



UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA
DE MATERIAIS

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

AVALIAÇÃO DAS CARACTERÍSTICAS TERMOELÉTRICAS E
TERMORRESISTIVAS DA MATRIZ SEMICONDUTORA DE ÓXIDO DE
ZINCO DOPADO COM MANGANÊS EM DIFERENTES
CONCENTRAÇÕES

JEFFERSON LIRA NASCIMENTO
Orientador: Prof. Dr. Ramon Alves Torquato

JOÃO PESSOA, PB
09 de fevereiro de 2026

JEFFERSON LIRA NASCIMENTO

**AVALIAÇÃO DAS CARACTERÍSTICAS TERMOELÉTRICAS E
TERMORRESISTIVAS DA MATRIZ SEMICONDUTORA DE ÓXIDO DE
ZINCO DOPADO COM MANGANÊS EM DIFERENTES
CONCENTRAÇÕES**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais – PPCEM, do Centro de Tecnologia - CT da Universidade Federal da Paraíba – UFPB, como parte dos requisitos necessários para obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Ramon Alves Torquato

JOÃO PESSOA, PB

09 de fevereiro de 2026

Catálogo na publicação
Seção de Catalogação e Classificação

N244a Nascimento, Jefferson Lira.

Avaliação das características termoeletricas e termorresistivas da matriz semicondutora de óxido de zinco dopado com manganês em diferentes concentrações / Jefferson Lira Nascimento. - João Pessoa, 2026.
95 f.

Orientação: Ramon Alves Torquato.
Dissertação (Mestrado) - UFPB/CT.

1. Termoeletricidade. 2. Semicondutores. 3. Termorresistividade. 4. Óxido de zinco (ZnO). 5. Coeficiente de Seebeck. I. Torquato, Ramon Alves. II. Título.

UFPB/BC

CDU 621.315(043)

**AVALIAÇÃO DAS CARACTERÍSTICAS TERMOELÉTRICAS E
TERMORRESISTIVAS DA MATRIZ SEMICONDUTORA DO ÓXIDO DE
ZINCO DOPADO COM MANGANÊS EM DIFERENTES
CONCENTRAÇÕES**

Por

Jefferson Lira Nascimento

Dissertação aprovada em 09 de fevereiro de 2026

Período letivo 2026.1

Documento assinado digitalmente
 **RAMON ALVES TORQUATO**
Data: 19/02/2026 09:58:09-0300
Verifique em <https://validar.itl.gov.br>

Prof. Dr. RAMON ALVES TORQUATO
(Orientador)

Documento assinado digitalmente
 **DANNIEL FERREIRA DE OLIVEIRA**
Data: 13/02/2026 17:54:45-0300
Verifique em <https://validar.itl.gov.br>

Prof. Dr. DANNIEL FERREIRA DE OLIVEIRA – UFPB/PPCEM
(Examinador Interno)



Prof. Dr. JUSSIÊ UBALDO DA SILVA – UFCG/CES - UAFM
(Examinador Externo)

DEDICATÓRIA

“Dedico este trabalho, primeiramente, a Deus, pela graça,
força e sabedoria concedidas em cada etapa desta cami-
nhada.

À minha família, sobretudo minha esposa, pelo amor in-
condicional e apoio constante.

Ao meu filho, João Gabriel, que se tornou fonte de inspi-
ração para que eu possa me superar.”

AGRADECIMENTOS

A Deus, pela vida, pela saúde e pela força concedida em todos os momentos desta caminhada. Pela sabedoria, proteção e pelas oportunidades que me foram dadas ao longo desta jornada acadêmica, sem as quais este trabalho não seria possível.

Ao meu orientador, professor Dr. Ramon Torquato, pela orientação firme e paciente, pelos ensinamentos científicos e pessoais, pela confiança depositada em mim e pela disponibilidade em todos os momentos em que precisei de apoio, direcionamento e incentivo. Sua dedicação e compromisso foram fundamentais para a realização desta dissertação.

À minha família, especialmente minha esposa, pelo amor incondicional, compreensão e apoio em todos os momentos, sobretudo nos períodos de ausência, cansaço e renúncia que o mestrado exigiu. A vocês, que sempre acreditaram em mim, devo grande parte desta conquista.

Minha gratidão aos meus bispos Micael e Vanessa Moreira, e os pastores João Paulo, Juliane Falcão e Edileusa Pimenta, como fontes de encorajamento e conselhos.

Aos colegas de experimentos Íris, Joécio e Wictor Magnus, pelos ensinamentos compartilhados e experimentos auxiliados. A presença de vocês foi essencial principalmente na parte inicial desta pesquisa.

Não menos importante, aos técnicos de laboratório da UFPB, Alana Mendonça, Rivaildo, Joelma, Isaque e Lucas, pelo apoio técnico, auxílio nas atividades experimentais e caracterizações, além das conversas descontraídas que aliviaram a tensão emocional diante das dificuldades no desenvolvimento deste estudo.

A todos que, de alguma forma, contribuíram para a realização desta dissertação, deixo aqui o meu sincero agradecimento.

RESUMO

No contexto atual, o desenvolvimento científico e tecnológico é fundamental para a necessidade de uma sociedade moderna, como a capacidade de informação, velocidade de dados, autonomia energética, miniaturização de componentes e equipamentos, menor custo de produção e sistema mais eficientes. Nesta visão e realidade, o mundo dos materiais semicondutores exerce um papel fundamental, podemos dizer até essencial. Portanto, o estudo destes materiais sempre terá um apelo científico e tecnológico que chama atenção daqueles que desenvolvem pesquisas. Quando tratamos de sistemas de sensoriamento e produção de energia elétrica é algo que desperta o interesse no que será gerado de resultados. Diante disso, utilizamos neste trabalho a matriz semicondutora de óxido de zinco (ZnO), que possui um gap largo de $\approx 3,37$ eV, para que através do processo de dopagem avaliemos o efeito na resposta termorresistiva e termoeétrica desta matriz dopada com o metal de transição manganês (Mn), nas concentrações de $x = 0,1; 0,2; 0,3; 0,4$ e $0,5$ mol de Mn^{+2} , no processo de substituição do Zn^{+2} , no sistema $Zn_{1-x}Mn_xO$, utilizando a rota de síntese de reação de combustão para produção dos sistemas. Os sistemas produzidos foram calcinados, beneficiados, prensados e sinterizados em uma temperatura de $1100^\circ C$ com taxa de $10C^\circ/min$. Após o preparo, foi analisada sua microestrutura através da Difração de raios X (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) com EDS, análise de largura de gap utilizando a Espectroscopia de Ultravioleta (UV-Vis), respostas termorresistiva e termoeétrica. Os resultados mostraram que houve a formação de uma segunda fase e que sua morfologia é de um material denso com tamanho médio de partícula aumentando mediante o acréscimo da concentração de Mn^{+2} . Considerando $3,37$ eV de valor teórico para o ZnO puro, a largura de gap foi afetada com a adição do dopante, sendo o maior valor obtido de $2,91$ eV para $x = 0,3$ mol de Mn^{+2} e o menor valor encontrado de $2,72$ eV para $x = 0,5$ mol, mas preservando a característica semicondutora mesmo com a dopagem. Nos resultados termorresistivos, houve a produção de um termistor com coeficiente térmico negativo (NTC) onde o β mínimo encontrado foi em $x = 0,1$ mol de Mn^{+2} com $4334K$ para o ensaio de $75^\circ C$ a $100^\circ C$ e o melhor para $x = 0,2$ mol Mn^{+2} resultando em $6396K$ no teste de $50^\circ C - 100^\circ C$. Portanto os resultados obtidos se mostraram satisfatório para este estudo inicial onde conseguimos produzir termistores NTC com qualidade, reforçado pelo gráfico do $\ln(\rho) \times 1000/T(K)$, que demonstrou ainda faixas de

temperaturas específicas dentro das analisadas, nas quais o β ultrapassou valores comerciais. Nos resultados termoeletricos, obtivemos valores entre $-835,53\mu\text{V}/^\circ\text{C}$ e $-57,62\mu\text{V}/^\circ\text{C}$ e $-72,02\mu\text{V}/^\circ\text{C}$ a $-1,02\mu\text{V}/^\circ\text{C}$ do ZnO puro a dopagem de 0,5 mol de Mn em temperaturas de 50°C e 100°C , respectivamente.

Palavras-chave: Termoeletricidade, coeficiente de Seebeck, termorresistividade, termistor, ZnO, Mn, reação de combustão.

ABSTRACT

In the current context, scientific and technological development is fundamental to the needs of a modern society, such as information capacity, data speed, energy autonomy, miniaturization of components and equipment, lower production costs, and more efficient systems. In this vision and reality, the world of semiconductor materials plays a fundamental, even essential, role. Therefore, the study of these materials will always have a scientific and technological appeal that attracts the attention of those who conduct research. When dealing with sensing systems and the production of electrical energy, it is something that sparks interest in the results that will be generated. Therefore, in this work we used the zinc oxide (ZnO) semiconductor matrix, which has a wide band gap of $\approx 3,37$ eV, so that through the doping process we could evaluate the effect on the thermoresistive and thermoelectric response of this matrix doped with the transition metal manganese (Mn), at concentrations of $x = 0,1; 0,2; 0,3; 0,4$ and $0,5$ mol of Mn^{+2} , in the Zn^{+2} substitution process, in the $Zn_{1-x}Mn_xO$ system, using the combustion reaction synthesis route for the production of the systems. The produced systems were calcined, beneficiated, pressed, and sintered at a temperature of $1100^\circ C$ at a rate of $10^\circ C/min$. After preparation, their microstructure was analyzed using X-ray Diffraction (XRD), Scanning Electron Microscopy (SEM) with EDS, band gap analysis using Ultraviolet Spectroscopy (UV-Vis), and thermoresistive and thermoelectric responses. The results showed the formation of a second phase, with a dense material whose average particle size increased with increasing Mn^{+2} concentration. Considering a theoretical value of $3,37$ eV for pure ZnO, the band gap width was affected by the addition of the dopant, with the highest value obtained being $2,91$ eV for $x = 0,3$ mol of Mn^{+2} and the lowest value found being $2,72$ eV for $x = 0,5$ mol, but preserving the semiconductor characteristic even with doping. In the thermoresistive results, a thermistor with a negative thermal coefficient (NTC) was produced, where the minimum β found was at $x = 0,1$ mol of Mn^{+2} with $4334K$ for the $75^\circ C$ to $100^\circ C$ test, and the best for $x = 0,2$ mol Mn^{+2} resulting in $6396K$ in the $50^\circ C - 100^\circ C$ test. Therefore, the results obtained proved satisfactory for this initial study, where we were able to produce high-quality NTC thermistors, reinforced by the $\ln(p) \times 1000/T(K)$ graph, which also demonstrated specific temperature ranges within those analyzed, in which β exceeded commercial values. In the thermoelectric results, we

obtained values between $-835.53 \mu\text{V}/^\circ\text{C}$ and $-57.62 \mu\text{V}/^\circ\text{C}$ and $-72.02 \mu\text{V}/^\circ\text{C}$ to $-1.02 \mu\text{V}/^\circ\text{C}$ for pure ZnO doped with 0.5 mol of Mn at temperatures of 50°C and 100°C , respectively.

Keywords: Thermoelectricity, Seebeck coefficient, thermoresistivity, thermistor, ZnO, Mn, combustion reaction.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Gráfico de barras das faixas de condutividade elétrica à temperatura ambiente para vários materiais metálicos, cerâmicos, polímeros e semicondutores	19
Figura 2: Ocupação dos estados eletrônicos (a) antes e (b) depois de uma excitação dos elétrons da banda de valência para dentro da banda de condução para um isolante ou semicondutor, no qual tanto um elétron livre quanto um buraco são gerados.....	20
Figura 3: Esquema de estruturas de banda para (a) condutores, (b) semicondutores e (c) isolantes	21
Figura 4: Ilustração esquemática de efeito termoeletrico	23
Figura 5: Ilustração do efeito Seebeck	24
Figura 6: Comportamento característico de PTC e NTC	26
Figura 7: Registros de reação de combustão (a) liberação de gases durante o processo (b) início da explosão (c) durante a explosão	31
Figura 8: Esquema de medição para teste de termorresistência e termoeletricidade.....	43
Figura 9: Perfis de distribuição de partículas do pó das amostras (a) ZnO puro, (b) Mn _{0,1} , (c) Mn _{0,2} , (d) Mn _{0,3} , (e) Mn _{0,4} e (f) Mn _{0,5}	45
Figura 10: Imagens MEV do corte transversal das pastilhas, sinterizadas a 1100 °C, (a) ZnO puro, (b) Mn _{0,1} , (c) Mn _{0,2} , (d) Mn _{0,3} , (e) Mn _{0,4} , (f) Mn _{0,5} , ampliadas 5000x ...	51
Figura 11: Difractogramas (DRX) das pastilhas sinterizadas a 1100°C, (a) ZnO puro, (b) Mn _{0,1} , (c) Mn _{0,2} , (d) Mn _{0,3} , (e) Mn _{0,4} , (f) Mn _{0,5}	54
Figura 12: Curvas de band gap (E_g) através de UV-Vís de partículas do pó das amostras	56
Figura 13: Gráficos de termorresistividade e condutividade elétrica das pastilhas sinterizadas (a) ZnO puro, (b) Mn _{0,1} , (c) Mn _{0,2} , (d) Mn _{0,3} , (e) Mn _{0,4} e (f) Mn _{0,5}	58
Figura 14: Gráficos de $\ln(\rho)$ em função do inverso da temperatura ($1000/T$) das amostras (a) ZnO puro, (b) Mn _{0,1} , (c) Mn _{0,2} , (d) Mn _{0,3} , (e) Mn _{0,4} e (f) Mn _{0,5}	64
Figura 15: Gráficos de coeficiente Seebeck das pastilhas (a) ZnO puro, (b) Mn _{0,1} , (c) Mn _{0,2} , (d) Mn _{0,3} , (e) Mn _{0,4} e (f) Mn _{0,5}	66
Figura 16: Gráficos de termoeletricidade das amostras (a) ZnO puro, (b) Mn _{0,1} , (c) Mn _{0,2} , (d) Mn _{0,3} , (e) Mn _{0,4} e (f) Mn _{0,5}	93

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Informações dos Reagentes.....	35
Tabela 2. Nomenclatura dos sistemas.....	36
Tabela 3. Massa dos elementos em cada concentração.....	37
Tabela 4. Tamanho das partículas em cada amostra conforme a quantidade de material analisado	48
Tabela 5. Band-gap em cada amostra.....	56
Tabela 6. Valores β (Beta), α (Alfa) e E_a (Energia de Ativação) nas faixas de temperatura entre 50°C a 100°C, e 75°C a 100°C	61
Tabela 7. Resumo de β (Beta), α (Alfa) e E_a (Energia de Ativação) e a respectiva faixa de temperatura para os melhores valores obtidos nos gráficos de $\ln(\rho)$ em função do inverso da temperatura ($1000/T$)	65
Tabela 8. Valores de coeficiente Seebeck ($\mu V/^\circ C$) para cada amostra, nas faixas de temperatura de 50 °C, 60 °C, 70 °C, 80 °C, 90 °C e 100 °C	67
Tabela 9. Valores de temperatura e tensão detalhados, para montagem dos gráficos de coeficiente de Seebeck ($\mu V/^\circ C$) para cada concentração, nas faixas de temperatura principais de 50 °C, 60 °C, 70 °C, 80 °C, 90 °C e 100 °C	87

