

AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES ELÉTRICAS, ESTRUTURAIS, TÉRMICAS E ÓTICAS DO SEMICONDUTOR Co_3O_4

Jeferson A. Dias^{1*}; Márcio R. Morelli¹; Sylma C. Maestrelli²

¹Universidade Federal de São Carlos

²Universidade Federal de Alfenas *campus* de Poços de Caldas

Rodovia Washington Luís, 13565-905, São Carlos-SP, *jeferson.unifal@gmail.com

RESUMO

Dentre os novos semicondutores, o óxido de cobalto é um material de interesse emergente, com estudo limitado de suas propriedades. Assim, o presente trabalho visa investigar as propriedades estruturais, térmicas, óticas e eletrônicas do Co_3O_4 , correlacionando-as com sua estrutura e microestrutura. Para tanto, o material comercial foi caracterizado por difração de raios X, análises térmicas, refletância difusa, FTIR e espectroscopia de impedância. Os resultados demonstraram que o Co_3O_4 avaliado possui estrutura do espinélio não-estequiométrica, com energia de band gap indicando que o material é capaz de absorver radiação de todo espectro visível (1,75 eV). Ademais, foi possível observar duas bandas referentes à ligação entre Co-O. A energia de ativação de condução determinada foi de 0,35 eV, atribuída ao mecanismo hopping de condução. Assim, os resultados em conjunto corroboram a potencialidade de aplicação do Co_3O_4 em dispositivos elétricos, optoeletrônicos e sensores, dada suas propriedades avaliadas com elevado potencial de aplicação tecnológica.

Palavras-chave: semicondutor, caracterização tecnológica, propriedade elétrica, propriedade ótica, FTIR.

INTRODUÇÃO

O óxido de cobalto (II,III) vem ganhando a atenção de pesquisas dentre os óxidos de metais de transição, devido a suas propriedades magnéticas^(1,2) e optoeletrônicas particulares, o que o torna aplicável em sensores de gases, absorvedores seletivos de radiação solar, fotocatalisadores, dentre outros^(1, 3-7).

Nesse material, o íon de cobalto se encontra presente em duas valências no cristal, Co^{2+} e Co^{3+} , desenvolvendo uma estrutura do tipo espinélio⁽⁶⁾. Essa fase é uma das formas mais estáveis para o óxido de cobalto nas condições ambientais e é amplamente utilizada na indústria⁽⁵⁾.

Ressalta-se que, apesar de suas propriedades magnéticas serem extensivamente estudadas pela literatura⁽²⁾, poucas pesquisas trazem um estudo mais detalhado acerca das demais propriedades e sua correlação com a estrutura e microestrutura, fato indispensável para um melhor entendimento das características físico-químicas desse óxido e sua consequente aplicação.

Portanto, o presente trabalho visa estudar as propriedades do Co_3O_4 , de modo a estabelecer uma relação destas com as características estruturais e microestruturais. Para tanto, o pó de Co_3O_4 comercial teve seu comportamento térmico; propriedades óticas no visível e infravermelho e condutividade eletrônica avaliadas e correlacionadas com resultados de análise químico-estrutural e morfológica das partículas.

MATERIAIS E MÉTODOS

Análise químico-estrutural do pó de Co_3O_4 *Sigma-Aldrich* (99,99%) foi realizada através de difração de raios X no equipamento *Rigaku Ultima IV*, portando tubo de cobre ($K\alpha = 0,15041\text{nm}$), com varredura entre 15 e 75°. Parâmetros estruturais foram obtidos por refinamento de Rietveld (ficha JCPDS n.º42-1467), realizado por meio do programa computacional GSAS-EXPGUI, empregando óxido de ítrio micrométrico como padrão.

A morfologia e tamanhos de partículas foram investigados pelo microscópio eletrônico de varredura *Philips XL-30 FEG*, com micrografias capturadas sob ampliações de duas, cinco e dez mil vezes.

Calorimetria Exploratória Diferencial e Termogravimetria (*DSC-TGA*) foram utilizadas para avaliação das propriedades térmicas do material. Foi empregado o equipamento *Netzsch STA 449F3*, operando em atmosfera de argônio, entre 200 e 1100°C a 10°C.min⁻¹. Para disposição da amostra, foi utilizado cadinho de liga

platina-ródio; como referência utilizou-se um disco de safira de massa equivalente à amostra.

