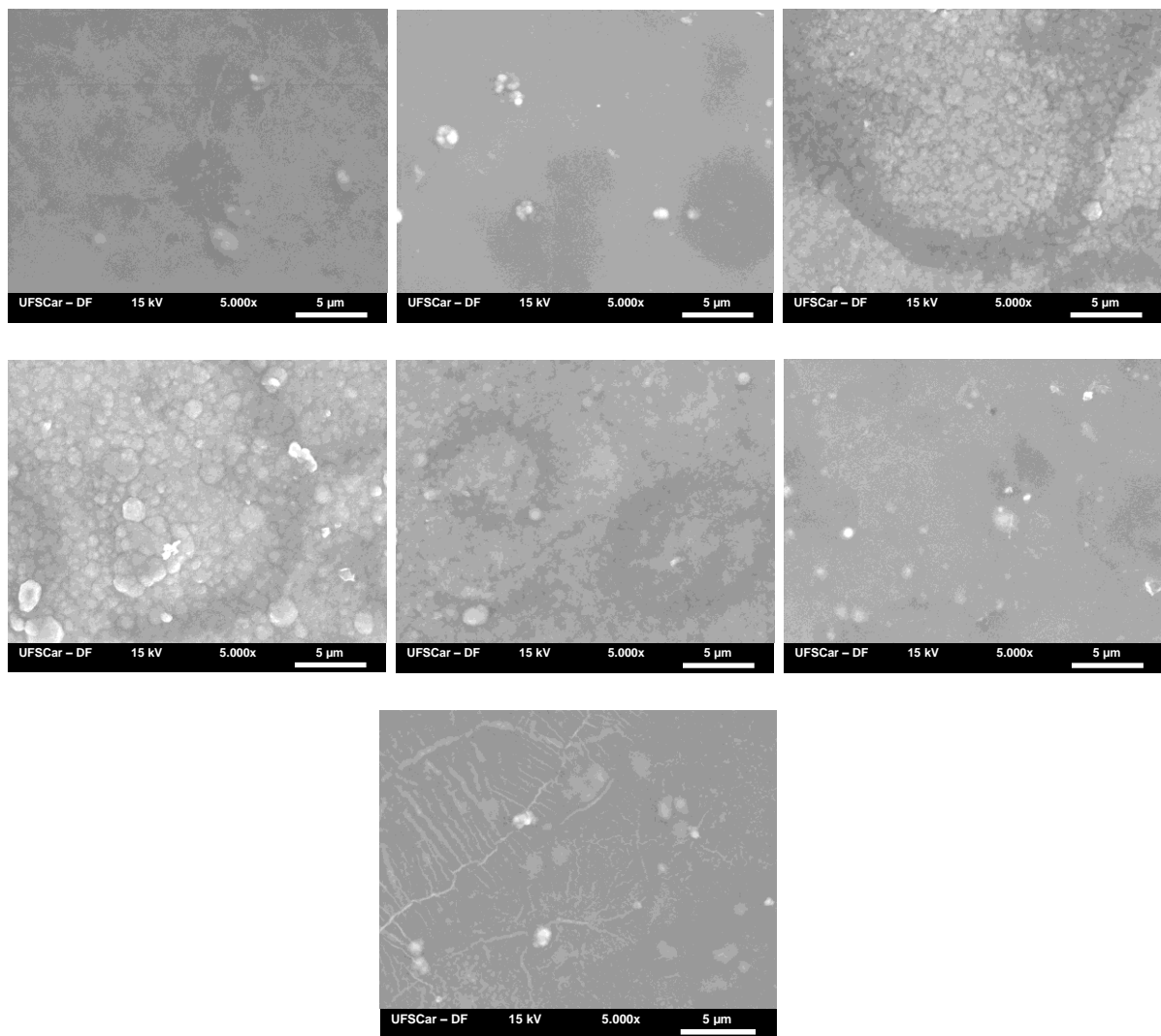


Figura 4.8: Imagens de MEV com ampliação de 5000x das amostras de ZnMnO. Da esquerda para a direita: ZnO, Mn1%, Mn3%, Mn5%, Mn7%, Mn10% e Mn₃O₄.

A Figura 4.9 mostra as mesmas regiões com uma ampliação de 10.000x, para melhor visualização dos grãos e das rachaduras.