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	14
2	OBJETIVOS	16
2.1	Objetivo Geral	16
2.2	Objetivo Específicos.....	16
3	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	18
3.1	Semicondutores	18
3.1.1	Bandas de energia em semicondutores.....	20
3.1.2	Semicondutor intrínseco e extrínseco	21
3.2	Termoeletricidade	22
3.2.1	Efeito Seebeck.....	24
3.3	Termorresistividade.....	25
3.4	Óxido de Zinco e suas propriedades	27
3.5	Manganês como dopante	29
3.6	Reação de combustão	30
4	ESTADO DA ARTE.....	32
5	MATERIAIS	35
6	MÉTODOS.....	35
7	CARACTERIZAÇÕES.....	39
7.1	Análise granulométrica.....	39
7.2	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	39
7.3	Difração de Raios X (DRX)	40
7.4	Espectroscopia no Ultravioleta e Visível (UV-Vis).....	42
7.5	Ensaio de Termorresistência e de Termoeletricidade	43
8	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	45
8.1	Análise granulométrica.....	45
8.2	Morfologia (MEV)	50
8.3	Difração de Raios-X (DRX)	54
8.4	Espectroscopia no Ultravioleta e Visível (UV-Vis).....	55
8.5	Ensaio de Termorresistência	58
8.5.1	Resistividade versus condutividade elétrica	58
8.5.2	Parâmetros β , α e E_a de termistor NTC	61
8.6	Ensaio de Termoeletricidade	65
9	CONCLUSÃO.....	70
10	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	73

11	REFERÊNCIAS	73
12	APÊNDICES	81
	APÊNDICE A – Figuras 13 e 14 em escala ampliada	81
	APÊNDICE B – Detalhamento de obtenção dos dados de coeficiente de Seebeck...	87
	APÊNDICE C – Gráficos de termoelettricidade.....	93

1 INTRODUÇÃO

A sociedade moderna vive em uma era de evolução, descobertas e quebra de paradigmas quando envolve o mundo da ciência e tecnologia. Nessa contextualização o mundo da microeletrônica desenvolve um papel importante, principalmente quando envolve a utilização dos materiais que tem propriedades semicondutoras, que é a base dos dispositivos eletrônicos, a qual exerce a função tanto do controle do fluxo elétrons, a eletrônica, bem como a etapa de periféricos de entrada (sensores) ou os de saídas (atuadores) (Ur. Rehman, et al., 2022). A necessidade do processo de otimização, com melhoramento da sensibilidade, tempo de resposta, minituarização, potência, consumo e autonomia elétrica, bem como da produção de eletricidade, dentre outros, são temas de estudos e desenvolvimento científico e tecnológico na nossa atualidade (Ur Rehman, et al., 2021; Yanchevski, et al., 2021). Portanto quando um trabalho de pesquisa se propõe a estudar materiais que possam atingir algumas das necessidades acima traz sempre um interesse na comunidade científica.

Temas de estudo que envolvem sensoriamento e produção de energia elétrica trazem no seu âmago um apelo tecnológico intrínseco, pois, todo sistema de controle e autonomia elétrica gira, de alguma forma, em torno destes temas (Pham, et. al., 2024; Sulaiman, et al., 2022). Sistema de controle de alguma variável de processo, envolve periféricos de entrada, que, por sua vez, atuará no manuseio dessa mesma variável, transferindo informações para o sistema de controle, de forma que o ambiente que se deseja controlar seja ajustado, mediante acionamento de atuadores. Estas variáveis de controle podem ser temperatura, velocidade, umidade, luminosidade e etc (Rezende, 2004). Por outro lado, todo sistema de controle necessita de consumo de energia elétrica, que, de maneira geral, é consumido do sistema elétrico convencional (uso da energia elétrica conectado através de tomadas da instalação elétrica do estabelecimento). Mas a ideia de transformar a energia da variável que deseja controlar em energia elétrica é algo do interesse do mundo científico e tecnológico da atualidade (Sadia, 2016).

Os materiais na forma de óxidos têm potencial para serem usados em aplicações de alta temperatura devido aos seus benefícios de alta estabilidade química e térmica, facilidade de produção, baixo custo e respeito ao meio ambiente (Ur Rehman, et al., 2023). Este potencial dos materiais óxidos envolve desde a fabricação

de sensores, caso que envolve esta pesquisa para sensores de temperatura, bem como a produção de energia elétrica, materiais termoeletrônicos (TE) (Pham, et. al., 2024). O óxido de zinco (ZnO) tem sido investigado extensivamente há muito tempo devido às suas inúmeras aplicações em sensores, dispositivos optoeletrônicos e, mais recentemente, em módulos Termoeletrônicos (TE) (Pham, et. al., 2020). Além das aplicações citadas, o ZnO, tem características físicas importantes, como gap de energia largo, em torno de aproximadamente 3,37 eV, possui semicondutividade elétrica, estabilidade química e é bastante susceptível ao processo de dopagem, que inclusive é fundamental para otimização das respostas termorresistivas (sensores de temperatura) e termoeletrônica do ZnO (Bandeira, et al., 2020). O gap de energia largo do ZnO favorece o controle da dopagem, até ampliando a concentração, sem perder sua semicondutividade intrínseca, fazendo com que o ZnO seja bastante estudado e aplicado no mundo tecnológico (Mayandi, et al., 2021).

A dinâmica da dopagem tem como objetivo fazer mudanças ou otimizar propriedades. Neste caso de uma matriz semicondutora em baixa concentração sem formação de uma segunda fase, isto é, diluindo na matriz dopada, há um controle da condutividade elétrica de forma controlada (concentração) e proposital. No caso de respostas elétrica do sistema matriz + dopante, minimizando a influência de variáveis externas no contexto geral, mas que pode também aumentar a sensibilidade externa dependendo do tipo e concentração do dopante (Callister, 2018). É bem sabido que a combinação de diferentes dopantes com excelentes propriedades eletrônicas leva a novos materiais dopados que têm ganhado grande interesse tecnológico nos últimos anos (de Alcântara Pereira, Ribeiro, 2025). Portanto, a seleção de um elemento dopante típico é baseada na aplicação desejada.

Desta forma, utilizando o Manganês (Mn) como dopante na matriz de ZnO, foi percebido que ele pode introduzir níveis de energia adicionais na estrutura eletrônica do ZnO, afetando a concentração de portadores de carga e, consequentemente, suas propriedades elétricas e térmicas. Estudos indicam que a dopagem com Mn pode aumentar a condutividade elétrica do ZnO, melhorar o coeficiente Seebeck e reduzir a condutividade térmica, fatores essenciais para o desempenho de materiais termoeletrônicos (Silva, et al., 2020).

Além disso, a resistência elétrica do ZnO dopado com Mn varia com a temperatura, caracterizando o fenômeno da termorresistividade, fundamental para aplicações em sensores térmicos. A termorresistividade se dá através da mudança da

resistividade com a variação da temperatura, podendo ser de coeficiente de temperatura negativo (NTC) ou de coeficiente de temperatura positivo (PTC) (Huo, et al., 2024; Lage et al., 2023).

Visando esse contexto, a rota de síntese reação de combustão surge como uma via eficaz para criar uma solução sólida, notabilizando-se pela sua simplicidade e economia. Ela oferece um bom controle sobre a uniformidade química, envolve poucas etapas e produz um pó de elevada pureza com dimensões nanométricas de forma eficiente. Essa rota tem se revelado interessante na fabricação de materiais com uma composição controlada e atributos desejados (Varma, Mukasyan, 2004; Dantas, Figueiredo de Melo Costa, 2021).

A relevância deste estudo consiste na constatação de que persistem certas áreas obscuras na pesquisa sobre a conduta do ZnO quando enriquecido com concentrações de Manganês pouco analisadas. A ideia é analisar como o acréscimo progressivo dessa adição impacta os desempenhos termoelétrico e termorresistivo do material, visando determinar as proporções mais indicadas, quais sejam as utilizações direcionadas desse contexto.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

O objetivo deste estudo é analisar o impacto da dopagem progressiva com Manganês (Mn), em concentrações de 0,1; 0,2; 0,3; 0,4 e 0,5 mol, nas características morfológicas, termoelétricas e termorresistivas sobre matriz semicondutora de óxido de zinco (ZnO).

2.2 Objetivos Específicos

- Produzir o sistema $Mn_xZn_{1-x}O$ sendo $x = 0,1; 0,2; 0,3; 0,4$ e $0,5$ mol de Mn via reação de combustão, para posterior sintetização em parâmetros pré-estabelecidos, garantindo a reprodutibilidade e padronização na produção das amostras, além de possível comparação entre elas;
- Explorar estruturalmente as amostras sintetizadas por meio de técnicas como difração de raios X (DRX), identificando possíveis alterações na estrutura cristalina e formação de fases secundárias decorrentes da dopagem;
- Analisar a morfologia e a composição química das amostras utilizando microscopia

eletrônica de varredura (MEV) a fim de verificar a distribuição do Mn e possíveis aglomerações ou impurezas;

- Pesquisar o comportamento elétrico em função da temperatura, medindo a resistividade elétrica das amostras em diferentes faixas térmicas, para avaliar o comportamento termorresistivo do material;
- Obter os parâmetros termoelétricos das amostras dopadas, especialmente o coeficiente Seebeck e a condutividade elétrica, correlacionando-os com os níveis de dopagem;
- Estabelecer correlações entre a concentração de Mn e as propriedades físico-químicas do ZnO, visando identificar concentrações e/ou faixas de temperatura possíveis para aplicações em sensores térmicos.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 Semicondutores

As propriedades elétricas dos materiais se destacam como ponto importante para a evolução tecnológica e, conseqüentemente, da sociedade. A manipulação de tais características dos materiais, têm proporcionado o desenvolvimento de equipamentos como: eletroeletrônicos, informática, biomédicos, dentre outros (Neamen, 2011).

Os materiais semicondutores exibem características elétricas intermediárias entre as apresentadas pelos condutores elétricos (como metais e ligas metálicas) e pelos isolantes (como cerâmicas e polímeros). Ademais, as propriedades elétricas desses materiais são extremamente sensíveis à presença de concentrações mínimas de átomos de impurezas; tais concentrações podem ser reguladas em áreas extremamente reduzidas do material (Callister, Rethwisch, 2018).

A manipulação das características elétricas dos materiais tem possibilitado um avanço tecnológico que, inicialmente, transformou as indústrias de eletrônicos e informática nas últimas décadas através do conceito de semicondutores, que são essenciais para a eletrônica contemporânea (Smith, Hashemi, 2013). Esses semicondutores desempenham um papel crucial na produção de componentes como diodos, transistores, circuitos integrados e microprocessadores, fundamentais para o funcionamento de computadores, smartphones e diversos aparelhos eletrônicos que usamos diariamente, contribuindo para processamento e armazenamento de dados (Rezende, 2015).

Quando um material é exposto a um campo elétrico, seu comportamento precisa ser cuidadosamente estudado, pois essa resposta é fundamental para diversas aplicações práticas. Uma das principais grandezas analisadas nesse contexto é a condutividade elétrica (σ), que mede a facilidade com que um material permite a passagem de corrente elétrica. Essa propriedade é descrita pela Equação (1):

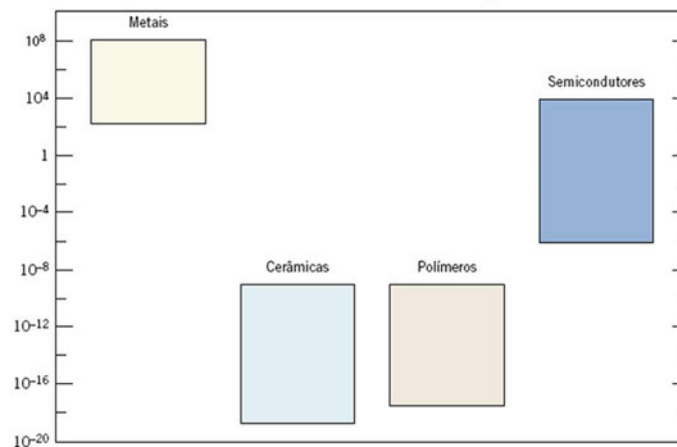
$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad (1)$$

em que ρ corresponde à resistividade do material, ou seja, sua oposição ao fluxo de elétrons (Callister, Rethwisch, 2018). A Equação (1) deixa clara a dependência inversa entre condutividade e resistividade: quanto maior a capacidade de um material conduzir eletricidade, menor será sua resistividade. Para esse tipo de aplicação, a resistividade é encontrada pelo recíproco da condutividade e a unidade

de medida é em $(\Omega.m)^{-1}$. Com base nesses princípios, os materiais sólidos são tradicionalmente classificados em três categorias: condutores, semicondutores e isolantes.

Os materiais semicondutores, em especial, desempenham um papel central na tecnologia moderna. Sua capacidade de ter a condutividade ajustada — seja por dopagem, temperatura ou campo elétrico — os torna indispensáveis para a fabricação de dispositivos como transistores, células solares e sensores. Essa flexibilidade não apenas impulsiona avanços na eletrônica, mas também abre caminho para inovações em áreas como energia renovável e computação quântica. Esses materiais apresentam condutividades elétricas intermediárias, situando-se na faixa de 10^{-6} a 10^4 $(\Omega.m)^{-1}$ em temperatura ambiente, conforme comparativo na Figura 1. Essa classificação é excelente para o desenvolvimento de dispositivos eletrônicos e para a compreensão de diversas aplicações tecnológicas e científicas. (Callister, Rethwisch, 2018; Lima, 2024)

Figura 1: Gráfico de barras das faixas de condutividade elétrica à temperatura ambiente para vários materiais metálicos, cerâmicos, polímeros e semicondutores.



Fonte: Callister, 2018.

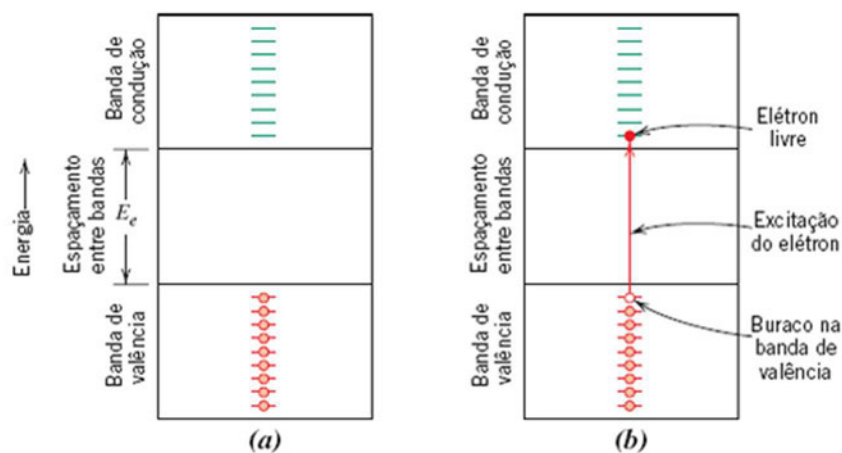
A corrente elétrica é gerada pelo deslocamento de partículas com carga elétrica e pode ser induzida pela aplicação de um campo elétrico externo. A direção desse movimento é determinada pelo tipo de carga das partículas envolvidas: cargas positivas são aceleradas na direção do campo, enquanto cargas negativas se movem em sentido oposto. Nos sólidos, a condução elétrica ocorre principalmente por meio do movimento de elétrons, um processo conhecido como condução eletrônica. A eficiência dessa condução depende fortemente da quantidade de elétrons disponíveis para se deslocarem livremente. Vale ressaltar que nem todos os elétrons de um átomo

participam da condução elétrica, pois sua disponibilidade está condicionada à ocupação dos níveis de energia e à distribuição eletrônica nesses níveis (Rezende, 2015).