As propriedades óticas foram avaliadas por meio de espectroscopia de refletância difusa (*DRS*), através do espectrofotômetro *Varian Cary 5G* na região visível do espectro eletromagnético. Além, Infravermelho por Transformada de Fourier (*FTIR*) foi realizada pelo equipamento *Perkin-Elmer Spectrum 1000*, no intervalo entre 4000 cm^{-1} e 450 cm^{-1} , com amostras prensadas em meio ao KBr.

Para análise das propriedades elétricas do material, uma pastilha foi prensada uniaxialmente (10mm de diâmetro) em molde de aço (5 kPa) e queimada a 800°C durante 2h. As condições queima objetivaram a preservação das características do pó avaliado, de modo a evitar fenômenos como crescimento excessivo de grãos, criação de novos defeitos Shottky e eletrônicos, decorrentes da formação de novas vacâncias de cobalto (V_{Co}) e também para evitar uma possível transformação de fase.

A caracterização morfológica da pastilha foi obtida por meio de microscopia eletrônica de varredura, em condições semelhantes ao pó; já a densidade do material queimado foi determinada por medição direta das dimensões físicas e massa da pastilha.

As propriedades elétricas foram avaliadas por meio do impedancímetro *Solartron SI 1260*, portando interface dielétrica *Solartron 1296*, acoplado a um forno elétrico de precisão *novocontrol Technologies*. Medidas foram realizadas na faixa de 1 MHz a 500 mHz, em temperaturas de até 200°C . Foi empregado eletrodo de ouro, depositado por evaporação através do equipamento *Quorum Q150E ES*, durante trezentos segundos. Programa computacional *ZView Impedance Software 3.4* foi empregado para análise dos resultados; o cálculo da energia de ativação de condução elétrica foi realizado a partir da equação de Arrhenius.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados de difração de raios X são apresentados na Figura 1. O material apresenta integralmente estrutura cristalina do tipo espinélio, portanto, duas valências de cátions na rede estão presentes na estrutura, Co (II) e Co (III). A proporção desses cátions no cristal estequiométrico é de 1:2, ocupando interstícios tetraedrais e octaedrais, respectivamente, enquanto o oxigênio ocupa os vértices e

faces da estrutura cúbica⁽⁸⁾. A presença de cátions de diferentes valências na mesma estrutura impacta em diversas propriedades, destacando-se as óticas e eletrônicas.

O parâmetro de rede ajustado foi de 8,086 Å, valor próximo ao teórico para o cristal estequiométrico (8,089 Å). A pequena flutuação obtida pode ser justificada pela presença de defeitos devido à não-estequiometria (semicondutor intrínseco do tipo *p*) bem como às incertezas oriundas do ajuste.

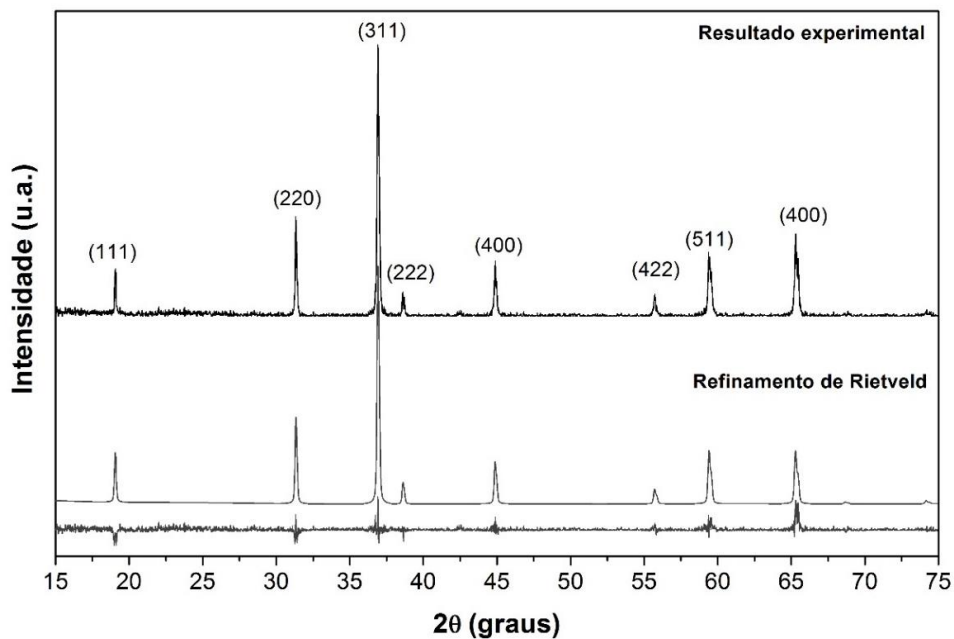


Figura 1 – Difratoograma de raios X realizado no intervalo (2θ) entre 15 e 75°.