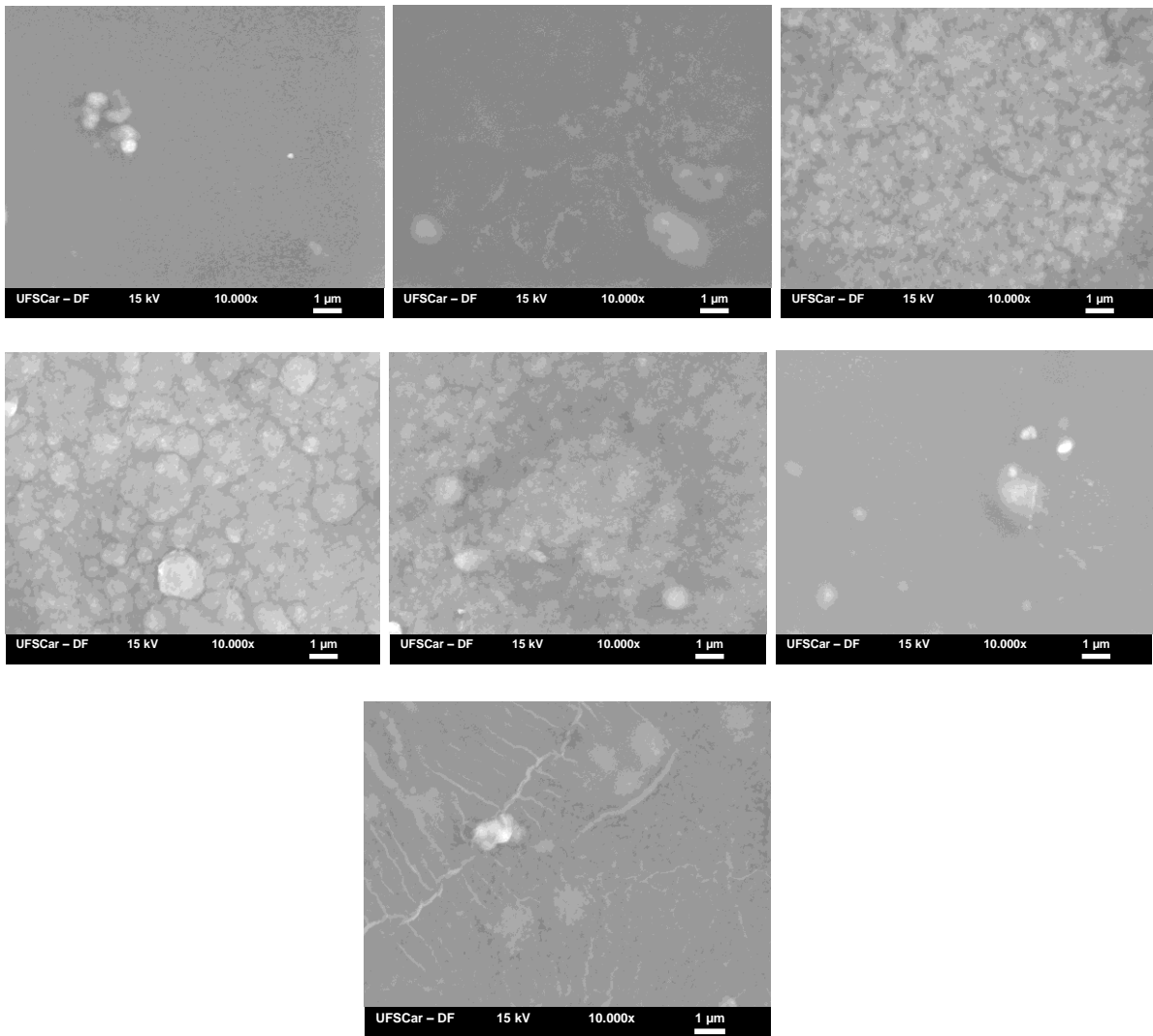


Figura 4.9: Imagens de MEV com ampliação de 10000x das amostras de ZnMnO. Da esquerda para a direita: ZnO, Mn1%, Mn3%, Mn5%, Mn7%, Mn10% e Mn₃O₄.

Foi feita uma varredura de modo a escanear toda a amostra, e no geral, cada amostra sem tratamento térmico apresentou o mesmo padrão em todas suas regiões, sendo o padrão da região das figuras acima de cada amostra podendo ser estendido para esta como um todo.

Analisando o resultado das amostras depois do tratamento térmico, no entanto, verificou-se que estas apresentaram várias mudanças ao olharmos em diferentes regiões da sua superfície. Foi possível identificar diferentes morfologias entre essas regiões, na qual dependendo da porcentagem de Mn, se apresentaram com maior ou menor frequência.

Na *Figura 4.10*, por exemplo, temos Mn1%, Mn5% e Mn7% com uma ampliação de somente 100x, porém já sendo possível ver claramente um tipo de escamação em forma lamelar. Também temos Mn_2O_3 com uma ampliação de 500x, onde essas escamações evoluíram para grandes círculos. Essas regiões apareceram em partes aleatórias nas amostras, e como mostradas nas imagens, quanto maior a concentração de Mn maior o tamanho das “lâminas”.

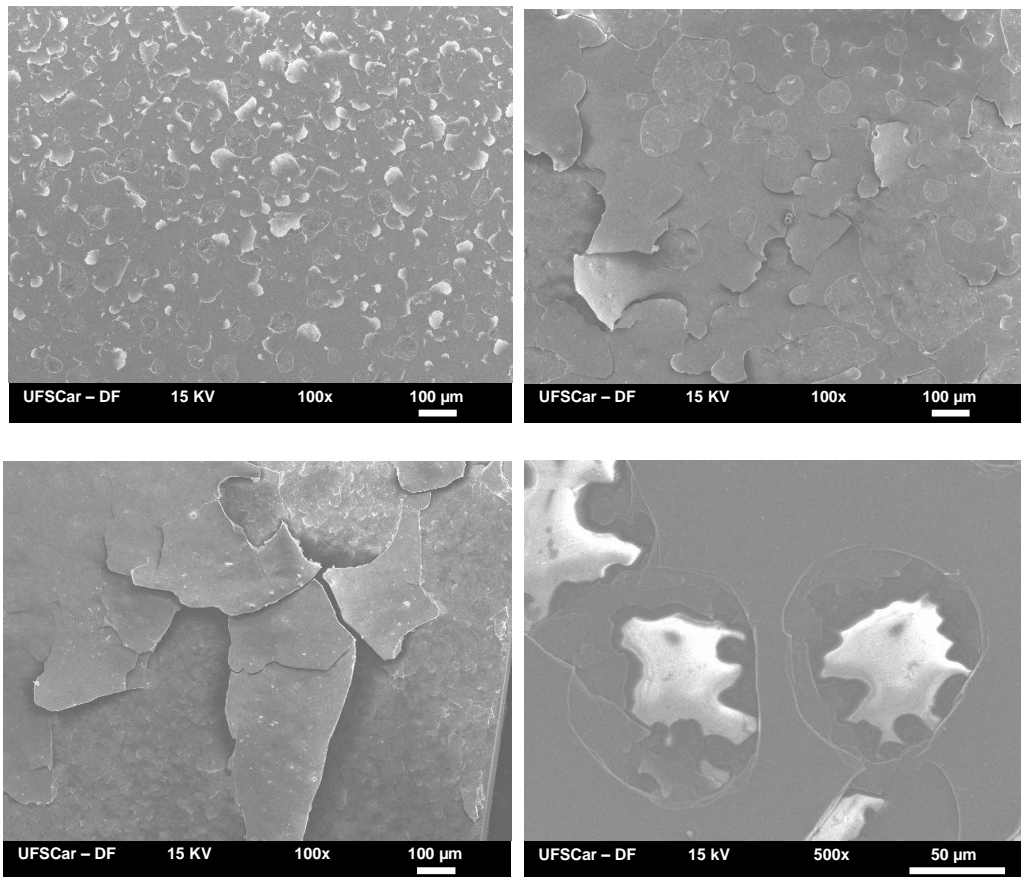


Figura 4.10: Imagens de MEV com ampliação de 100x das amostras de ZnMnO. Da esquerda para a direita: Mn1%, Mn5%, Mn7% e Mn_3O_4 (500x).

Para o Mn_2O_3 foi feita mais uma imagem nas regiões com “padrão circular” em busca de compreender do que se tratavam, representada na *Figura 4.11*. Nessa imagem foi usado o modo *BSE*, que mostra melhor a superfície quando essa contém diferenças de níveis, onde as partes mais escuras estão em uma camada mais funda e os tons claros indicam camadas mais superficiais, mostrando que se tratam mesmo de buracos na amostra, onde podemos concluir que houve

evaporação Mn.