3.1.1 Bandas de energia em semicondutores

Em um diagrama de bandas de energia de um semicondutor, como representado na Figura 2, é possível identificar duas regiões principais: a banda de valência, localizada em níveis inferiores de energia e ocupada por elétrons ligados, e a banda de condução, situada em níveis superiores, onde os elétrons possuem maior mobilidade e podem contribuir para a condução elétrica. Entre essas duas bandas existe uma região denominada intervalo de banda proibida ou gap, a qual, em materiais intrínsecos, não contém estados eletrônicos disponíveis.

Figura 2: Ocupação dos estados eletrônicos (a) antes e (b) depois de uma excitação dos elétrons da banda de valência para dentro da banda de condução para um isolante ou semicondutor, no qual tanto um elétron livre quanto um buraco são gerados



Fonte: Callister, 2018.

A magnitude desse intervalo de energia exerce influência direta sobre a condutividade elétrica do material. Quanto maior for o gap, maior será a barreira energética que os elétrons precisam superar para alcançar a banda de condução, o que reduz significativamente a probabilidade de transição e, conseqüentemente, a condutividade elétrica (Rezende, 2015; Askeland et al., 2010).

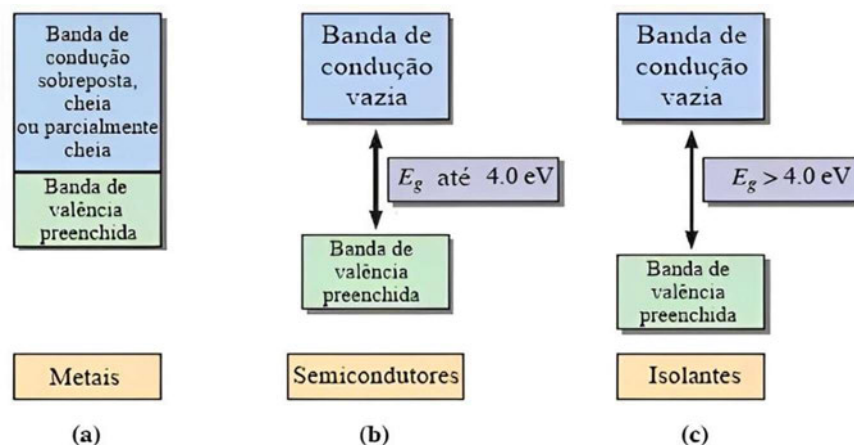
Para que um elétron se torne livre e possa participar da condução, ele deve ser promovido da banda de valência para um estado vazio na parte inferior da banda de condução. Essa transição exige a absorção de uma quantidade de energia aproximadamente igual à largura do gap. Tal excitação pode ser promovida por

diferentes fontes de energia, sendo a mais comum o aquecimento térmico, ou ainda por radiação luminosa (efeito fotoelétrico). Nos semicondutores e isolantes, esse processo gera não apenas um elétron livre na banda de condução, mas também uma lacuna (buraco) na banda de valência, que atua como uma carga positiva contribuindo para a condução elétrica.

A eficiência desse processo de excitação térmica depende diretamente da largura do gap e da temperatura do material. A uma temperatura constante, quanto maior for o valor do espaçamento entre as bandas, menor será a probabilidade de um elétron adquirir energia suficiente para cruzar o gap, resultando em menor número de elétrons disponíveis para a condução e, conseqüentemente, menor condutividade elétrica. Por esse motivo, a principal diferença entre semicondutores e isolantes reside na largura do intervalo de energia proibida: semicondutores possuem gaps de até 4 (quatro) elétron-Volts (eV), enquanto isolantes apresentam gaps maiores (Callister, Rethwisch, 2018).

Assim, a distinção entre materiais condutores, semicondutores e isolantes está fundamentalmente relacionada à largura do intervalo de banda proibida, conforme ilustrado na Figura 3.

Figura 3: Esquema de estruturas de banda para (a) condutores, (b) semicondutores e (c) isolantes



Fonte: Askeland et al., 2010. Adaptado.

3.1.2 Semicondutor intrínseco e extrínseco

Um semicondutor intrínseco é caracterizado por possuir propriedades determinadas exclusivamente pela sua estrutura cristalina, sem a influência de impurezas. Já os semicondutores extrínsecos, do tipo n ou p, são mais adequados para aplicações em dispositivos eletrônicos, pois oferecem maior estabilidade térmica e

permitem controle preciso de suas características elétricas por meio da introdução de dopantes, seja por difusão ou implantação iônica. Materiais semicondutores como o silício e o germânio constituem a base de diversos dispositivos eletrônicos. Sua condutividade elétrica pode ser ajustada com facilidade e, quando combinados de maneira apropriada, esses materiais podem funcionar como interruptores, amplificadores ou unidades de armazenamento de dados (Askeland et al., 2010; Rezende, 2015).

A condutividade elétrica de semicondutores intrínsecos apresenta forte dependência da temperatura, seguindo uma relação aproximadamente exponencial. Essa característica compromete sua aplicabilidade prática, uma vez que pequenas flutuações térmicas podem induzir variações significativas na condutividade, dificultando o controle preciso das propriedades do material. Para superar essa limitação, introduz-se intencionalmente uma concentração de impurezas específicas no semicondutor — processo conhecido como dopagem —, originando um semicondutor extrínseco. Nessa configuração, a condutividade elétrica passa a ser predominantemente determinada pela densidade de dopantes incorporados à rede cristalina. Em uma faixa de temperatura moderada, essa condutividade mantém-se relativamente estável, com baixa sensibilidade a variações térmicas. Essa estabilidade térmica, aliada à possibilidade de modulação precisa das propriedades elétricas via engenharia de dopagem, torna os semicondutores extrínsecos a escolha preferencial para a fabricação de dispositivos eletrônicos. (Askeland et al., 2010).

Apesar de não apresentarem condutividade elétrica tão elevada quanto os metais, os semicondutores possuem características eletrônicas únicas que os tornam fundamentais na produção de dispositivos eletrônicos utilizados em diferentes áreas da tecnologia (Callister, Rethwisch, 2018; Neamen, 2011). Um dos aspectos mais relevantes desses materiais é a sensibilidade de suas propriedades elétricas à presença de impurezas, mesmo em concentrações extremamente baixas, o que permite uma engenharia precisa de suas funções eletrônicas (Rezende, 2015).

3.2 Termoeletricidade

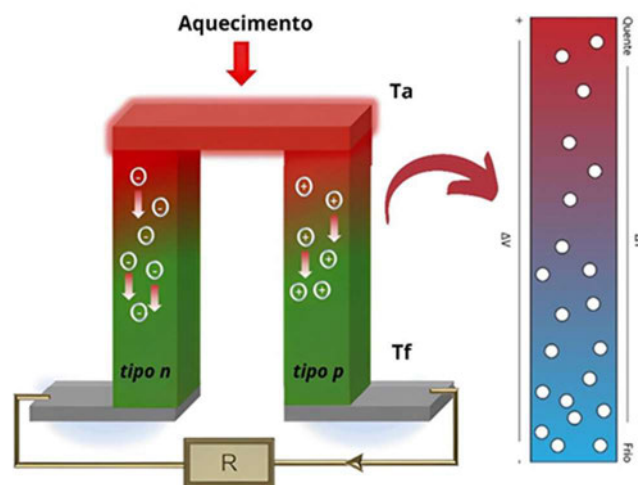
A crescente demanda por energia elétrica, representa um dos principais desafios para o crescimento econômico e o avanço da industrialização. Diversos esforços vêm sendo empreendidos por pesquisadores com o objetivo de enfrentar tanto essa dificuldade energética, quanto problemas relacionados ao aquecimento

global (Sadia, 2013).

Nas últimas décadas, a sociedade tem buscado aprofundar estudos sobre fontes alternativas de energia, tais como energia solar (fotovoltaica), hidrelétrica, geotérmica, eólica, biomassa e termoeletrica, tentando minimizar riscos de desabastecimento energético, bem como reduzir o efeito estufa (Ur Rehman et al., 2022).

Embora em escala global se destaque o uso de combustíveis fósseis tradicionais e no Brasil a maior representatividade de geração de eletricidade seja através de hidroelétricas, essas fontes são comumente criticadas por conta do impacto ambiental. Desta forma, o efeito termoeletrico (Figura 4) destaca-se como uma nova tecnologia, considerado uma abordagem promissora para a conversão direta de calor em eletricidade, e vice-versa (Pham et al., 2024).

Figura 4: Ilustração esquemática de efeito termoeletrico



Fonte: Adaptado por Lima, 2024

Os materiais termoeletricos (TE) conseguem fazer tais conversões por meio do efeito Seebeck, sem a necessidade de substâncias químicas nocivas ou componentes móveis. Essa funcionalidade possibilita diversas aplicações promissoras, tais como a recuperação de calor residual proveniente de processos industriais, motores de veículos e usinas termelétricas, contribuindo significativamente para a redução do desperdício energético e das emissões de gases poluentes (Pham et al., 2024; Ur Rehman et al., 2023).

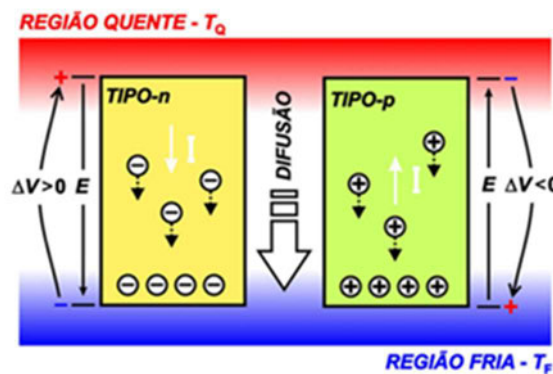
3.2.1 Efeito Seebeck

Aplicando-se uma diferença de temperatura (ΔT) a um dispositivo termoelétrico composto por materiais dos tipos *n* e *p*, os portadores de carga migram da região mais quente (T_Q) para a mais fria (T_F), gerando assim um potencial elétrico (ΔV) (Prasad, Bhame, 2020). Esse fenômeno é chamado de efeito Seebeck (Figura 5), onde a razão entre a diferença de potencial gerada (ΔV dado em V) e a diferença de temperatura aplicada (ΔT dado em °C) define-se o coeficiente de Seebeck (*S*) (Martin, 2010), conforme descrito na Equação (2):

$$S = \frac{\Delta V}{\Delta T} \quad (2)$$

obtendo-se *S* em V/°C. Uma vez estabelecido um gradiente de temperatura entre as extremidades do material, um processo de difusão eletrônica se estabelece entre esses extremos, levando ao surgimento de uma diferença de potencial elétrico.

Figura 5: Ilustração do efeito Seebeck



Fonte: Isabella Silva de Souza, 2021

A eficiência de conversão de materiais termoelétricos (TE) é comumente expressa pela figura de mérito adimensional *ZT*, descrita pela Equação (3):

$$ZT = \frac{S^2 \sigma T}{\kappa} \quad (3).$$

Nessa equação, *S*, σ , κ e *T* correspondem, respectivamente, ao coeficiente de Seebeck, à condutividade elétrica, à condutividade térmica total e à temperatura absoluta.

A condutividade térmica total (κ) pode ser decomposta em duas contribuições: a condutividade térmica da rede cristalina (κ_i) e a condutividade térmica eletrônica (κ_e). Para alcançar um desempenho termoelétrico elevado, é necessário maximizar o fator de potência (*PF*), dado em $\text{Wm}^{-1} \text{ } ^\circ\text{C}^{-2}$, como se vê

matematicamente na Equação (4):

$$PF = S^2 \sigma \quad (4)$$

ou seja, o efeito Seebeck elevado ao quadrado, multiplicado pela condutividade elétrica, pode minimizar a condutividade térmica total, de modo a otimizar o valor de ZT (Pham et. al, 2020; Wang et. al, 2024).

3.3 Termorresistividade

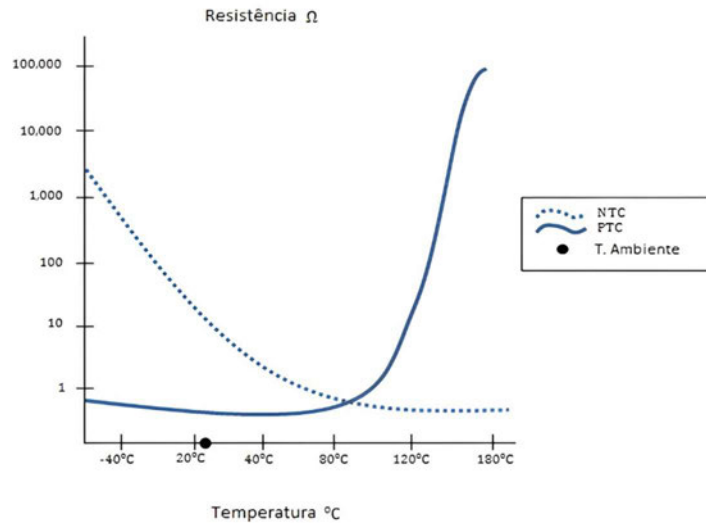
A termorresistividade é uma resposta do material quando estimulado a uma variação de temperatura, isto é, um gradiente de temperatura. Essa resposta se dá através da variação da sua resistividade, podendo ser crescente ou decrescente, ou seja, com um aumento ou diminuição da resistividade quando submetido a um aumento da temperatura (Dinh, et al., 2017). Esse efeito tem sua origem na forma como a temperatura afeta tanto a quantidade de portadores de carga quanto a mobilidade desses portadores. No entanto, à medida que a temperatura se eleva, a mobilidade desses portadores diminui devido ao espalhamento causado pelas vibrações da rede cristalina. Ainda segundo Rezende (2015), a condutividade elétrica do material pode ser descrita pela Equação 5

$$\sigma_n = \frac{e^2 n_0 \tau_e}{m_e} \quad (5)$$

onde:

- σ_n é a condutividade do material;
- e é a carga do elétron (equivalente a $1,60217663 \times 10^{-19}$ C);
- n_0 é número de elétrons;
- τ_e é o tempo de colisão do elétron;
- m_e é a massa do elétron ($9,11 \times 10^{-31}$ Kg)

A termorresistividade gera sensores de temperatura, dentre eles os termistores, os quais podem ser de dois tipos: o NTC (Termistor de Coeficiente de Temperatura Negativo), que com o aumento da temperatura sua resistência elétrica diminui exponencialmente, e o PTC (Termistor de Coeficiente de Temperatura Positivo), que é inverso ao NTC, cujos comportamentos estão ilustrados na Figura 6 abaixo.