A morfologia e tamanho das partículas foram investigados por MEV. Os resultados das imagens em diferentes ampliações são apresentados na Figura 2.

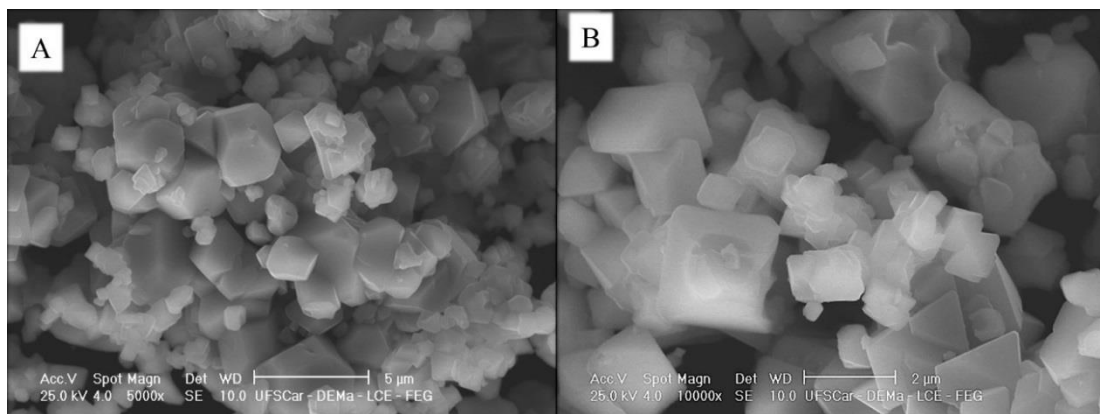


Figura 2 – Imagens obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura em diferentes ampliações: a) cinco mil e b) dez mil vezes.

Nota-se que o pó de Co_3O_4 possui tamanhos de partículas em escala micrométrica, com algumas partículas apresentando tamanhos na escala submicrométrica. O tamanho médio de partícula estimado com base na ASTM E112-12⁽⁹⁾ foi de 1,4 μm . Quanto à morfologia, observa-se que as partículas são aproximadamente isométricas, não havendo crescimento preferencial em uma direção; apresentando superfície facetada como forma de equilíbrio.

No que se refere ao comportamento térmico do material, a Figura 3 apresenta os resultados das análises térmicas realizadas no intervalo entre 200 e 1100°.

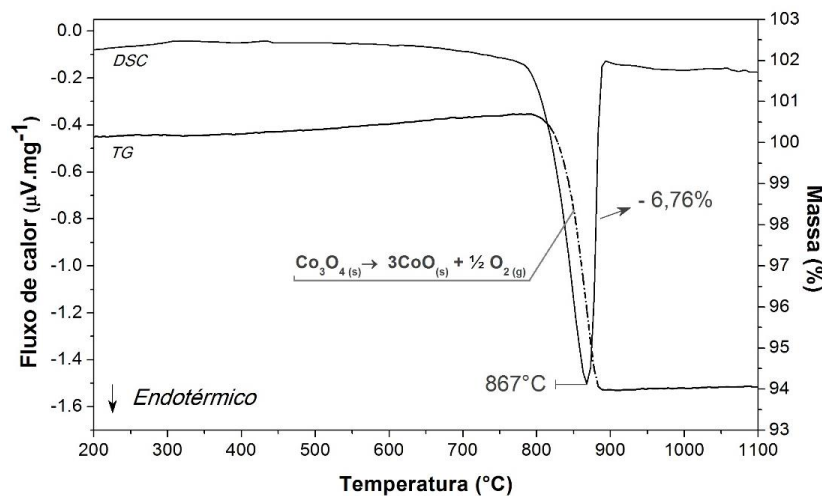


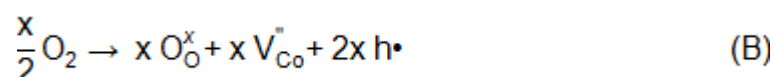
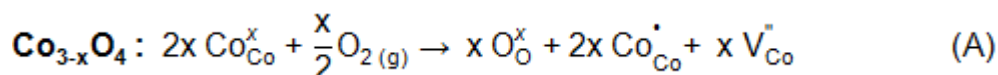
Figura 3 - DSC/TG realizados empregando atmosfera de argônio à $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