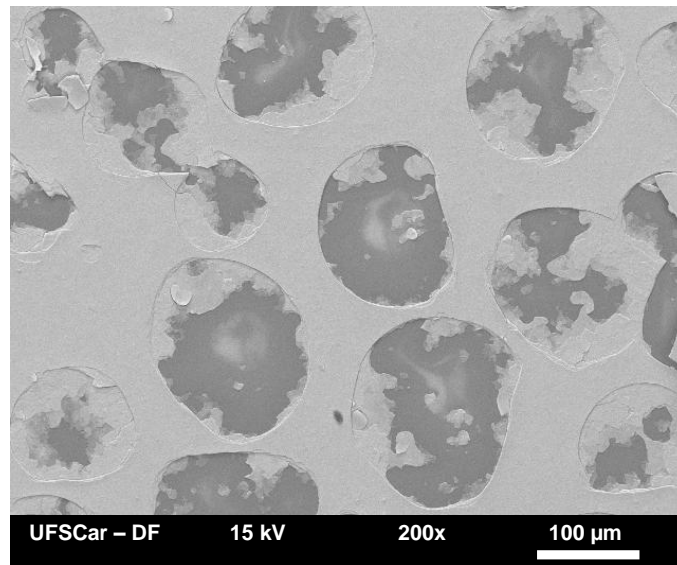


Figura 4.11: Imagem de MEV com ampliação de 200x para a amostra de Mn_3O_4 .

Isso confirma o fato de haver tido segregação do Mn na amostra de Mn_3O_4 depois do tratamento térmico, mostrando que ele realmente mudou de fase nesse processo tornando-se Mn_2O_3 .

A análise do MEV também indica que o mesmo pode ter ocorrido para as amostras dopadas uma vez que essas também sofreram mudanças morfológicas depois do tratamento térmico. As imagens explicam o fato de que, a partir da amostra de Mn3%, quando colocadas sob a placa, foi possível visualizar a olho nu parte do material saindo da amostra, como se fosse uma “fumaça” de coloração prateada que apareceu instantaneamente após a amostra ser colocada na placa, e teve em torno de um segundo de duração, o que concorda com o fato mostrado no MEV de que o Mn segregou também nas amostras dopadas.

A Figura 4.12 mostra outras regiões das amostras que parecem não ter sido tão afetadas pelo tratamento térmico, a não ser pelos grãos, que agora parecem ter se aglomerado para as amostras de Mn3%, Mn5% e Mn 7% e algumas rachaduras na amostra de ZnO.

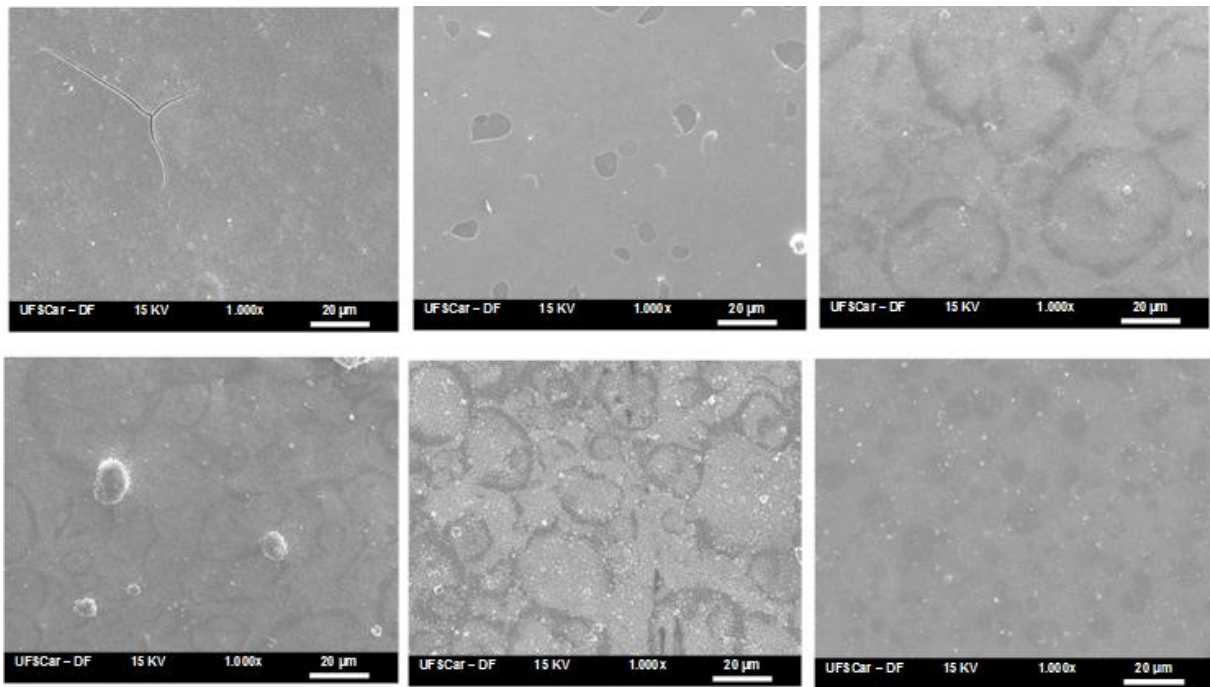


Figura 4.12: Imagens de MEV com ampliação de 1000x das amostras de ZnMnO. Da esquerda para a direita: ZnO, Mn1%, Mn3%, Mn5%, Mn7% e Mn10%.

A Figura 4.13 mostra as mesmas regiões com uma ampliação de 5000x para melhor visualização das zonas com irregularidades.