Figura 6: Comportamento característico de PTC e NTC

Fonte: Stroski, 2017.

Os termistores são geralmente feitos de materiais cerâmicos com propriedade semicondutora, importantes para operação de sensores de temperatura. Os materiais cerâmicos mais frequentemente usados para fabricação de NTC são óxidos sinterizados com elementos dopantes Mn, Ni, Fe, Co e Cu, que são elementos de transição da tabela periódica.

Para a avaliação da termorresistividade, utiliza-se como base a resistividade elétrica (ρ , podendo ser em Ωm), que varia com a temperatura conforme a equação (6) a seguir:

$$\rho(T) = \rho^{\infty} \exp \frac{E_a}{k_b T} \quad (6)$$

onde:

- ρ^{∞} representa a resistividade no limite de temperatura muito alta;
- k_b é a constante de Boltzmann ($k_b = 8.6173303 \cdot 10^{-5}$ eV/K ou $1,3806 \cdot 10^{-23}$ J/K);
- E_a é a energia de ativação associada ao processo de condução elétrica.

Essa equação também indica que a condutividade elétrica aumenta exponencialmente com a elevação da temperatura, refletindo a maior disponibilidade de energia térmica que permite aos portadores de carga superarem a barreira de ativação (Gralik, Biava, 2019; Feteira, 2009).

A resistividade também pode ser calculada pela Equação (7) a seguir, baseada na Segunda Lei de Ohm:

$$\rho = \frac{R \cdot A}{L} \quad (7)$$

onde:

- ρ representa a resistividade elétrica do material;
- R representa a resistência elétrica do material (que pode ser medida);
- A será a área do material;
- L indica o comprimento do material.

A partir da forma logarítmica da equação — típica da relação de Arrhenius (Equação 8 abaixo) —, ao se aplicar o logaritmo natural e representar os dados em função do inverso da temperatura ($1/T$), é possível extrair a razão de resistência característica (β , dado em Kelvin) a partir da inclinação da reta ajustada (Lima, 2024).

$$\beta = \frac{T_0 * T}{T - T_0} * \ln \frac{(R_0)}{R} \quad (8)$$

onde:

- T_0 significa a temperatura de início do ensaio;
- T representa a temperatura final do ensaio;
- R_0 é a resistência da amostra na temperatura inicial do ensaio;
- R é a resistência da amostra na temperatura final do ensaio.

Esse procedimento permite estimar com precisão o valor da energia de ativação E_a (em eV, neste trabalho), aplicando-se a Equação (9):

$$E_a = \beta * K_b \quad (9)$$

Grande parte dos termistores NTC comerciais são projetados para operar em temperaturas de até 250 °C, e apresentam valores do parâmetro β na faixa de 2000 a 6000 K (Feteira, 2009; Lima, 2024).

De modo geral, para que um material seja considerado adequado ao uso em termistores NTC, é necessário que apresente energia de ativação (E_a) para condução elétrica entre 0,15 e 0,5 eV (Feteira, 2009).

3.4 Óxido de Zinco e suas propriedades

Ultimamente o óxido de zinco (ZnO) tem despertado bastante interesse entre os pesquisadores, especialmente como matriz para sistemas semicondutores, marcando uma mudança importante nessa área. O interesse de estudo no ZnO se justifica devido às suas propriedades intrínsecas e versatilidade tecnológica (Hahn, 2011; Pearton, et al., 2003; Sani, et al., 2023;). O óxido de Zinco (ZnO) é um material de fórmula química simples, porém, amplamente analisado por conta de suas

propriedades multifuncionais (Özgür et al., 2005; Janotti, Van de Walle, 2009).

As aplicações do ZnO abrangem diversas áreas, incluindo construção civil, setor de artefatos da borracha e dispositivos optoeletrônicos. Ele também é amplamente utilizado na detecção de gases, produção de cosméticos e na indústria têxtil. Vale destacar que as propriedades antibacterianas tornam o ZnO útil em aplicações biomédicas, como sistemas de liberação de fármacos, terapias anticâncer e antidiabéticas, bem como controle de inflamações e imunoterapia. No setor agrícola, ele é utilizado em diferentes contextos, além de ser aplicado na fotodegradação de poluentes orgânicos, evidenciando sua importância em diversos campos científicos e industriais (Sharma et al., 2022).

Entre as principais características do ZnO que o tornam tecnologicamente atrativo, destacam-se a ampla faixa de resistividade ajustável (entre 10^{-3} e $10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$), alta transparência na região do visível, excelente estabilidade eletroquímica e baixa toxicidade (Sharma et al., 2022). Adicionalmente, o material apresenta alta mobilidade eletrônica, moderada condutividade térmica ($\sim 50 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) e um gap de energia direta e larga (3,37 eV), que o torna ideal para aplicações em dispositivos optoeletrônicos operando nas faixas do azul e ultravioleta. Entre as aplicações estão LEDs, diodos laser, transistores de filme fino transparentes, fotodetectores e termistores (Janotti, Van de Walle, 2009; Neamen, 2012; Raha, Ahmaruzzaman., 2022).

A estrutura cristalina do ZnO é essencial para a compreensão de suas propriedades físicas, que pode se apresentar em três formas principais: wurtzita (hexagonal), zinblenda (cúbica) e rock-salt (cúbica), sendo que a fase wurtzita é a mais estável termodinamicamente em condições ambientes (Jadhav, et al., 2024; Özgür et al., 2005).

A estrutura hexagonal possui a célula unitária composta por seis átomos organizados em hexágonos nas faces superior e inferior, em torno de um átomo central. Há um plano intermediário que adiciona três átomos à estrutura. Diferente de uma estrutura hexagonal simples, o ZnO possui duas espécies atômicas distintas organizadas em uma rede hexagonal com uma base de dois átomos (Callister, 2018; Tilley, 2014).

No que se refere às propriedades elétricas, o ZnO apresenta condutividade elétrica do tipo n, geralmente associada à presença de vacâncias de oxigênio e intersticiais de zinco, os quais atuam como doadores (Janotti, Van de Walle, 2009).

A dopagem com elementos como Alumínio (Al), Gálio (Ga), Índio (In) ou Manganês (Mn), pode elevar sua condutividade, permitindo aplicações na eletrônica como transistores.

Sobre as propriedades térmicas, o ZnO possui moderada condutividade térmica ($\sim 50 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$), tornando-o útil em aplicações onde a dissipação de calor é relevante. Além disso, é estudado como material termoelétrico, especialmente quando dopado com metais de transição, dentre eles o Mn (Abutalib, et al., 2020).

3.5 Manganês como dopante

A utilização de metais de transição como dopantes em semicondutores é uma técnica comum na engenharia de materiais. Essa prática visa melhorar e ajustar as propriedades elétricas, ópticas, magnéticas, termoelétricas e estruturais dos materiais. Os dopantes são adicionados na estrutura cristalina do material de base, em concentrações que podem variar desde pequenas quantidades até alguns por cento em mol, causando mudanças significativas nos mecanismos de transporte de carga e calor (Sahu, Moharana, Sagadevan, 2026).

Metais de transição têm orbitais que não estão completamente ocupados, permitindo a introdução de níveis eletrônicos intermediários na banda proibida de semicondutores. Isso afeta diretamente a densidade de estados eletrônicos, abrindo novos caminhos para a condução elétrica e possibilitando um controle preciso da resistividade elétrica do material (Waseem, 2022). Além disso, dopantes que possuem múltiplos estados de valência, como o manganês, têm a capacidade de modificar a distribuição de cargas e a concentração de defeitos intrínsecos na estrutura cristalina, como vacâncias de oxigênio e intersticiais metálicos.

O manganês (Mn) tem sido alvo de muitos estudos como dopante em óxidos semicondutores, especialmente no óxido de zinco (ZnO). Quando o Zn^{2+} é substituído por Mn^{2+} , a mudança é mínima devido à pouca diferença entre seus raios iônicos (Zn^{2+} : 0,83 Å; Mn^{2+} : 0,81 Å). Isso mantém a estrutura cristalina intacta e promove mudanças desejáveis nas propriedades funcionais (Ahmed, 2017). A inclusão de Mn tende a criar níveis energéticos dentro da região da banda proibida, diminuindo o pulso quântico do elétron para a banda de condução do ZnO, o que afeta diretamente a resistividade elétrica e a mobilidade dos elétrons (Suganthi, et al, 2023).

Além de suas propriedades elétricas, o manganês exerce uma grande influência nas propriedades termoelétricas dos materiais dopados (Safeen, et al.,

2022). Ao alterar a estrutura eletrônica, a dopagem com Mn pode aumentar o coeficiente Seebeck, elevando a energia média dos portadores de carga. Ao mesmo tempo, a desordem na rede, causada pela dispersão fonônica, pode diminuir a condutividade térmica, aumentando assim o valor da figura de mérito (ZT) (De Lima, et al., 2024; Ur Rehman, et al., 2022).

3.6 Reação de combustão

A reação de combustão é uma técnica usada para criar uma grande variedade de nanomateriais. Esse método é eficaz na produção de materiais avançados, como pós cerâmicos, compostos intermetálicos, compósitos, ligas e outros materiais classificados funcionalmente (Dantas, Figueiredo de Melo Costa, 2021).

Esse método envolve uma reação exotérmica que gera uma onda de incandescência de combustão, capaz de se autopropagar em meios heterogêneos. Isso resulta na criação de materiais sólidos com as microestruturas desejadas, além das propriedades físicas e químicas que se esperam (Mukasyan, Rogachev, Aruna, 2015).

A técnica de reação de combustão utiliza uma mistura que combina reagentes oxidantes e um combustível, mantendo a proporção oxidante e redutor balanceada. A composição estequiométrica assegura a liberação máxima de energia. A quantidade de cada componente é determinada pela termodinâmica dos propelentes e explosivos (Dantas, Figueiredo de Melo Costa, 2021).

Essa técnica é valorizada por sua simplicidade, rapidez e pelo uso mínimo de equipamentos caros. Outra vantagem significativa é a capacidade de produzir partículas com tamanho e estrutura controlados, fundamentais para aplicações em áreas como catalisadores, cerâmicas avançadas e sensores. As características dos produtos resultantes podem ser ajustadas ao alterar as proporções dos componentes iniciais ou outros parâmetros de reação, como a temperatura e o tempo de combustão (Varma, Mukasyan, 2004).

A síntese por reação de combustão representa um método eficiente e versátil para a produção de materiais avançados, com vasta aplicabilidade em indústrias tecnológicas e de manufatura (Varma, et al., 2016). Na Figura 7 é possível observar registros dessa reação.

Figura 7: Registros de reação de combustão (a) liberação de gases durante o processo (b) início da explosão (c) durante a explosão



Fonte: Autor, 2026

4 ESTADO DA ARTE

A busca por novas soluções energéticas sustentáveis tem levado a um crescente interesse por materiais funcionais capazes de converter diferentes formas de energia de maneira eficiente (Ur Rehman, et al. 2023). A crescente demanda por fontes de energia sustentáveis e eficientes tem impulsionado a pesquisa e o desenvolvimento de materiais termoelétricos capazes de converter calor residual em eletricidade. Os materiais termoelétricos têm se destacado como uma alternativa promissora, principalmente por possibilitarem a conversão direta de calor em eletricidade — e vice-versa — sem partes móveis, o que torna esses dispositivos silenciosos, duráveis e de baixa manutenção (Pham, et al., 2024). Além disso, materiais com comportamento termorresistivo, cuja resistência elétrica varia de forma controlada com a temperatura, são amplamente utilizados em dispositivos de sensoriamento e monitoramento térmico. Esses materiais permitem medições precisas e confiáveis, sendo essenciais em setores como automação e eletrônica, onde o controle e a estabilidade térmica são críticos para o desempenho e a segurança de sistemas e equipamentos (Lima, 2024; Chen et al., 2022). Nesse sentido, enquanto os materiais termoelétricos viabilizam a conversão e o aproveitamento de calor residual, os materiais termorresistivos desempenham papel complementar no controle, detecção e gestão de temperatura em ambientes e dispositivos tecnológicos.

As propriedades termoelétricas (TE) dos materiais são dependentes da temperatura, razão pela qual eles são projetados para operar eficientemente em três distintas faixas térmicas: baixa, média e alta temperatura, conforme evidenciado por seus respectivos desempenhos energéticos (Ikram, et al., 2021). Na faixa de baixa temperatura, que compreende aplicações próximas à temperatura ambiente (300 K a 400 K) (Maia, et al., 2021), os semicondutores desempenham papel predominante. Um exemplo clássico nesta faixa é o material convencional à base de BiTe, cujas ligas tipo p de BiSbTe apresentam um coeficiente de desempenho termoelétrico (ZT) em torno de 1,3 a 350 K (MA, et al. 2008), enquanto sua contraparte tipo n, BiSbTeSe, alcança $ZT \approx 1,4$ a 400 K (Zhu, et al., 2020).

Adicionalmente, os materiais termoelétricos à base de CoSb₃, conhecidos por sua baixa toxicidade e elevada estabilidade térmica, exibem $ZT \approx 0,65$ a 625 K, sendo representativos desta faixa operacional (Zheng, et al., 2021). Hinterleitner et al. (2019) relataram um avanço notável ao atingirem $ZT \approx 6$ a 400 K em ligas da classe

Heusler de filmes finos, especificamente $\text{Fe}_2\text{V}_{0.8}\text{W}_{0.2}\text{Al}$, o que representa um marco significativo no estado da arte.

Além desses, diversos materiais termoelétricos têm sido investigados com vistas à geração de energia, incluindo GeTe (Dado, Gelbstein, Dariel, 2010), PbTe (Ur Rehman, et al., 2022), ligas Half-Heusler (Zilber, et al., 2019), Bi_2Te_3 (Meroz, Gelbstein, 2018) e silicetos (Sadia, et al., 2013). Não obstante, apesar do desempenho termoelétrico promissor, muitos desses compostos apresentam elevada toxicidade, instabilidade química e térmica, além de impactos ambientais adversos — características que comprometem sua viabilidade em aplicações sustentáveis.

Nesse contexto, os semicondutores à base de óxidos surgem como alternativas promissoras aos módulos convencionais à base de ligas metálicas, por apresentarem valores menores de custo de produção, serem ambientalmente menos ofensivos, livres de toxicidade e demonstrarem estabilidade sob condições de temperatura elevada (Prasad, Bhame, 2020)

Considerando esta perspectiva, o óxido de zinco (ZnO) tem se destacado como um material semicondutor promissor, servindo especialmente como matriz para novos materiais, devido à sua abundância, baixo custo, alta estabilidade térmica e propriedades elétricas ajustáveis por dopagem (Raha, Ahmaruzzaman, 2022). Esta transformação reflete uma mudança significativa no enfoque das pesquisas. Inicialmente, o ZnO era amplamente utilizado como substrato para o crescimento de nitreto de gálio (GaN) e suas ligas, devido à sua notável compatibilidade estrutural e de coeficiente térmico com esses materiais. Atualmente, o ZnO tem atraído a atenção por suas propriedades intrínsecas, como alta mobilidade eletrônica, ampla banda proibida e forte estabilidade térmica, além de sua capacidade de sintetização em várias formas nanométricas. Essa versatilidade torna o ZnO um candidato ideal para uma variedade de aplicações tecnológicas, incluindo dispositivos optoeletrônicos, sensores, e plataformas de energia renovável (Janotti, Van de Walle, 2009; Raha, et al., 2022; Sharma et al., 2022).