Nota-se a presença de um intenso evento térmico com ápice em 867°C. O mesmo já foi investigado por pesquisas de Kandjani et al (2010)⁽¹⁰⁾ e em estudos anteriores do grupo⁽⁷⁾. Esse evento está relacionado com a conversão do óxido de cobalto na fase espinélio para a fase cúbica. Para que a referida conversão ocorra, os íons de Co (III) são reduzidos à Co (II), liberando oxigênio por consequência, de acordo com a reação apresentada na Figura 3.

Para um cristal estequiométrico, é esperada perda de massa de 6,64%, já que a quantidade de Co (III) na amostra está intimamente ligada à liberação de gás oxigênio por estequiometria reacional. O percentual perdido foi de 6,76%; o que sugere que o cristal de Co_3O_4 é não-estequiométrico. Portanto, tal fator implica que há uma maior quantidade de Co (III) que a prevista pela estequiometria do composto.

A não-estequiometria para óxidos de metais de transição pode ser representada pela tendência natural em apresentar deficiência aniônica (semicondutor intrínseco tipo *n*) ou catiônica (semicondutor intrínseco tipo *p*)⁽⁸⁾. Para o caso do cobalto, em específico, esse cátion apresenta baixo potencial de ionização⁽⁸⁾, portanto, é ocorrente a presença de vacâncias de cátions na estrutura.

Como mecanismo de compensação de carga, dois buracos positivamente carregados são instituídos no cristal para cada vacância de cobalto gerada, o que é equivalente a dizer que dois íons de Co (II) são convertidos à Co (III) para cada átomo de cobalto que deixa a estrutura. Duas possíveis equações quase-químicas que representam o fenômeno citado são propostas na sequência – equações (A) e (B) – com base em reações simplificadas discutidas nos textos de Kingery et al (1960)⁽⁸⁾:



Quanto às propriedades óticas, a Figura 4 (A) demonstra a representação de Tauc (transição eletrônica direta [3]) construída com base nos resultados de absorção espectral; já na Figura 4 (B) é apresentado o espectro de transmissão no infravermelho do Co₃O₄.

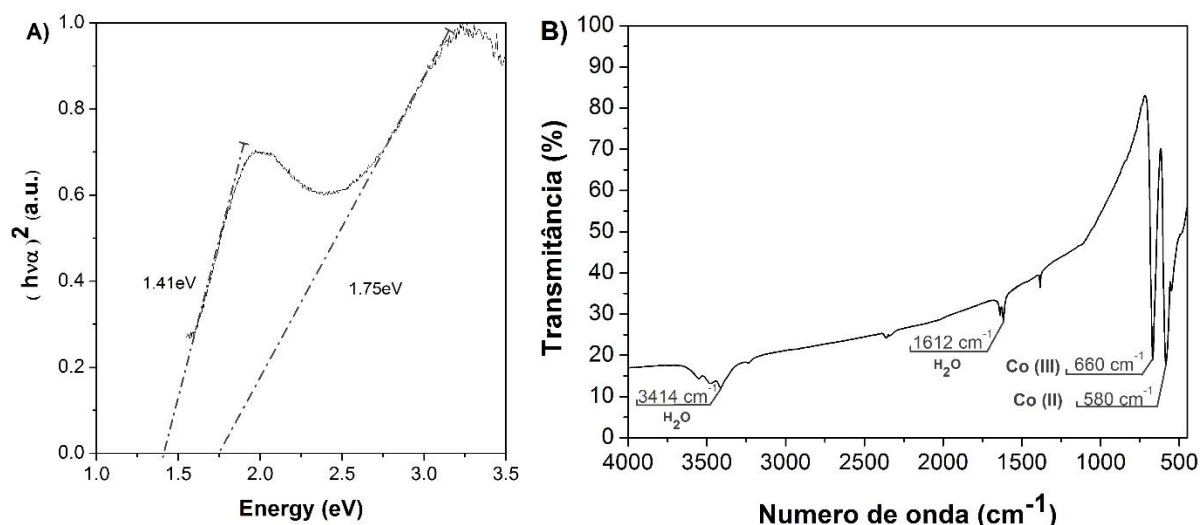


Figura 4 – Propriedades óticas do Co₃O₄: A) gráfico de Tauc; B) espectro de transmissão no infravermelho.