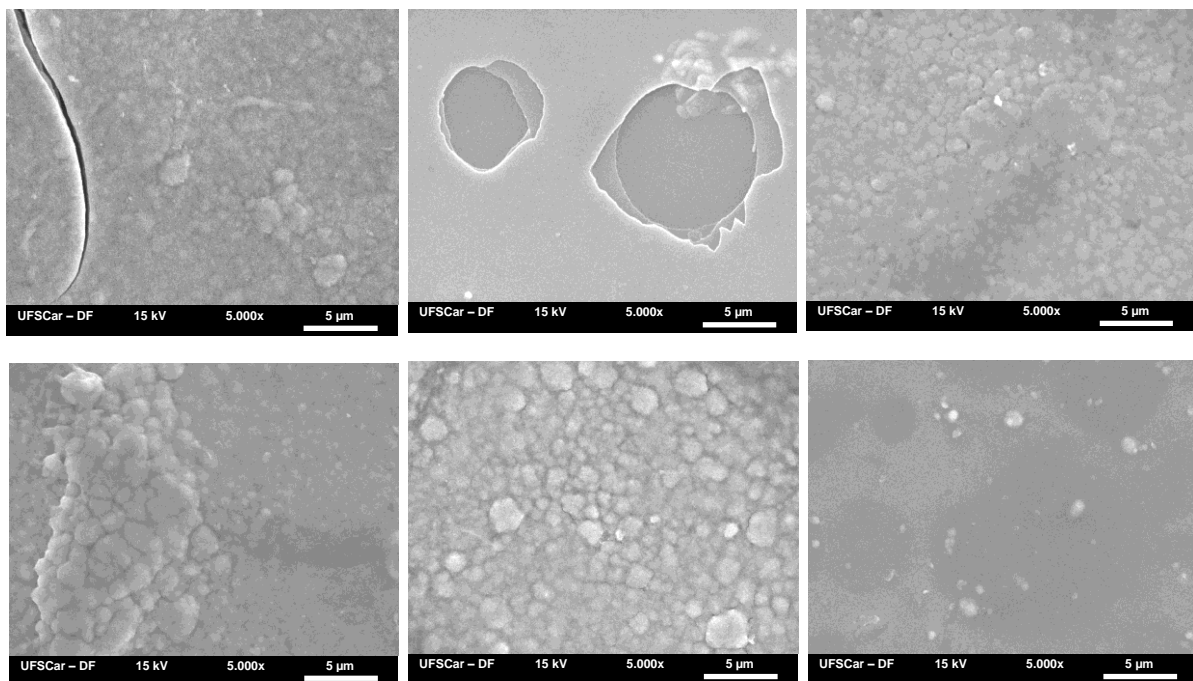


Figura 4.13: Imagens de MEV com ampliação de 5000x das amostras de ZnMnO. Da esquerda para a direita: ZnO, Mn1%, Mn3%, Mn5%, Mn7% e Mn10%.

Dessa maneira, por ter rachado a amostra de ZnO e o padrão morfológico das amostras ter ficado mais irregular, podemos dizer que pelos resultados do MEV o tratamento térmico não teve efeito positivo na estrutura das amostras crescidas.

4.2 Caracterização Óptica

4.2.1 Transmitância

Os valores encontrados para transmitância óptica foram diretamente plotados em um gráfico em função do comprimento de onda, sem tratamento térmico (Figura 4.14), e com tratamento térmico (Figura 4.15).

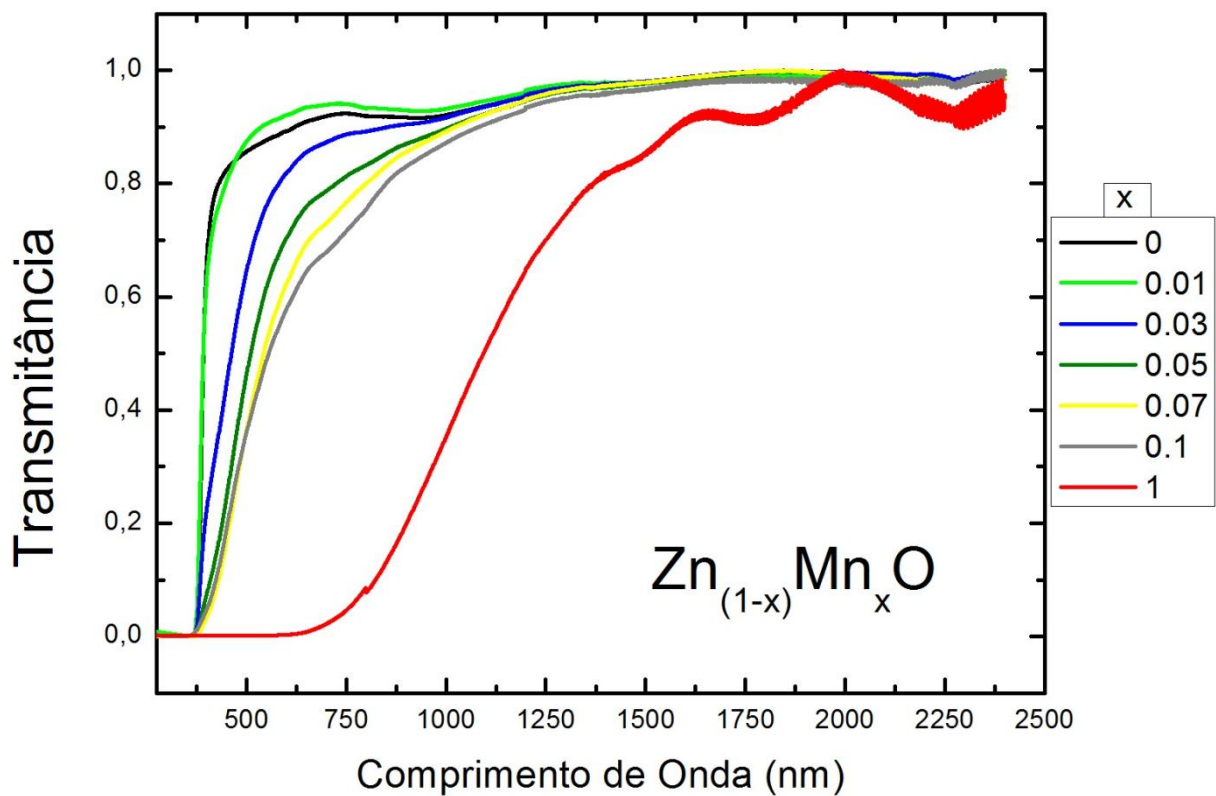


Figura 4.14: Transmitância para amostras antes do Tratamento Térmico.