A dopagem do ZnO com manganês (Mn) emerge como uma estratégia eficaz para modificar as propriedades eletrônicas e térmicas do ZnO, ampliando seu potencial para as aplicações anteriormente citadas (Fabbyola, et al., 2016). O Mn pode atuar como um dopante substitucional, introduzindo estados intermediários na banda proibida do ZnO, que é de aproximadamente 3,37 eV (Waseem, 2022).

A facilidade de síntese do ZnO por métodos como sol-gel, hidrotermal, spray

pirólise e reação de combustão permite a obtenção de diferentes morfologias (nanopartículas, nanofios, filmes finos), o que amplia ainda mais sua gama de aplicações (Peng, Wen, Sun, 2023). Estruturas nanométricas de ZnO, como nanobastões e nanoflores, têm sido amplamente investigadas devido ao efeito de quantum confinement e aumento da área superficial específica.

No contexto da engenharia de materiais, a habilidade de modificar as propriedades do ZnO por meio de dopagem, controle da morfologia e engenharia de defeitos estruturais torna esse material um candidato promissor para aplicações em sensores de gás, dispositivos piezoelétricos, células solares e materiais fotocatalíticos (Güell, et al., 2023; Krishna, et al., 2023).

Além disso, o óxido de zinco (ZnO), tem sido um material bastante estudado como termistor NTC. A dopagem elementar de Zn é geralmente considerada para melhorar o valor da constante β do material e a estabilidade térmica de materiais cerâmicos. A dopagem de Zn pode aumentar a constante do material do termistor e fornecer melhores capacidades de resposta dinâmica (Cao, et al., 2025).

Quando dopado com metais de transição, leva à modificação nas propriedades físicas, como tamanho de partícula, densidade de discordância, comprimento de ligação e deformação da rede etc (Ur Rehman, et al., 2022).

A literatura científica apresenta diversos estudos sobre a dopagem de ZnO com Mn, investigando suas propriedades estruturais, elétricas e térmicas. Por exemplo, Chattopadhyay et al. (2009) prepararam amostras de $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$ por sinterização convencional, observando que concentrações de Mn até 0,03 mol mantiveram a estrutura tipo wurtzita, enquanto dopagens superiores resultaram na formação de fases secundárias, como ZnMn_2O_4 . Kanwal et al. (2023) e Pazhanivelu et al. (2016) estudaram as propriedades magnéticas de nanopartículas de ZnO dopadas com Mn, observando que a dopagem influenciou significativamente as propriedades magnéticas do material. Ul Ain e Shafiq, Wang. (2024) investigaram os efeitos da dopagem com Mn, observando que isso pode afetar a estrutura eletrônica e as propriedades ópticas e dielétricas do material.

Esses avanços evidenciam o papel da dopagem na otimização de cerâmicas para diversas aplicações tecnológicas, apontando uma área promissora para futuras pesquisas.

5 MATERIAIS

Os elementos usados como reagentes para produção dos pós iniciais da pesquisa, estão elencados na tabela 1 a seguir.

Tabela 1. Informações dos Reagentes

Reagente	Fórmula	Massa Molar (g/mol)	Pureza
Nitrato de Zinco	$N_2O_6Zn_6H_2O$	297,49	96%
Nitrato de Manganês tetrahidratado	$MnN_2O_6 \cdot 4H_2O$	250,01	97%
Ureia	CH_4N_2O	60,06	99%

Fonte: Autor, 2026

Para sintetizar os sistemas propostos, utiliza-se manganês como metal de transição, atuando como material dopante, paralelamente com ZnO como matriz. Optou-se pelo manganês como dopante, considerando que estudos apontam que a dopagem com esse elemento pode introduzir níveis de energia adicionais na estrutura eletrônica do ZnO, afetando, por sua vez, a concentração de carga na banda de condução e, conseqüentemente, suas propriedades elétricas, melhorando a condutividade elétrica e o coeficiente Seebeck. Além disso, a resistência elétrica do ZnO pode variar sensivelmente com a temperatura, classificando o fenômeno da termorresistividade, que é fundamental para aplicações em sensores térmicos.

6 MÉTODOS

Para a síntese do sistema $Zn_{1-x}Mn_xO$, foram utilizados o nitrato de zinco ($N_2O_6Zn_6H_2O$) e o nitrato de manganês tetrahidratado (CH_4N_2O). A ureia (CH_4N_2O) foi empregada como agente redutor no processo. As proporções molares definidas para os cinco sistemas foram de $x = 0,1; 0,2; 0,3; 0,4$ e $0,5$ mol de nitrato de manganês.

Para facilidade na identificação dos sistemas e dos respectivos resultados, foi dada a nomenclatura conforme a Tabela 2 a seguir, tomando como base a matriz e a proporção molar da concentração:

Tabela 2. Nomenclatura dos sistemas

Sistema	Nomenclatura
Matriz	ZnO puro
0,1mol	Mn0,1
0,2mol	Mn0,2
0,3mol	Mn0,3
0,4mol	Mn0,4
0,5mol	Mn0,5

Fonte: Autor, 2026

Conforme a teoria dos propelentes e explosivos (Jain, Adiga, Verneker, 1981), utilizando a valência total e as quantidades de elementos redutores e oxidantes para o cálculo, a reação de formação de ambos os sistemas é apresentada a seguir:

Percentual do elemento base*(íons) + Percentual do elemento redutor (íons) + 6n= 0

$$0,90 \text{ Zn}*(-10) + 0,1*(-10) + 6n=0$$

$$-9 - 1 + 6n = 0$$

$$n = 10/6$$

$$n = 1,667 \text{ mol}$$

A concentração de ureia teve o seu valor constante para todas as concentrações do semicondutor de ZnO e suas dopagens, portanto $n_0 = n_1 = n_2 = n_3 = n_4 = n$, onde “n” é o valor da quantidade de concentração de ureia, e o valor em mol da Ureia é de 1,6667 mol.

Para o cálculo da massa dos elementos, foi utilizado o Peso Molar (PM) disponibilizado pelo fabricante de cada elemento e o volume do cadinho de 70ml: (Nitrato de Zn= 297,49g/mol; Nitrato de Manganês= 251,01g/mol; Uréia= 60,06g/mol).

Assim:

$$\text{*Massa Uréia (CH}_4\text{N}_2\text{O)} =$$

$$(n * \text{PM da Uréia}) / (\text{volume do cadinho em ml}) =$$

$$(1,667 * 60,06) / 70 =$$

$$1,429\text{g}$$

*Massa dos nitratos:

$$(\text{Percentual do elemento} * \text{Peso Molar}) / (\text{volume do cadinho em ml})$$

Desta forma, os valores de massa dos elementos para cada concentração podem ser observados na Tabela 3:

Tabela 3. Massa dos elementos em cada concentração

Concentração	Massa dos elementos		
	Nitrato de Zinco	Nitrato de Manganês	Uréia
ZnO Puro	4,2498g	-	
Mn0,1	3,8248g	0,3585g	
Mn0,2	3,3998g	0,7171g	
Mn0,3	2,9749g	1,0757g	1,429g
Mn0,4	2,5499g	1,4343g	
Mn0,5	2,1249g	1,7929g	

Fonte: Autor, 2026

Os elementos são pesados em balança analítica de precisão, para se obter uma pesagem mais precisa sem a interferência com o meio, depositando cada item diretamente no cadinho inserido na balança.

O processo de combustão é realizado em um cadinho de sílica, aquecido por uma resistência elétrica, durando entre 5 e 7 minutos, até que ocorra a autoignição, consoante aos registros da Figura 7, anteriormente exposta.

Após a reação, o pó resultante é transferido para uma mufla modelo EDG-3000 com temperatura de 500 °C, a fim de ser calcinado, onde é mantido por aproximadamente 10 minutos, dando a possibilidade de formação de fases adicionais do material que não tenham sido geradas na síntese de reação de combustão.

Posteriormente, o pó é desaglomerado em um almofariz de vidro e passado por uma peneira com abertura de 45 µm e malha de 325 mesh.

Para a confecção das pastilhas (formato de disco), pesou-se 0,45g de pó da concentração desejada, inserindo tal material em um molde metálico com diâmetro aproximado de 10 mm. O molde é lubrificado com óleo mineral ou vaselina de forma a facilitar a desmoldagem do material. Realizou-se uma prensagem uniaxial a 1.5 Tonelada, mantida por um minuto, seguida por uma etapa de alívio de 10 (dez) segundos, e uma segunda prensagem com duração de 1 (um) minuto.

Em seguida, as amostras foram sinterizadas a 1100°C em uma mufla SP-1200, com uma taxa de aquecimento de 10°C/min, mantidas em um patamar de sinterização por uma hora, seguido de resfriamento natural. As dimensões das pastilhas após a

sinterização variaram entre 8,13mm e 8,94mm de diâmetro, e entre 1,61mm e 2,16mm de espessura.

Para cada concentração, foram produzidos pelo menos 3 (três) pastilhas para avaliação das propriedades termoelétricas e termorresistivas, que são o foco deste trabalho, além de pastilhas enviadas para análises de DRX e MEV e, ainda, material em pó para análise de granulometria e UV-Vís. Após isso, as amostras foram submetidas a análises de caracterização.

7 CARACTERIZAÇÕES

7.1 Análise granulométrica

A determinação da distribuição e do tamanho de partículas é uma etapa essencial na caracterização de materiais em diversos contextos científicos e industriais, como cerâmicas, fármacos, catalisadores e materiais particulados em geral. Essa análise fornece informações fundamentais sobre as propriedades físicas das partículas presentes em um sistema, contribuindo para uma compreensão mais abrangente de sua natureza, comportamento e desempenho em etapas de processamento e aplicação (Islam, et al., 2022; Amorós, et al., 2021).

Neste estudo, foi empregada a técnica de difração a laser para a caracterização do tamanho de partículas. Esse método baseia-se em princípios da óptica e da teoria da difração, nos quais a interação de um feixe de laser com uma suspensão ou dispersão de partículas resulta na formação de padrões de difração característicos. Quando o feixe atravessa a amostra particulada, a luz é desviada de sua trajetória original em função do tamanho, forma e índice de refração das partículas, originando um padrão angular de intensidades que é detectado e registrado pelo equipamento (Bittelli, et al., 2022).

No presente trabalho, as análises granulométricas foram realizadas sobre os sistemas em forma de pó, antes da etapa de sinterização. A caracterização granulométrica foi conduzida por difração a laser utilizando o analisador Cilas 1090, equipamento amplamente utilizado para determinação do tamanho de partículas em uma ampla faixa granulométrica, tipicamente de 0,10 μm a 500 μm , dividida em 100 classes de tamanho. Essa resolução permite identificar variações sutis na distribuição de partículas finas e grossas, o que é particularmente relevante para processos de compactação e sinterização de materiais particulados (Chen, et al., 2022).

Optou-se pela utilização do método seco de alimentação da amostra, com o objetivo de preservar as características originais das partículas e evitar possíveis modificações induzidas por solventes líquidos, tais como aglomeração, dissolução parcial ou alterações de superfície (Whiting, et al., 2022).

7.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

O Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) é um equipamento amplamente empregado na caracterização da morfologia superficial e na análise microestrutural de materiais sólidos, em diferentes áreas da ciência e da engenharia

(Tilley, 2014). Seu princípio de funcionamento fundamenta-se na focalização de um feixe de elétrons de alta tensão sobre a superfície da amostra. A interação desse feixe com o material gera diversos sinais (como elétrons secundários e retroespalhados), que são posteriormente detectados e convertidos em imagem digital.

Uma característica marcante do MEV é a elevada profundidade de foco, que possibilita a obtenção de micrografias com aspecto tridimensional, favorecendo a visualização de detalhes finos da topografia superficial (Goldstein, 2017). Adicionalmente, a integração do MEV com sistemas de microanálise química, como a espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS), viabiliza a correlação entre morfologia e composição química em escala micro e nanométrica, ampliando consideravelmente o escopo de aplicações dessa técnica (Li, Mao, Yang, 2025). Essa combinação de alta resolução espacial, grande profundidade de foco e capacidade analítica torna o MEV uma ferramenta importante na investigação de materiais avançados, biomateriais, compósitos e superfícies funcionalizadas.

No presente trabalho, a caracterização das amostras por Microscopia Eletrônica de Varredura com detector de EDS, foi realizada em um MEV fabricante TESCAN modelo Vega. Antes das análises, as amostras foram recobertas com uma camada fina de ouro, com o objetivo de aumentar a condutividade elétrica da superfície e minimizar efeitos de carregamento, especialmente em substratos isolantes (Egerton, 2019). As condições operacionais adotadas incluíram distância de trabalho (working distance, WD) entre 6,3 mm e 10,92 mm e tensão de aceleração de 20 kV, parâmetros adequados para a obtenção de imagens com bom contraste e resolução, mantendo-se a integridade das amostras.

7.3 Difração de Raios X (DRX)

A difração de raios X (DRX) é uma técnica consolidada para a caracterização da estrutura cristalina de materiais sólidos, permitindo identificar fases, parâmetros de rede e aspectos de ordem/desordem estrutural. Quando a radiação de raios X interage com a rede cristalina, ocorre espalhamento coerente dos raios X pelos planos atômicos. Esse processo torna-se relevante quando o comprimento de onda da radiação é comparável ao espaçamento interplanar do cristal. Nessas condições, o fenômeno de interferência construtiva entre as ondas espalhadas dá origem a um conjunto de feixes difratados bem definidos, constituindo o chamado padrão de difração (Da Silva., 2020).

A interpretação desse padrão é feita, de forma clássica, com base na lei de Bragg ($n\lambda = 2d \sin\theta$), que relaciona o ângulo de difração (θ), o espaçamento interplanar (d) e o comprimento de onda da radiação empregada (λ). A partir do diagrama de DRX obtido, é possível comparar as posições e intensidades dos picos experimentais com bancos de dados cristalográficos padronizados (por exemplo, ICSD, PDF-4) para identificar as fases presentes. A análise dos deslocamentos nos valores de 2θ , bem como das variações nos parâmetros de rede, permite avaliar mudanças estruturais associadas a tensões internas, substituições iônicas, defeitos cristalinos ou transformações de fase (De Lima, Padilha, 2022).