Com relação à Figura 4 (A), é possível observar que há duas regiões de absorção bem definidas, com a tangente da função de Kubelka-Munk interceptando valores distintos de energia (1,40 e 1,75 eV). A primeira região não se relaciona ao *band gap* real do Co_3O_4 , mas sim um nível interno atribuído à transição dos elétrons do nível 2p do oxigênio para o nível 3d dos íons de cobalto (III)^(5,6,11). A energia relacionada à transição foi idêntica ao obtido em estudos de Kandjani et al (2010)⁽³⁾ e intermediário às diferentes amostras sintetizadas por Makhoulouf et al (2013)⁽⁵⁾.

A segunda transição é relacionada ao *band gap* óptico real do Co_3O_4 . O mesmo se configura como transições eletrônicas entre os íons de Co (II) e Co (III); ou seja, transições de oxirredução internas ao cristal. O resultado obtido é coerente com os apresentados por estudos da literatura (1,20-1,95 eV^(5,6)) e as pequenas diferenças obtidas sugerem que fatores como tamanhos de partículas, cristalinidade e não-estequiometria influenciam nesse parâmetro. Ressalta-se que tal valor de *band gap* permite a absorção total do espectro visível.

Quanto ao espectro de *FTIR* apresentado na Figura 4–B, as bandas obtidas confirmam a presença do cobalto em dois estados de oxidação na rede, conforme verificado por difração de raios X. Essas bandas são relacionadas ao estiramento entre ligações dos íons Co–O em diferentes sítios da rede. A banda à 660 cm^{-1} é referente ao estiramento do Co (III) nos interstícios octaedrais enquanto a banda à 580 cm^{-1} refere-se ao Co (II) nos interstícios tetraedrais⁽¹¹⁾ reafirmando a presença dos íons na estrutura do espinélio⁽⁵⁾.

A densidade média obtida a partir da pastilha queimada foi de 63% em relação à sua densidade teórica, indicando uma baixa densificação, o que já era esperado, devido à baixa temperatura de queima. Apesar disso, a pastilha apresentou resistência mecânica suficiente para manipulação e análise.

Para análise da morfologia da pastilha e comparação com o pó, microscopia eletrônica (*MEV-FEG*) foi novamente empregada. As imagens obtidas sob diferentes ampliações são apresentadas na Figura 5.

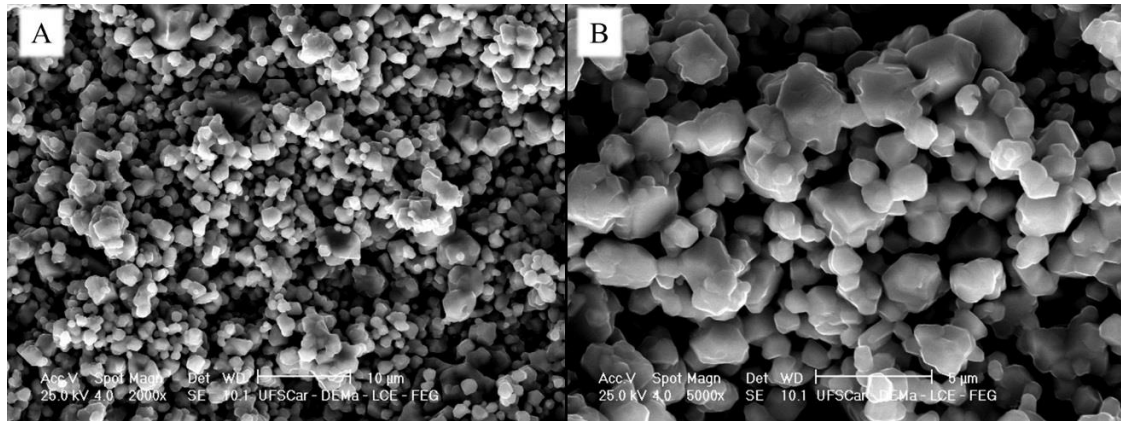


Figura 5 – Micrografias da pastilha em diferentes magnificações: A) duas mil e B) cinco mil vezes.