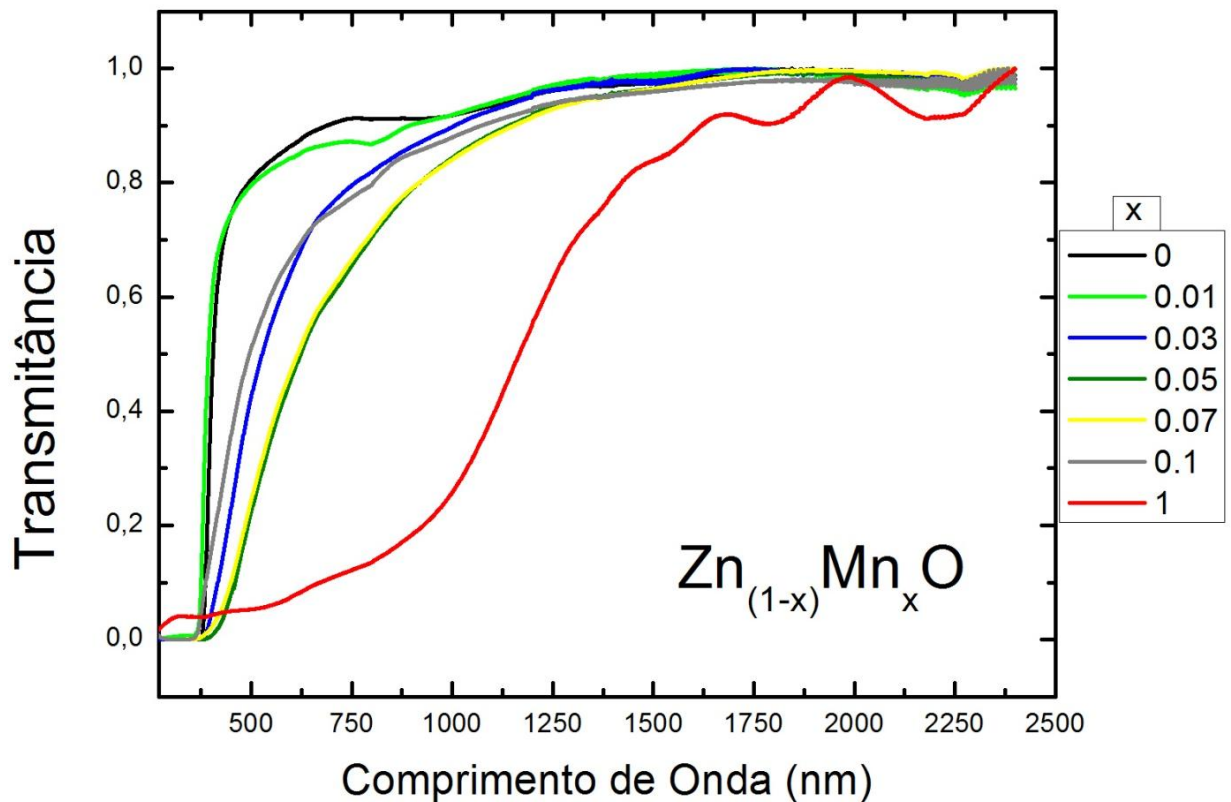


Figura 4.15: Transmitância para amostras depois do Tratamento Térmico.

Com a análise desses gráficos podemos perceber na prática o que acontece com a intensidade do sinal à medida que aumentamos a dopagem no material. Como descrito no *Capítulo 2, seção 2.2.1*, quando o material possui maior densidade menos luz será transmitida, pois esta terá menos átomos para interagir, portanto será menos absorvida, e, com a *Figura 4.14* vemos que quanto maior a concentração de Mn, realmente teremos menos transmissão da luz pelo material, uma vez que a intensidade de transmitância é menor.

Com o tratamento térmico, porém, essa regra não foi seguida uma vez que não temos menor intensidade de transmissão a medida que aumentamos a dopagem. Podemos ver isso usando a *Figura 4.15*, uma vez que as curvas de cada amostra aparecem em ordem aleatória, e não seguindo a concentração da dopagem. Isso mostra que o tratamento térmico não teve efeito positivo na estrutura cristalina.

É interessante notar também que nessas condições, a amostras de Mn1% pode ter tido uma possível absorção em aproximadamente 750 nm.

4.2.2 Absorbância

Com os valores de absorbância foram plotados dois gráficos, o primeiro (Figura 4.16) com os valores antes do tratamento térmico e o segundo (Figura 4.17) sem tratamento.

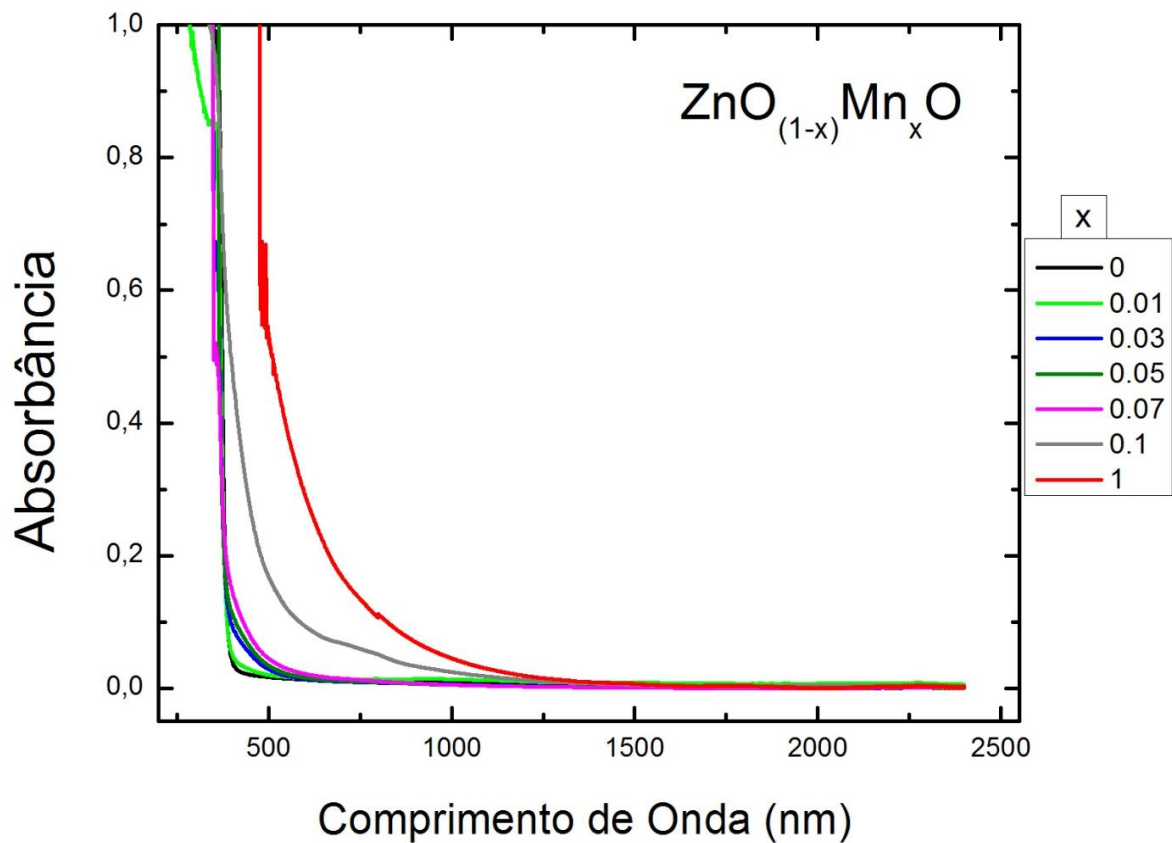


Figura 4.16: Absorbância para amostras antes do Tratamento Térmico.