No caso de amostras contendo mais de uma fase cristalina, o padrão de difração é resultante da sobreposição dos picos de cada fase, o que possibilita distinguir qualitativamente a presença de uma mistura de fases quando se comparam os picos característicos de cada componente. Adicionalmente, a razão entre as intensidades dos picos atribuídos a cada fase pode ser utilizada, em conjunto com métodos de refinamento (por exemplo, refinamento de Rietveld), para estimar quantitativamente as proporções relativas dos constituintes na mistura (Abreu, 2021; De Miranda, et al., 2018).

Outro aspecto relevante na interpretação dos difratogramas é a largura dos picos de difração, frequentemente quantificada pela largura à meia altura (FWHM). Picos mais estreitos, em geral, estão associados a cristais com maior grau de ordem e tamanhos de cristalito mais elevados, enquanto picos alargados indicam menor tamanho médio de cristalito, maior densidade de defeitos, microdeformações ou desordem estrutural (Leng, 2013). Ferramentas como a equação de Scherrer e análises mais avançadas de perfil de linha são amplamente empregadas para correlacionar a largura dos picos com o tamanho de cristalito e tensões microestruturais.

Neste trabalho, os difratogramas de raios X das amostras foram obtidos em um difratômetro Rigaku, modelo Miniflex II, operando com radiação $K\alpha$ de cobre ($\lambda = 0,154$ nm). As medições foram realizadas sob uma corrente de 30 mA e tensão de 40 kV, em um intervalo de 2θ de 30° a 70° , com velocidade de varredura de 2° min^{-1} e passo angular de $0,02^\circ$. Essas condições experimentais fornecem resolução angular adequada para a identificação de fases cristalinas e possibilitam a detecção de eventuais alterações nos parâmetros de rede e na largura dos picos, associadas à microestrutura e à qualidade cristalina das amostras analisadas (Halvorsen, et al.,

2025; Leng, 2013).

7.4 Espectroscopia no Ultravioleta e Visível (UV-Vis)

A espectroscopia de absorção na região do ultravioleta-visível (UV-Vis) foi empregada para estimar a energia de banda proibida (band gap) dos materiais por meio da análise de Tauc, conforme amplamente adotado em estudos recentes de óxidos semicondutores (Chitra, et al., 2020; Güell, et al., 2019). O modelo matemático utilizado é apresentado na Equação (10), em que $h\nu$ representa a energia do fóton na frequência considerada, expressa em elétron-volts (eV); abs corresponde à absorbância medida; E_g é a energia de banda proibida a ser determinada; e A é uma constante de proporcionalidade relacionada às propriedades óticas do material:

$$(h\nu \cdot abs)^n = A(h\nu - E_g) \quad (10)$$

O expoente n é selecionado de acordo com o tipo de transição eletrônica predominante no material. Para materiais com transições eletrônicas diretas permitidas, como é o caso típico do ZnO e de suas formas dopadas, adota-se $n = 2$. Já para materiais nos quais predominam transições indiretas permitidas, considera-se $n = \frac{1}{2}$, em consonância com estudos recentes sobre óxidos semicondutores nanoestruturados (Ahmed, et al., 2023).

Para a determinação experimental de E_g , constrói-se o gráfico de $(h\nu \cdot abs)^n$ em função da energia do fóton $h\nu$. Nessa representação, obtém-se uma região aproximadamente linear próxima à borda de absorção, associada à transição fundamental do material. A energia de banda proibida é então estimada pela extrapolação da porção linear da curva até a interseção com o eixo das abscissas (Ahmed, 2017), procedimento amplamente utilizado em investigações recentes de materiais fotocatalíticos e fotossensíveis (Jubu, et al., 2024; Basit, et al., 2022).

No ponto em que a extrapolação linear intercepta o eixo das abscissas, o termo $(h\nu \cdot abs)^n$ é nulo, de modo que a Equação (10) se reduz a: $(h\nu \cdot abs)^n = 0 = A(h\nu - E_g)$.

Nessas condições, tem-se que:

$$h\nu = E_g \quad (11)$$

isto é, o valor de E_g na Equação (11) corresponde numericamente à energia de fóton na qual a extrapolação linear do gráfico $(h\nu \cdot abs)^n$ versus σ cruza o eixo das abscissas.

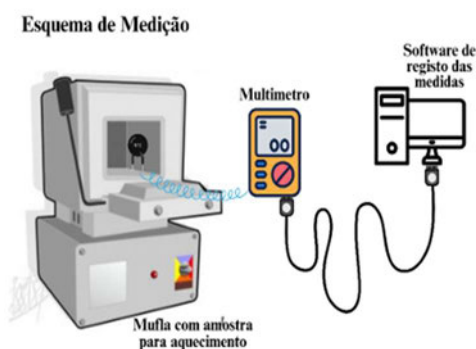
Neste trabalho, as medidas de absorção na região UV–Vis foram realizadas em um espectrofotômetro Shimadzu UV-2600 Plus, operando na faixa de comprimentos de onda de 250 a 500 nm, intervalo adequado para a investigação de transições eletrônicas típicas de semicondutores com band gap na região do ultravioleta e visível (Ahmed et al., 2023; Sayab, 2024).

7.5 Ensaio de Termorresistência e de Termoeletricidade

As caracterizações termorresistivas dos materiais foram conduzidas por meio de medições de resistência em função da temperatura e a resposta termoeétrica foi através da milivoltagem em função da temperatura (Wood, et. al, 2022), de acordo com o esquema da Figura 8. Utilizamos um forno mufla SP-Labor modelo SP-1200, com controle de temperatura para fazer as medidas termoeétricas e termorresistivas. As amostras foram inseridas no forno fixadas por um suporte, sem contato com as faces internas do forno. Esse suporte, por sua vez, possuía eletrodos nas duas extremidades, sendo uma extremidade para contato com a amostra e na outra, para conexão com o meio externo (instrumento de medição) e consequente leitura.

Para o procedimento de medição, utilizou-se como base um multímetro digital Agilent U1252B, integrado ao software Agilent GUI Data Logger, responsável pela aquisição e armazenamento automático dos dados experimentais. Especificamente para os ensaios de termorresistividade do sistema Mn_{0,1}, após ensaios em diferentes pastilhas sem possibilidade de leitura por esse instrumento, foi utilizado um multímetro digital Keysight 34465A com maior capacidade de escala para medição, também integrado ao respectivo software. O esquema de conexão com a amostra e o multímetro, independente do modelo, foi conforme ilustrado na Figura 8.

Figura 8: Esquema de medição para teste de termorresistência e termoeletricidade.



Fonte: Lima, 2024.

A taxa de aquecimento utilizada foi de $8,33^{\circ}\text{C}/\text{min}$, partindo de uma temperatura inicial de 50°C até uma temperatura final de 100°C , próxima de uma faixa típica para estudos de variação da resistividade e de resposta termoeétrica em semicondutores de regime de baixa temperatura, conforme relatado em trabalhos recentes da literatura internacional (Sulaiman, et al., 2022; Ur Rehman, et al., 2023)

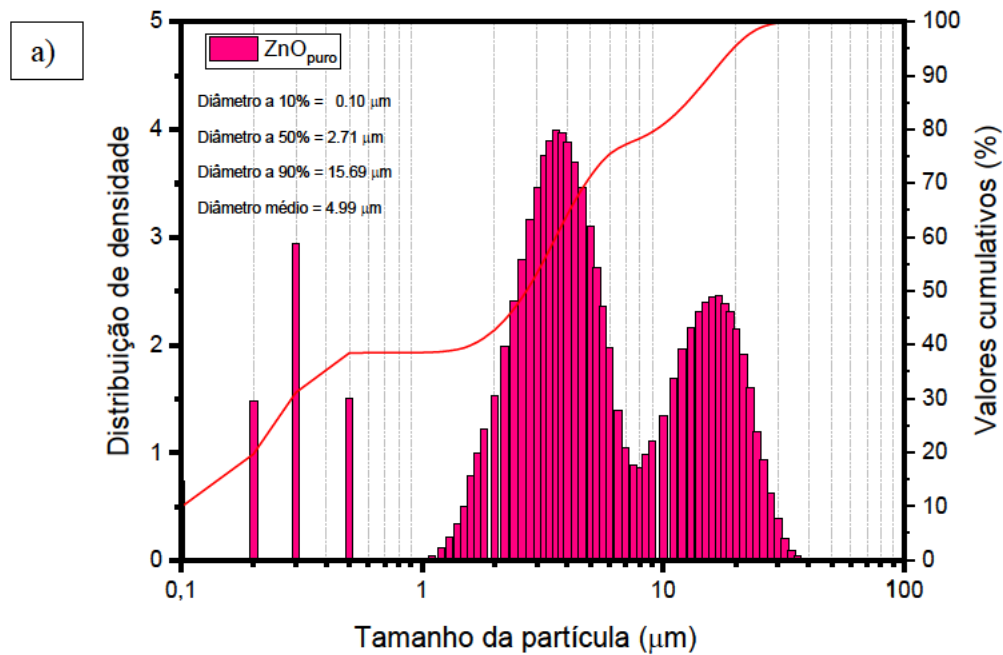
Os ensaios foram realizados em três amostras independentes, a fim de identificar se os resultados eram similares por concentração, bem como a possibilidade de reprodução estatística dos resultados. O coeficiente de Seebeck foi calculado para intervalos de temperatura, baseado na definição matemática (Equação 2) e nos valores obtidos do ensaio de termoeletricidade.

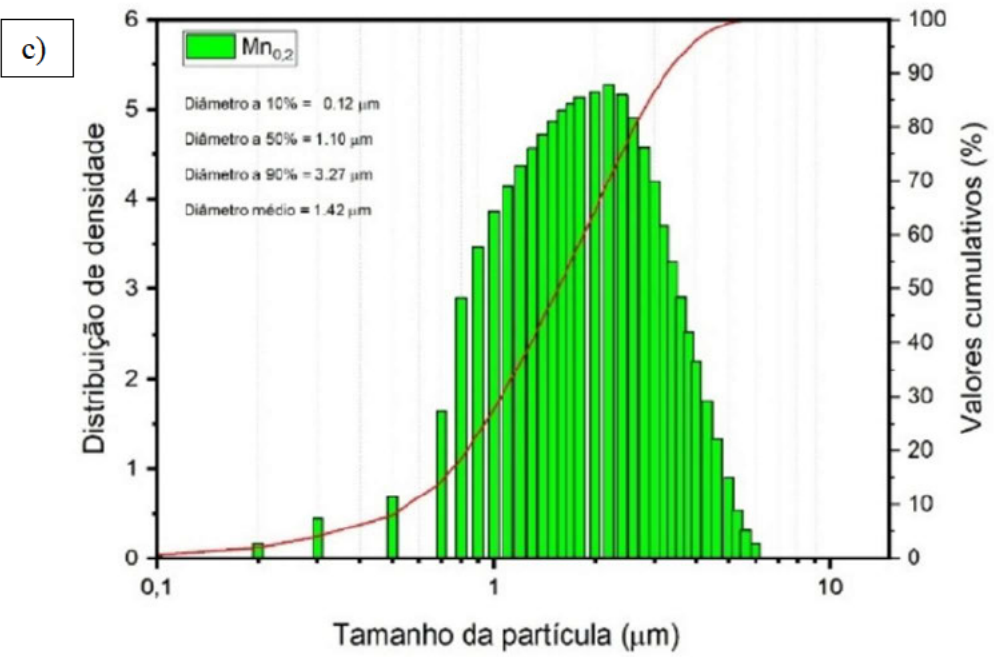
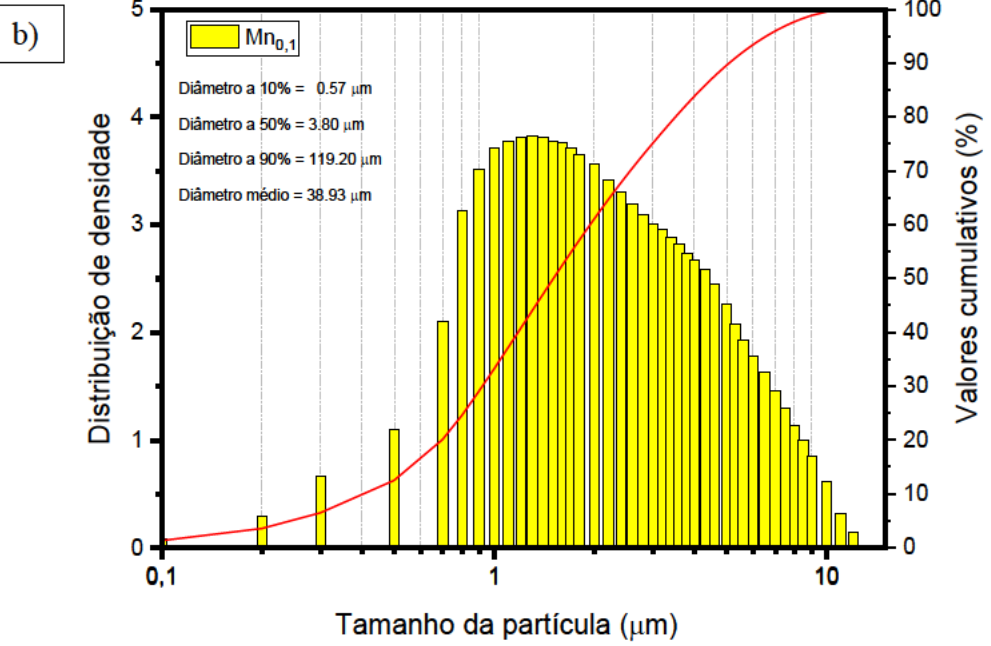
8 RESULTADOS E DISCUSSÕES