Observa-se que a pastilha possui alta porosidade, o que está de acordo com os resultados de densidade obtidos. Nota-se, porém, que as partículas se apresentam conectadas (Figura 5-B), indicando o início do processo de sinterização, sem crescimento de grãos; conferindo um pequeno ganho de resistência mecânica, propiciando a caracterização elétrica.

A Figura 6 apresenta (A) o diagrama de Nyquist – plano complexo da impedância – da pastilha em diferentes temperaturas; e (B) representação de Bode, nas mesmas condições, visando ênfase dos fenômenos elétricos em função da frequência do campo aplicado.

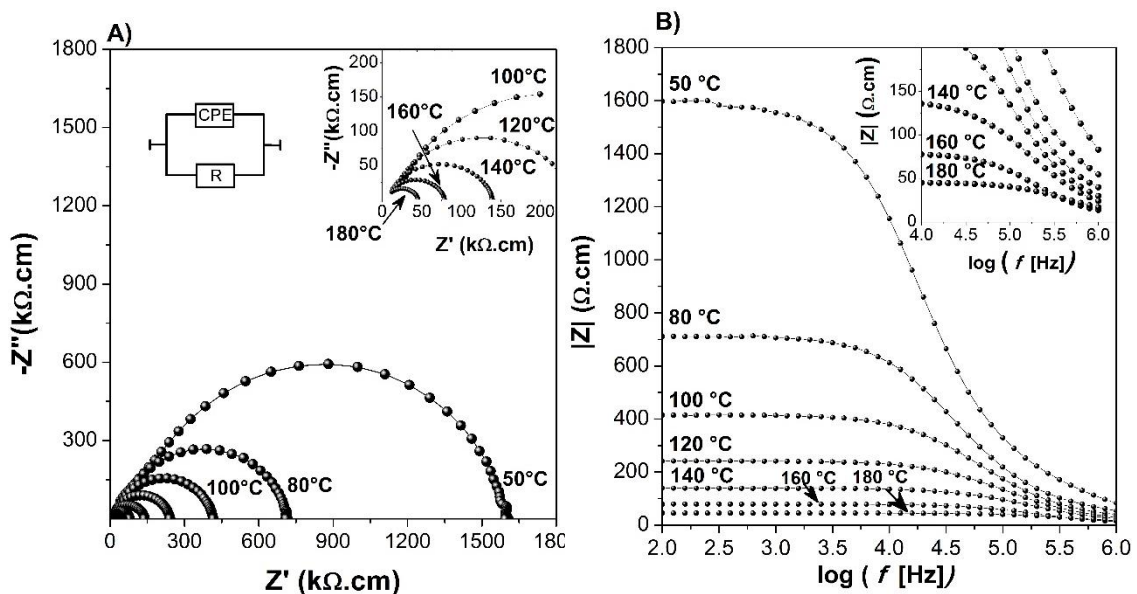


Figura 6 – Caracterização elétrica da pastilha de Co_3O_4 : A) Diagrama de Nyquist; B) representação de Bode.

Pode-se observar que apenas um semicírculo ficou visível no plano complexo, relacionado aos grãos de Co_3O_4 . A resistividade do material apresentou forte redução nos valores com a temperatura e a ausência de reta de eletrodo sugere condução eletrônica, condizente com o esperado para esse tipo de material (mecanismo *hopping* de condução).

Baseado no diagrama de Nyquist e do programa computacional *ZView* foram estimados parâmetros de resistividade, capacitância, ângulo de depressão e frequência de relaxação. Foi utilizado um circuito *RC* simples, com substituição da capacitância por uma *CPE*. Tais resultados são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 – Propriedades elétricas do semicondutor Co_3O_4 em função da temperatura.