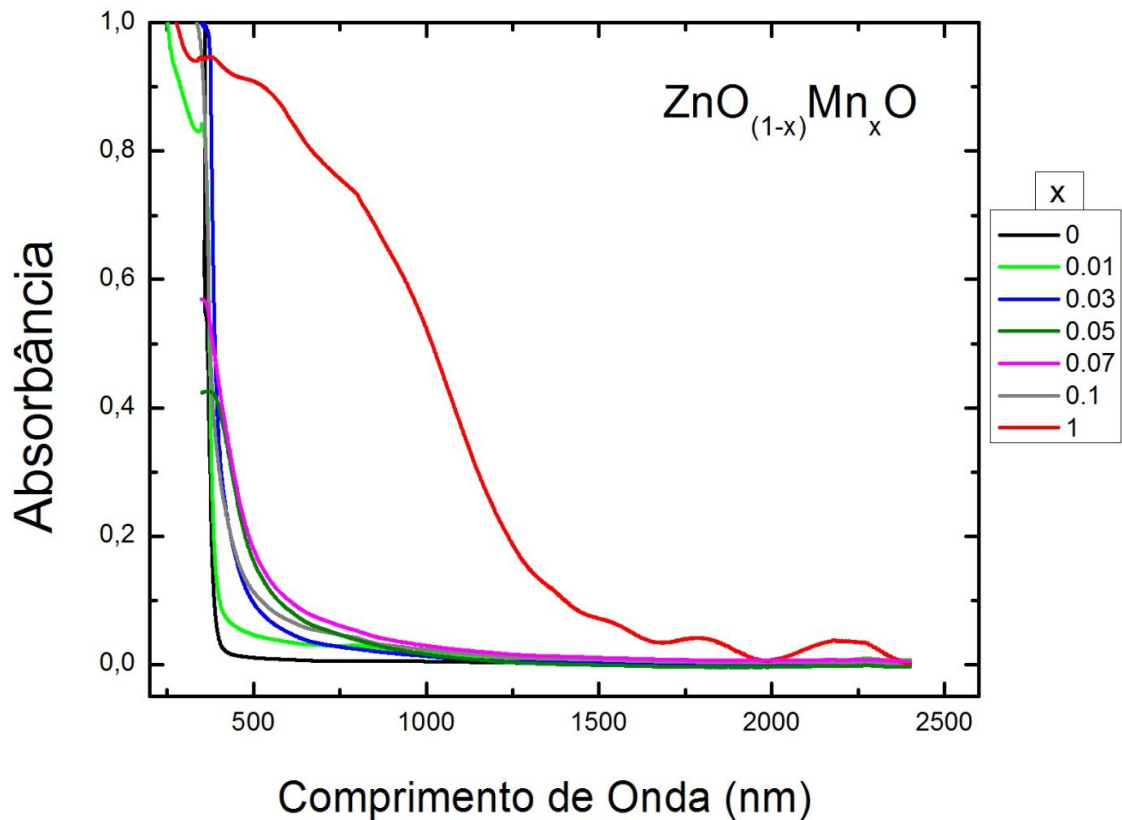


Figura 4.17: Absorbância para amostras depois do Tratamento Térmico

Com os valores de absorbância podemos encontrar o gap óptico dos materiais crescidos.

Gap Óptico

Usando a relação de absorbância:

$$A = \alpha d \rightarrow \alpha = \frac{A}{d}$$

onde A: Absorbância, α : Coeficiente de absorção e d: Espessura do filme

Os valores encontrados para a espessura das amostras encontra-se na Tabela 4.II:

Tabela 4.II: Valor da espessura das amostras obtidos através de um perfilômetro dektak

Amostras	Espessura (nm) sem Tratamento Térmico	Espessura (nm) com Tratamento Térmico
ZnO	304,8	1769,7
Mn 1%	837,4	352,5
Mn 3%	990,5	1249,0
Mn 5%	1070,2	~
Mn 7%	95,6	3417,0
Mn 10%	455,7	~
Mn ₃ O ₄ /Mn ₂ O ₃	913,6	1508,3

Para calcular os valores do *bandgap* óptico da matriz do ZnO foi usada a relação entre o coeficiente de absorção óptico α e a energia do feixe incidente $h\nu$ da borda da banda de absorção óptica (*NBE*) em semicondutores chamada de equação de Tauc:

$$(\alpha h\nu) = C(h\nu - E_g)^n$$

onde C é uma constante, E_g a energia do *bandgap* e n uma constante igual 0,5, 2, 1,5 e 3 para as transições direta permitida, indireta permitida, direta proibida e indireta proibida, respectivamente.

A natureza das transições dos filmes de ZnO puro e Mn₃O₄ é direta permitida, portanto o valor da constante n usada na relação de Tauc foi 0,5. O valor do gap de energia direto das amostras foi calculado usando a expressão:

$$(\alpha h\nu)^2 = C(h\nu - E_g)$$

onde $h\nu$: energia do fóton $\rightarrow h\nu = \frac{1240}{\lambda}$ (eV), λ : comprimento de onda (nm).

Dessa maneira, foi feito dois gráficos, o primeiro para as amostras com tratamento térmico (*Figura 4.18*) e o segundo sem tratamento térmico (*Figura 4.19*), onde $(\alpha h\nu)^2$ representa os valores no eixo das ordenadas e $h\nu$ os valores no eixo das abcissas, sendo que o ponto onde o gráfico cortava este, o valor de procurado, E_g

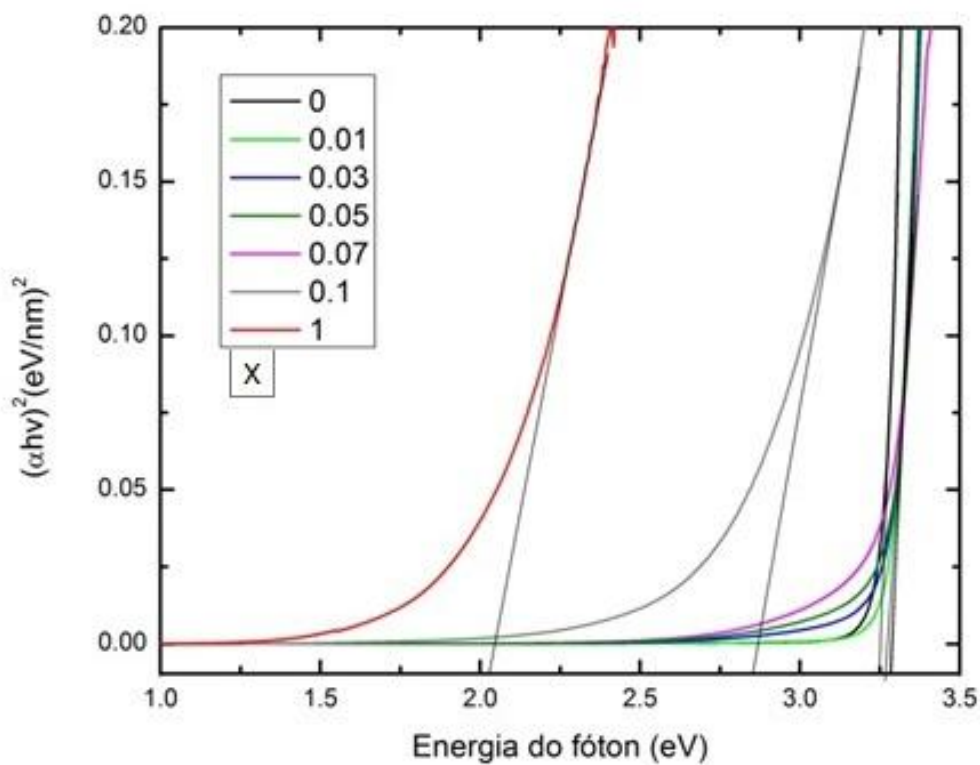


Figura 4.18: Energia de Gap para amostras de $Zn_{(1-x)}Mn_xO$ antes do Tratamento Térmico.