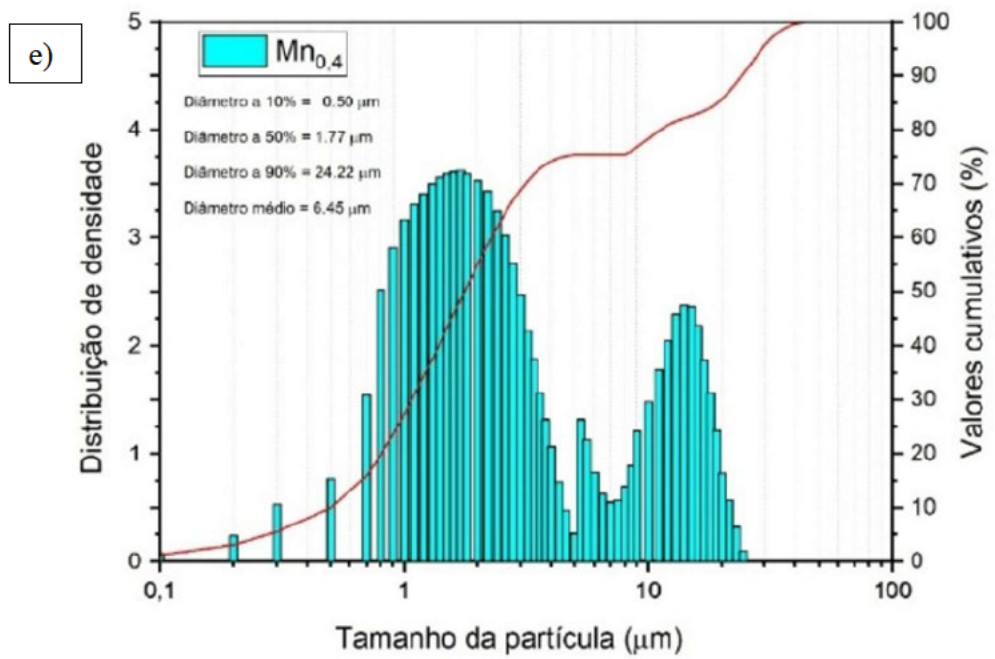
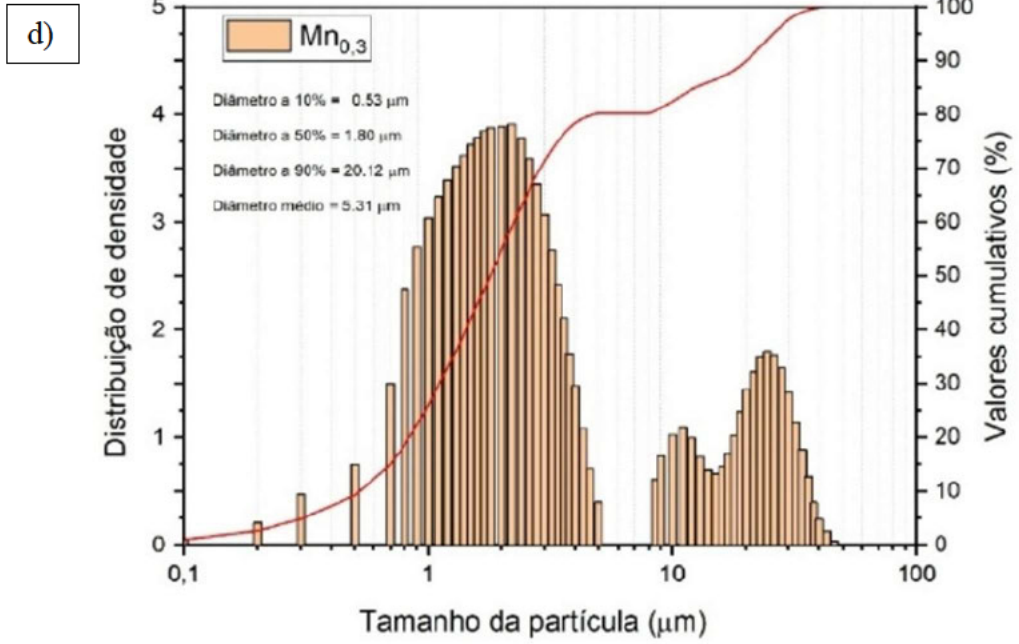
8.1 Análise granulométrica

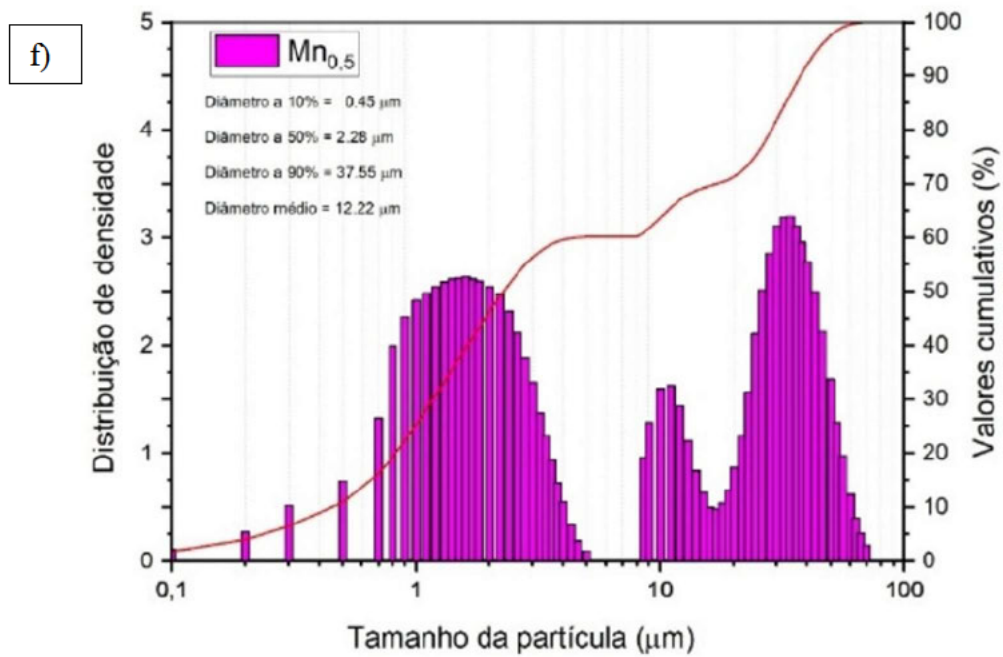
A distribuição granulométrica das partículas é um parâmetro que norteia como serão as propriedades de transporte, incluindo a condutividade elétrica e a condutividade térmica, impactando a eficiência termoelétrica através da figura de mérito (ZT). Neste contexto, a análise granulométrica das amostras de ZnO puro e dopadas com Mn (nas concentrações de 0,1; 0,2; 0,3; 0,4 e 0,5 mol) fornece percepções sobre a tendência da morfologia do material usando as mesmas condições de sinterização, a qual estará ligada aos desempenhos termoelétrico e termorresistivo (Ge, et al., 2024). Essa análise foi realizada no material em formato de pó após a etapa de calcinação e, como resultados, foram obtidos os gráficos da Figura 9 a) a f).

Figura 9: Perfis de distribuição de partículas do pó das amostras (a) ZnO puro, (b) Mn0,1, (c) Mn0,2, (d) Mn0,3, (e) Mn0,4 e (f) Mn0,5.









Fonte: Autor, 2026.

As distribuições de tamanho de partícula (histogramas de densidade com curvas cumulativas) das amostras de ZnO puro e das amostras dopadas (0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5 mol) foram obtidas, e as estatísticas representativas (D10, D50, D90 e média aritmética) extraídas das curvas experimentais, conforme resumo na tabela 4.

Tabela 4. Tamanho das partículas em cada amostra conforme a quantidade de material analisado

Amostra	Diâmetro a 10% (D10)	Diâmetro a 50% (D50)	Diâmetro a 90% (D90)	Diâmetro médio (DM)
ZnO puro	0,10 µm	2,71 µm	15,69 µm	4,99 µm
Mn0,1	0,57 µm	3,80 µm	119,2 µm	38,93 µm
Mn0,2	0,12 µm	1,10 µm	3,27 µm	1,42 µm
Mn0,3	0,53 µm	1,80 µm	20,12 µm	5,31 µm
Mn0,4	0,50 µm	1,77 µm	24,22 µm	6,45 µm
Mn0,5	0,45 µm	2,28 µm	37,55 µm	12,22 µm

Fonte: Autor, 2026.

As curvas apresentam distribuições dispersas em várias amostras e, em alguns casos (ZnO puro e Mn 0,3; Mn0,4 e Mn0,5), comportamento bimodal, indicando possível presença simultânea de partículas finas e aglomerados ou partículas maiores. Esse comportamento é típico de óxidos semicondutores obtidos por síntese de reação

de combustão, nos quais a energia térmica local gera nucleação rápida e crescimento desuniforme de partículas (Alharthai, et al., 2025).

Com relação ao ZnO puro, a curva granulométrica ($D_{50}= 2,71 \mu\text{m}$; $DM= 4,99 \mu\text{m}$) é compatível com uma microestrutura homogênea e poucos aglomerados, comportamento típico de ZnO cristalino com energia superficial relativamente estável (Sulaiman, et al., 2022).

O baixo diâmetro médio indica que o processo de combustão promoveu nucleação intensa e crescimento limitado, favorecendo a formação de partículas com alta área superficial específica. Essa característica é desejável para esse estudo, pois contribui para a redução da condutividade térmica sem comprometer significativamente a condutividade elétrica (Chandekar, et al., 2022).

Nas dopagens menores de Mn (0,1 e 0,2 mol), a distribuição ainda se mantém relativamente estreita, mas com ligeiro deslocamento da moda para valores maiores. A literatura indica que a substituição parcial de Zn^{2+} por Mn^{2+} na estrutura wurtzita do ZnO gera desordem cristalina e elevação da energia de superfície, o que favorece o crescimento de partículas e a formação de agregados maiores (Toufiq, et al. 2021).

Na amostra de Mn0,1 a distribuição indica $D_{90}= 119,2 \mu\text{m}$ e $DM= 38,93 \mu\text{m}$, sugerindo intensa formação de aglomerados. Nas imagens do MEV, observam-se regiões de coalescência e partículas secundárias, possivelmente geradas por segregação de Mn e sinérese localizada durante a combustão (Suganthi, et al., 2023; Ul Ain, Shafiq, 2024).

A amostra de Mn0,2 é a que apresenta a distribuição mais estreita em $D_{50}= 1,10 \mu\text{m}$ e $DM= 1,42 \mu\text{m}$, que pode ser associada aos grãos finos e homogêneos conforme visto nas imagens MEV. Essa concentração parece favorecer nucleação múltipla e crescimento limitado, indicando uma relação entre teor de Mn e estabilidade morfológica (Fabbiyola, et al., 2016).

A partir desta concentração, observa-se que com a introdução progressiva de Mn no ZnO, ocorre um aumento gradativo do diâmetro médio das partículas, acompanhado de um alargamento das distribuições granulométricas. Essa variação indica que a dopagem influencia tanto o processo de formação das partículas quanto a dinâmica de aglomeração pós-síntese.

A partir de 0,3 mol de Mn, os histogramas indicam tendência à bimodalidade, caracterizada pela coexistência de partículas finas e agregados micrométricos. Esse comportamento pode ser resultado da ação do dopante como agente modificador de

superfície, interferindo na cinética de crescimento e no empacotamento do pó durante a combustão (Chandekar, et al., 2022).

Nas maiores concentrações (0,4 e 0,5 mol de Mn), os histogramas exibem dispersão acentuada, com presença marcante de partículas na faixa micrométrica superior a 0,5 μm . Esse alargamento indica aumento da tendência de aglomeração, correlacionando-se com a maior densidade de defeitos e irregularidades relatada em amostras de ZnO sob maior taxa de dopagem metálica (Amorós, et al., 2021; Anujency, et al., 2026).

Do ponto de vista estrutural, o aumento do tamanho médio de partícula implica redução da área superficial e menor quantidade de interfaces grão-grão, o que tende a reduzir a resistência elétrica, mas pode aumentar a condutividade térmica, comprometendo levemente o desempenho termoelétrico global.

Os resultados de análise granulométrica e MEV (Seção 8.2) sugerem que baixas concentrações de Mn (até 0,2 mol) mantêm um equilíbrio morfológico interessante entre dispersão, área superficial e transporte de calor, enquanto teores superiores tendem a degradar o perfil nanométrico originalmente conferido pela reação de combustão.

A evolução observada nos histogramas indica que o ZnO puro apresenta partículas menores, de morfologia homogênea, enquanto a dopagem com Mn tende a induzir o aumento granulométrico.

A microestrutura influencia diretamente a condutividade elétrica (σ), a condutividade térmica (k) e o coeficiente de Seebeck (S), que compõem a figura de mérito termoelétrica (ZT) (Baghdadi, et al., 2021).

Os resultados granulométricos reforçam que a reação de combustão é eficiente para obtenção de nanopós de ZnO, mas sensível à modificação composicional. Tal análise serve para termos um melhor controle e otimização dos parâmetros de sinterização.

8.2 Morfologia (MEV)

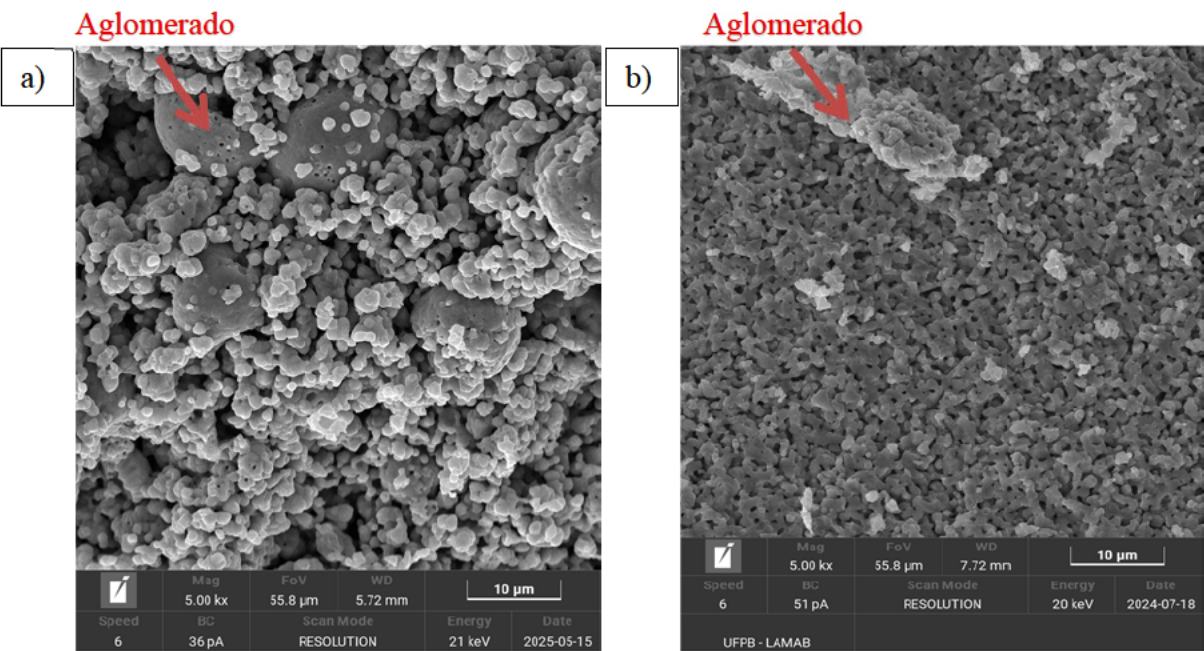
As amostras sinterizadas, ou seja, as pastilhas, foram fraturadas em um corte transversal e nessa área da fratura foram submetidas à Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), com o objetivo de investigar sua estrutura morfológica. Do ponto de vista da síntese, todas as amostras foram obtidas por reação de combustão — um método conhecido por sua eficiência na formação de pós nanoestruturados, elevada