T (°C)	β -CPE (graus)	C (10^{-11} F)	R (Ω)	r ($k\Omega.cm$)	σ ($10^{-7}\Omega^{-1}.cm^{-1}$)	f_0 (kHz)
50	14,549	3,62	$3,12 \cdot 10^5$	$1,53 \cdot 10^3$	6,53	13,7
80	13,342	4,15	$1,39 \cdot 10^5$	$6,82 \cdot 10^2$	14,7	26,8
100	13,460	4,36	80839	$3,97 \cdot 10^2$	25,2	43,9
120	13,733	4,59	47086	$2,31 \cdot 10^2$	43,3	71,6
140	13,481	5,18	26844	$1,32 \cdot 10^2$	75,9	111
160	13,252	5,28	14817	$7,27 \cdot 10^1$	138	198
180	11,946	6,08	8024	$3,94 \cdot 10^1$	254	319

É possível observar pequenos valores de resistividade para a amostra, sobretudo para maiores temperaturas. Os ângulos de depressão dos semicírculos ficaram por volta de $13,5^\circ$; e a capacitância se manteve basicamente constante para todo intervalo de temperatura analisada (característica de material não-ferroelétrico).

Por meio da linearização da equação de Arrhenius, a energia de ativação pôde ser estimada em torno de 0,350 eV (Figura 7). O resultado obtido está em perfeita concordância com os obtidos em estudos de Makhoul et al (2013)⁽⁵⁾, o qual obteve energia de ativação de condução de 0,328 e 0,332 eV para suas amostras sintetizadas.

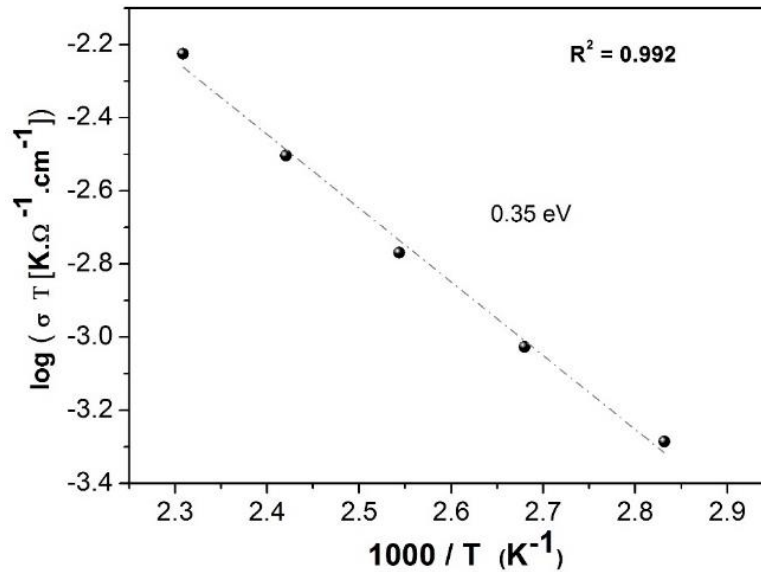


Figura 7 – Gráfico de Arrhenius do Co_3O_4 .

A energia de ativação determinada está relacionada com o mecanismo de saltos, ou pequeno *polaron*, extensivamente estudada por Mott⁽⁶⁾. Nesse caso, as cargas geradas pela não estequiometria não se comportam como partículas totalmente livres, estando ligadas parcialmente aos centros de cargas (íons de cobalto), e respondem ao campo elétrico se movimentando por saltos iônicos individuais, demandando de energia para tanto ($\text{Co}^{2+} \leftrightarrow \text{Co}^{3+}$).

CONCLUSÃO

Neste estudo, diferentes propriedades do Co_3O_4 foram avaliadas. Notou-se que o mesmo possui estrutura do espinélio, com parâmetro de rede próximo do valor teórico. Não-estequiometria estrutural decorrente da formação de vacâncias cátion foi averiguada, a qual está intimamente correlacionada com a geração de portadores de carga e aumento na condutividade eletrônica, por consequência. As propriedades óticas indicam que o material é capaz de absorver todo espectro visível, o que o torna aplicável em dispositivos baseados em absorção de luz solar (sensores e fotocatalisadores, por exemplo). O espectro de *FTIR* confirma a estrutura indicada por raios X; a caracterização elétrica reafirma a potencialidade do material enquanto semicondutor. Assim, essas propriedades em conjunto sugerem a alta aplicabilidade do material para diversos dispositivos optoeletrônicos.

AGRADECIMENTOS

Agradecimentos à UFSCar, Embrapa-Instrumentação e ao LaMaV-DEMa (Prof^a. Dr^a. Ana Candida Martins Rodrigues) pela assistência financeira e/ou técnica concedida.