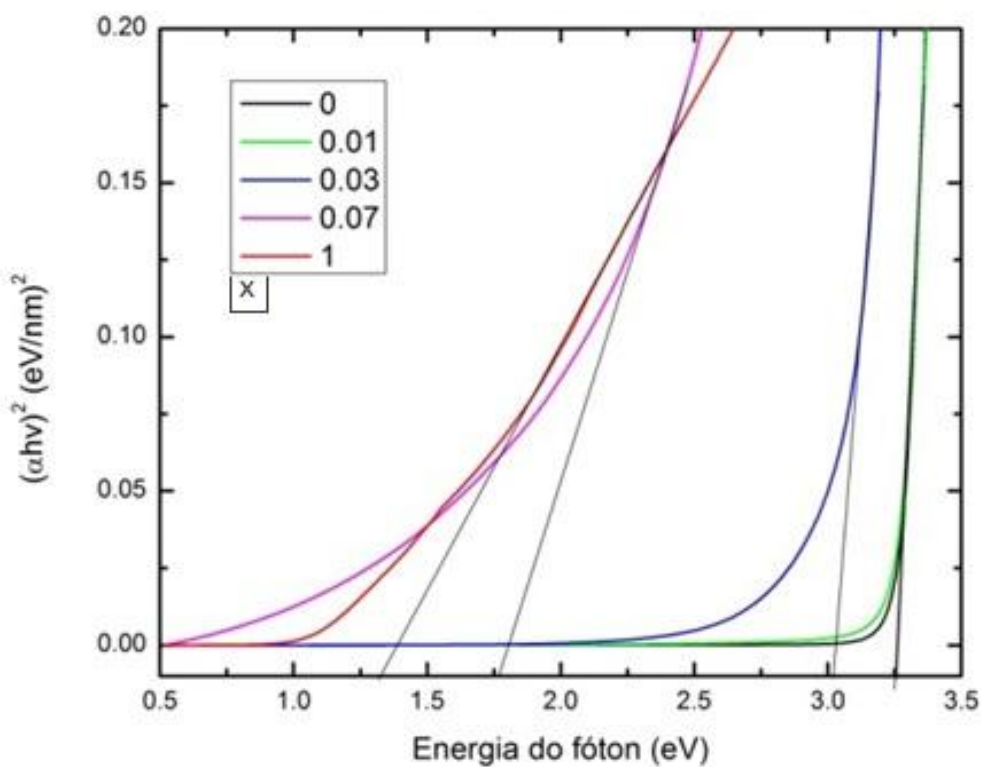


Figura 4.19: Energia de Gap para amostras de $Zn_{(1-x)}Mn_xO$ depois do Tratamento Térmico.

Os valores encontrados estão mostrados na *Tabela 4.III*, assim como foi feito um gráfico (*Figura 4.20*) para melhor visualização.

Tabela 4.III: Valor da Energia de Gap das amostras

Amostras	Energia do Gap (eV) sem Tratamento Térmico	Energia do Gap (eV) com Tratamento Térmico
ZnO	3,25	3,26
Mn 1%	3,29	3,25
Mn 3%	3,29	3,02
Mn 5%	3,29	~
Mn 7%	3,27	1,76
Mn 10%	2,85	~
Mn ₃ O ₄ /Mn ₂ O ₃	2,03	1,33

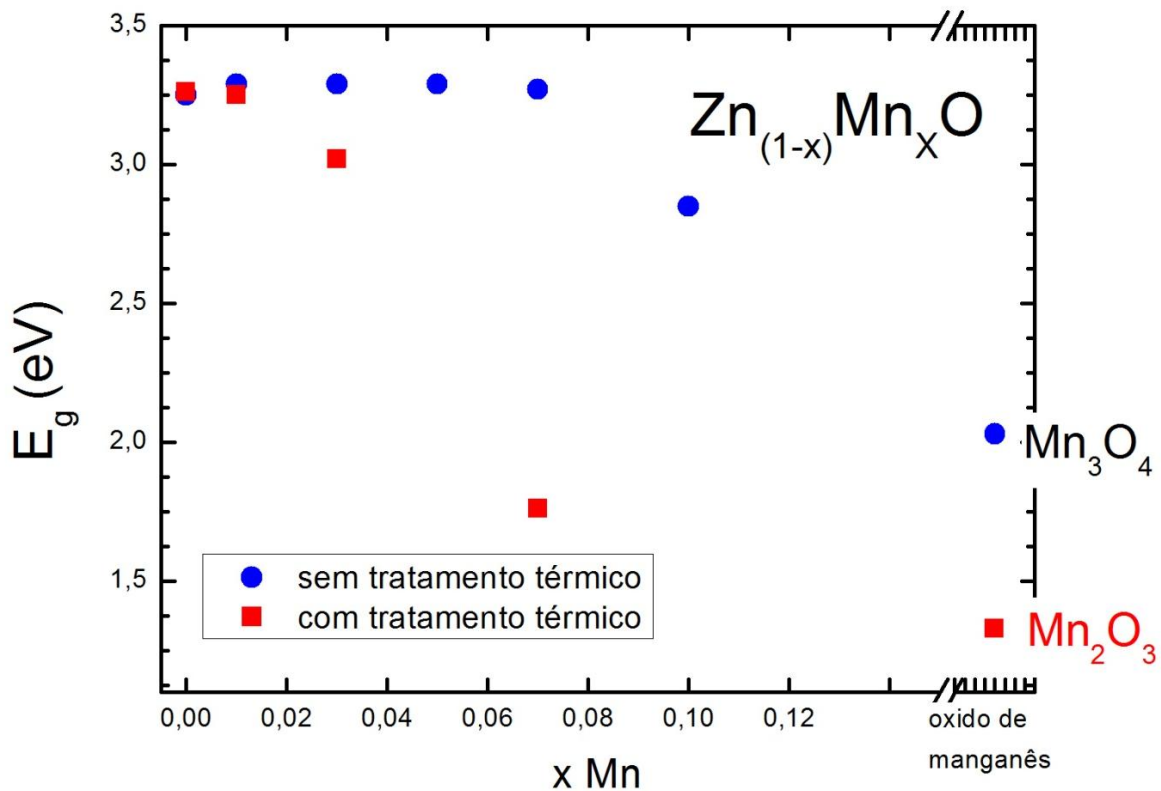


Figura 4.20: Gap Óptico das amostras com e sem Tratamento Térmico.

Podemos observar através do gráfico que, para as amostras sem tratamento térmico, não há uma alteração significativa no valor do *gap* óptico até 7% de Mn. Entretanto, no caso das amostras submetidas ao tratamento térmico, notamos uma diminuição do *gap* óptico a partir de 1% de Mn inserido na rede.