REFERÊNCIAS

- [1] KAVIYARASU, K.; RAJA, A.; DEVARAJAN, P. A. Structural elucidation and spectral characterizations of Co₃O₄ nanoflakes. **Spectrochim. Acta. A. Mol. Biomol. Spectrosc.**, vol. 114, PP. 586–91, 2013.
- [2] SCHMERBER, G.; LEUVREY, C.; DINIA, A.; COLIS, S.; BIEBER, H.; BE, S; Magnetic properties of Co-doped ZnO diluted magnetic semiconductors prepared by low-temperature mechanosynthesis. **Chemical Physics Letters** vol. 422, PP. 529–533, 2006.
- [3] KANDJANI, A. E; AMIRI, S. E. H.; VAEZI, M. R.; SADRNEZHAAD, S. K. Optical and magnetic properties of Co₃O₄ / ZnO Core / Shell nanoparticles, **Journal of optoelectronics and advanced materials** vol. 12, nº. 10, pp. 2057–2062, 2010.
- [4] KANJWAL, M. A.; SHEIKH, F. A.; BARAKAT, N. A. M; LI, X; KIM, H. Y; CHRONAKIS; I. S. Co₃O₄ , ZnO, Co₃O₄-ZnO Nanofibers and Their Properties. **Journal of Nanoengineering and nanomanufacturing** vol. 1, pp. 196–202, 2011.
- [5] MAKHLOUF, S. A.; BAKR, Z. H; ALY, K. I.; MOUSTAFA, M. S. Structural, electrical and optical properties of Co₃O₄ nanoparticles, **Superlattices Microstruct.**, vol. 64, pp. 107–117, 2013.
- [6] ALI, G. A. M.; FOUAD, O. A.; MAKHLOUF, S. A. Structural, optical and electrical properties of sol-gel prepared mesoporous Co₃O₄/SiO₂ nanocomposites. **J. Alloys Compd.**, vol. 579, pp. 606–611, 2013.
- [7] DIAS, J. A.; ARANTES, V. L.; RAMOS, A. S; GIRALDI, T. R.; MINUCCI, M. Z.; Maestrelli, S. C. Characterization and photocatalytic evaluation of ZnO-Co₃O₄ particles obtained by high energy milling. Part I: Processing, physicochemical and thermal characterization. **Ceram. Int.**, vol. 42, no. 1, pp. 1425–1431, 2016.
- [8] KINGERY, W. D.; BOWEN, H. K. Introduction to Ceramics, 2^a edition.. John Wiley & Sons, 1960.
- [9] ASTM STANDARD. E112-12: Standard Test Methods for Determining Average Grain Size. **ASTM Int.**, vol. E112–12, PP. 1–27, 2012.

[10] AMIRI S. E. H., VAEZI, M. R.; KANDJANI, A. E., A comparison between hydrothermally prepared Co_3O_4 via H_2O_2 assisted and calcination methods. **Journal of Ceramic Processing Research** vol. 12, nº. 3, PP. 327–331, 2011.

[11] WANG, L.; LIU, X.; WANG, X.; YANG, X.; LU, L. Preparation and electrochemical properties of mesoporous Co_3O_4 crater-like microspheres as supercapacitor electrode materials. **Curr. Appl. Phys.** vol. 10, no. 6, pp. 1422–1426, 2010.

EVALUATION OF ELECTRICAL, STRUCTURAL, THERMAL AND OPTICAL PROPERTIES OF Co_3O_4 SEMICONDUCTOR

ABSTRACT

Among the new semiconductors, the tricobalt tetraoxide is a material of increasing interest; nevertheless, there is a limited number of studies about its properties. Thus, this work has investigated the structural, thermal, optical and electronic properties of Co_3O_4 and its correlation with structure and microstructure. For that, the commercial material was characterized by X-ray diffraction, thermal analysis, diffuse reflectance, FTIR and impedance spectroscopy. The results have shown that the assessed Co_3O_4 has non-stoichiometric spinel structure, presenting a band gap energy capable to completely absorb the visible spectra (1.75 eV). Furthermore, it can be visualized in infrared spectra the bands related to Co–O bonds. The activation energy of electric conduction was 0.35 eV related to the hopping mechanism. Therefore, the results confirm the potentiality of use of Co_3O_4 in optoelectronic devices due to its promising properties for technological utilization.

Keywords: semiconductor, technological characterization, electrical properties, optical properties, FTIR.