III Conclusão

Nossos resultados indicaram que a técnica de Spray-Pirólise mostrou-se apropriada para a produção de filmes finos de ZnO:Mn.

Com relação aos filmes, realizamos análises completas utilizando-se as técnicas de XRD, MEV, Transmissão/Absorção Óptica em amostras tal como crescidas e, posteriormente, sujeitas a tratamento térmico a 500°C em atmosfera ambiente.

Para as amostras tal como crescidas, com a DRX pôde-se identificar que as amostras de Óxido de Zinco e Óxido de Manganês encontram-se, respectivamente, na fase wurtzita, crescido preferencialmente através da direção (002), e na fase hausmanita (Mn_3O_4) crescido preferencialmente na direção (121). Além disso, o tamanho do cristalito na amostra de ZnO foi de 13 nm, sendo que este valor decresceu 3% a partir da amostra de Mn3%. Na técnica de XRD não foi identificada a presença de fases secundárias. As imagens de microscopia mostram que cada amostra tem o mesmo padrão estrutural em toda a sua superfície, ou seja, o material crescido ficou bem homogêneo. Para as concentrações de Mn3%, Mn5% e Mn7% esse padrão inclusive foi igual, apresentando para essas três amostras o mesmo formato “granular”. Nesta série de amostras, não é observado alteração significativa no valor de seu *gap* óptico até a concentração de 7% de Mn. Isto é mais um indicativo de uma diluição do Mn na rede cristalina, uma vez que para o *gap* ter o mesmo valor o material tem que estar absorvendo a luz de maneira homogênea em toda a região da amostra. Assim, podemos atribuir a faixa de absorção a uma liga de ZnMnO.

Para as amostras tratadas termicamente a amostra de Mn_3O_4 sofreu uma mudança de fase, tornando-se Mn_2O_3 na fase bixbiita. A forte intensidade na direção (222) está associada ao fator de estrutura desta fase como indicado no padrão tomado como referência. Não houve mudanças significativas no valor do tamanho de cristalito após tratamento térmico, com exceção do Mn_2O_3 , que teve grande aumento com relação aos demais, chegando ao valor de 25nm.

Nossos resultados indicam que a temperatura de 500°C foi muito alta para o início do tratamento térmico no material de ZnO:Mn, onde foi observado mesmo a olho nú a segregação do Mn através da evaporação metálica. Este fato é

corroborado pelas imagens feitas em MEV que mostram uma superfície irregular, onde em algumas regiões esta ficou com o mesmo padrão das amostras correspondentes sem tratamento térmico, e em outras regiões aleatórias (para a mesma amostra) apresentou várias “estruturas” de forma lamelar, chegando a ter buracos que aumentavam à medida que se aumentava a concentração de Mn.

Neste caso, o *gap* óptico altera-se significativamente com a presença de Mn na rede. Isto pode estar associado a formação de regiões mais ricas em Mn (próximas ao Mn_2O_3) ainda que não mensuráveis através de XRD, provavelmente porque não há densidade suficiente de centros espalhadores associados às regiões ricas em Mn para um sinal mensurável de XRD na configuração utilizada. Entretanto, os dados de MEV e absorção óptica corroboram a interpretação que, neste caso, tivemos uma segregação de Mn mais próxima à valência +3 associada ao Mn_2O_3 (absorção no infravermelho).

IV Referências

- [1] GOSH, S. – “Magnetic and optical studies of wide band gap oxide semiconductors.” – Tese (Doutorado) – University of Calcutta – Índia, 2013.
- [2] STADLER, A., *Materials*, 5(4), 661 (2012).
- [3] AKDOGAN, N. *Origin of ferromagnetism in oxide-based diluted magnetic semiconductors.* - Tese (Doutorado) - Ruhr-Universität Bochum, Alemanha, 2008.
- [4] DIETL, T. et al. Zener model description of ferromagnetism in zinc-blende magnetic semiconductors. *Science*, American Association for the Advancement of Science, v. 287, n. 5455, p. 1019–1022, 2000.
- [5] CHEN, Y.S., C.-C. Hu, Y.-T. Wu, *J. Solid State Electrochem.* 8 (2004) 467.
- [6] LEE, J.D., *Concise Inorganic Chemistry*, 4th ed., Chapman-Hall, London, 1991, p. 734.
- [7] GROOTENDORST, E., Y. Verbeek, V. Ponce, *J. Catal.* 157 (1995) 706.
- [8] SARANGAPANI, S., B.V. Tilak, C.P. Chen, *J. Electrochem. Soc.* 143 (1996) 3791.
- [9] YANG, Z., Y. Zhang, W. Zhang, X. Wang, Y. Qian, X. Wen, S. Yang, *J. Solid State Chem.* 179 (2006) 679.
- [10] STOBBE, E.R., B.A.D. De Boer, J.W. Geus, *Catal. Today* 47 (1999) 161.
- [11] LEE, G.H., S.H. Huh, J.W. Jeong, B.J. Choi, S.H. Kim, H.C. Ri, *J. Am. Chem. Soc.* 124 (2002) 1209.
- [12] GRAHN, H. T. *Introduction to semiconductor physics.* [S.I.]: World Scientific, 1999.
- [13] FISTUL, V. I. *Impurities in semiconductors: solubility, migration and interactions.* (S.I.): CRC Press, 2004.
- [14] HENINI, M. *Dilute nitride semiconductors.* [S.I.]: Elsevier, 2004.
- [15] MOONEY, John B., Shirley B. Radding – Spray Pyrolysis Processing - Annual Review of Materials Science, 12:81-101, (1982).
- [16] MESSING, G.L., S.C. Zhang, G.V. Jayanthi, *J. Am. Ceram. Soc.* 76 (1993) 2707.

- [17] VERGNIERES, L., P. Odier, F. Weiss, C.-E. Bruzek, J.-M. Saugrain, J. Eur. Ceram. Soc. 25 (2005) 2951.
- [18] AYOUCI, R., F Martin, D Leinena, J.R Ramos-Barrado – *Journal of Crystal Growth* 247, 497, (2003).
- [19] NEVES, D. A. – Síntese e caracterização de nanoestruturas de óxido de zinco produzidas via electrospinning – *dissertação de mestrado* – UFPR – Curitiba (2014).
- [20a] TORQUATO, R. H. A. Kiminami, A.C. F. M. Costa - Influência do Mn e Co nas características estrutural e morfológica do ZnO sintetizado por reação de combustão- *19º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais*, CBECiMat - SP, Brasil, 2010.
- [20b] TORQUATO, R., S. E. Shirsath, R. H. A. Kiminami, A.C. F. M. Costa - Influência da dopagem do Mn⁺² e Co⁺² no ZnO sintetizado por reação de combustão para uso em SMD - *55º Congresso Brasileiro de Cerâmica* - PE, Brasil, 2011.