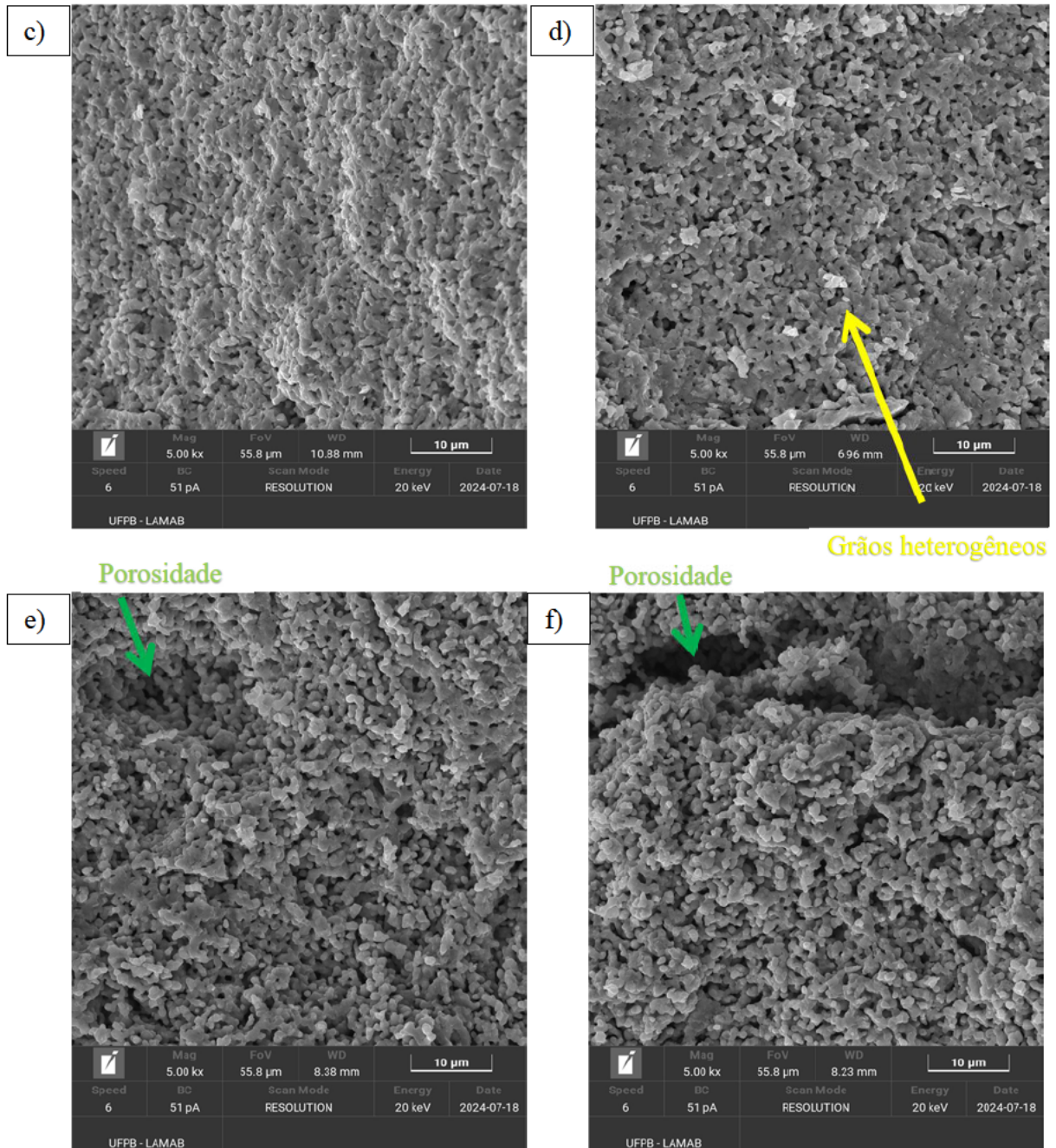
homogeneidade química e boa pureza (Dantas, Figueiredo de Melo Costa, 2021). Entretanto, este processo também pode gerar variações morfológicas significativas em função da incorporação de metais de transição, por exemplo, como o Mn^{2+} , que tendem a alterar as condições de nucleação e crescimento cristalino do ZnO (Toufiq, et al. 2021).

Na literatura, o ZnO puro costuma apresentar morfologia composta por partículas ou hexagonais bem definidas, com dimensões na faixa nanométrica (100–300 nm). À medida que ocorre a introdução de íons Mn^{2+} no retículo, essas estruturas tendem a sofrer distorções e aumento de irregularidade superficial, devido à modificação da energia superficial e da cinética de cristalização (Srinatha, et al., 2021; Vasei, Masoudpanah, Habibollahzadeh). Assim, o aumento da concentração de dopante pode resultar em um aumento da densidade de defeitos, o que influencia diretamente as propriedades de transporte elétrico e térmico dos materiais, aspecto essencial no estudo de fenômenos termoelétricos e termorresistivos (Gralik, Biava, 2019; Ma, et al., 2008; Maia, et al., 2021).

As micrografias obtidas, apresentadas nas Figuras 10a a 10f, evidenciam alterações na morfologia conforme o aumento na concentração de dopante.

Figura 10: Imagens MEV do corte transversal das pastilhas, sinterizadas a 1100°C, (a) ZnO puro, (b) Mn0,1, (c) Mn0,2, (d) Mn0,3, (e) Mn0,4, (f) Mn0,5, ampliadas 5000x





Fonte: Autor, 2026.

Na amostra de ZnO puro Figura 10a observa-se uma morfologia composta por grãos, com formato hexagonal característico da estrutura wurtzita. O ZnO obtido via síntese de reação de combustão apresenta tendência à formação de agregados (vide destaque na imagem) e rede de poros finos, devido à liberação rápida de gases, estruturas que desempenham papel importante na variação da condutividade térmica e elétrica do material, aspectos essenciais para sua aplicação em dispositivos termoelétricos e termorresistivos (Baghdadi, et al., 2021; Chattopadhyay, et al., 2009). Os grãos apresentam boa homogeneidade e contornos nítidos, o que indica

baixa densidade de defeitos estruturais.

Com a dopagem de 0,1 mol de Mn (Figura 10b), verifica-se o surgimento de regiões de coalescência. Esse comportamento é atribuído à substituição parcial de íons Zn^{2+} por Mn^{2+} , cuja diferença de raio iônico provoca tensões locais e distorções na rede cristalina, dificultando o crescimento orientado dos cristais. A introdução de tais distorções reduz a condutividade térmica e contribui para a melhoria da figura de mérito (Ge, et al., 2024; Pham, et al., 2020).

Para a dopagem de 0,2 mol de Mn Figura 10c, a micrografia revela um adensamento da superfície. O surgimento de desordem microestrutural sugere que parte do dopante começa a atuar como centro de nucleação, promovendo a formação de grãos menores e não uniformes (Sulaiman, et al., 2022). Essa alteração morfológica pode ser associada ao aumento da resistividade elétrica, porém pode resultar em um incremento do coeficiente de Seebeck, uma vez que a dispersão energética dos portadores tende a aumentar em regiões de alta desordem (Ur Rehman, et al., 2023).

Na amostra com 0,3 mol de Mn Figura 10d, nota-se a presença de grãos heterogêneos com formatos irregulares e a ocorrência de pequenas regiões porosas (destaque na imagem). O aumento da concentração de Mn favorece a segregação parcial do dopante nas fronteiras de grão, criando potenciais de barreira que limitam o fluxo de elétrons (Prasad, Bhame, et al., 2020; Sharma, et al., 2022). Essa característica é desejável para materiais termorresistivos, uma vez que promove uma resposta mais sensível da resistividade com a variação de temperatura (Dinh, et al., 2017; Huo, et al., 2024), o que pode explicar ser a dopagem com menor energia de ativação (E_a) para a faixa de temperatura 50°C - 100°C como se verá adiante na Tabela 6 da Seção 8.5.2, embora reduza a condutividade elétrica em temperatura ambiente.

Com a dopagem de 0,4 mol de Mn Figura 10e, há formação de aglomerados e aumento da densidade de defeitos superficiais. Esse comportamento sugere o início de saturação do dopante na matriz, resultando em precipitação secundária. A consequência pode ser uma diminuição da condutividade térmica e aumento da resistividade elétrica, ambos fatores que influenciam a figura de mérito (ZT), podendo favorecer o desempenho termoelétrico sob determinadas condições térmicas.

A amostra com 0,5 mol de Mn (Figura 10f) apresenta uma morfologia com irregularidades, com presença de porosidade. O aumento de defeitos e de interfaces

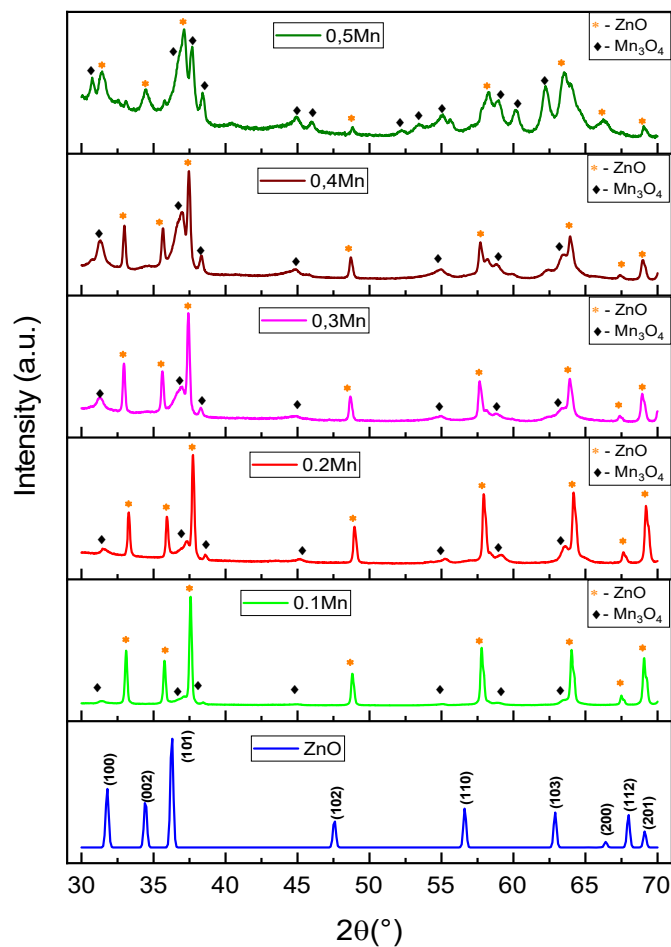
resulta em uma elevada dispersão e portadores de carga, o que, embora reduza a condutividade elétrica, pode melhorar a resposta termorresistiva do sistema, tornando-o mais sensível a variações de temperatura (Feteira, 2009).

De modo geral, as micrografias confirmam que a dopagem com Mn modifica a morfologia do ZnO, induzindo uma transição para uma morfologia mais porosa.

8.3 Difração de Raios-X (DRX)

Os difratogramas de raios X (DRX) do ZnO puro e do ZnO dopado com manganês (Mn) em diferentes concentrações (0,1; 0,2; 0,3; 0,4 e 0,5 mol de Mn) permitem avaliar a influência da dopagem na estrutura cristalina, na estabilidade de fase e no grau de cristalinidade dos materiais sinterizados. Através da Figura 11 a seguir, podemos observar os Difratogramas das pastilhas sinterizadas a 1100°C.

Figura 11: Difratogramas (DRX) das pastilhas sinterizadas a 1100°C



Fonte: Autor, 2026.

Para o ZnO puro, observam-se picos de difração bem definidos localizados em torno de $2\theta \approx 31,7^\circ$, $34,4^\circ$, $36,2^\circ$, $47,5^\circ$, $56,6^\circ$, $62,8^\circ$, $66,3^\circ$ e $67,9^\circ$, os quais podem ser indexados aos planos cristalográficos (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200) e (112), respectivamente. Esses planos são característicos da estrutura hexagonal do tipo wurtzita, amplamente reportada como a fase cristalina estável do ZnO em condições pós processamento de material. A ausência de picos adicionais confirma a formação de uma única fase cristalina, sugerindo pureza estrutural e boa cristalinidade do material sinterizado (Anujency, et al., 2026).

Com a introdução de Mn, mesmo em baixas concentrações, os ângulos dos picos são deslocados (Patel, Patel, Bharat, 2021), podendo ser causado pela formação de fase secundária, atribuída à fase Mn_3O_4 .

Nota-se uma redução progressiva da intensidade dos picos do ZnO e um aumento do alargamento das reflexões para as amostras com maior teor de Mn, verificando isso a partir da concentração de 0,3 Mol de Mn, mas principalmente para a composição com 0,5 mol de Mn. Esse comportamento pode estar associado à diminuição do tamanho médio de cristalito e ao aumento da microdeformação da rede cristalina, decorrentes tanto da dopagem excessiva quanto da coexistência de fases cristalinas distintas. Esse efeito é recorrente em materiais dopados com metais de transição e tem sido reportado em literatura recente (Batista, 2020; Osama, et al., 2024).

A presença dessa fase adicional sugere que o limite de solubilidade do Mn na matriz do ZnO está sendo excedido (Wahba, 2025), fato mais perceptível, na concentração de 0,5 mol de Mn, resultando na segregação de óxidos de manganês.

De modo geral, a análise dos difratogramas de DRX evidencia que o ZnO dopado com Mn, promove o aumento da desordem estrutural (estrutura amorfa) e a formação de fases secundárias de óxidos de manganês a partir da concentração de 0,1 mol.

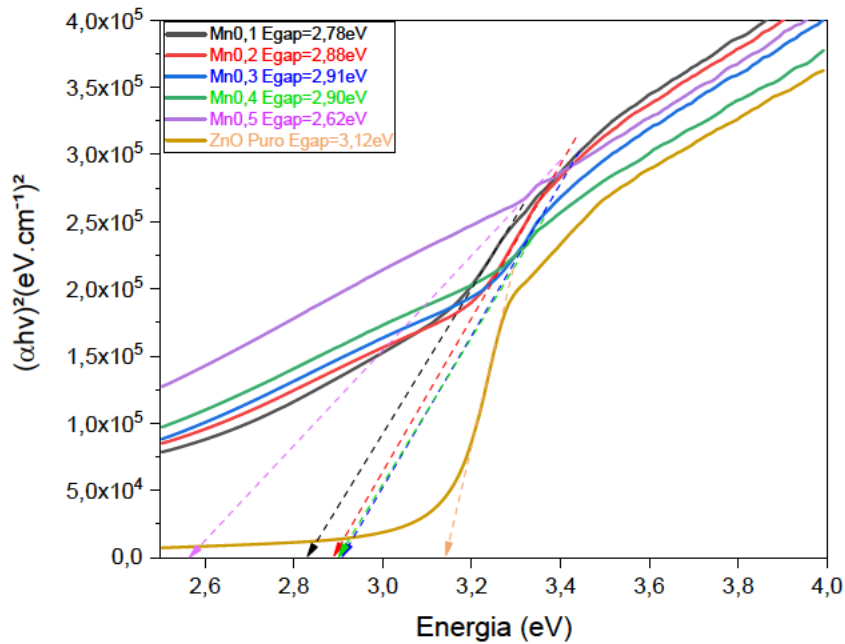
Essas conclusões estão coerentes com estudos publicados nos últimos anos e confirmam a alteração da estrutura cristalina do ZnO em função do teor de Mn incorporado (Anujency, et al., 2026; OSAMA et al., 2024; Wahba, 2025).

8.4 Espectroscopia no Ultravioleta e Visível (UV-Vis)

A seguir, a Figura 12 mostra a determinação da energia de band gap (E_g) das amostras de ZnO puro e dopadas com Mn com o material em pó calcinado, que foi

realizada por meio da análise de Tauc, a partir dos espectros de absorção UV-Vis. A partir dessas curvas, procedeu-se à identificação da região quase-linear onde ocorre um “salto quântico” de maior energia até a interseção novamente com o eixo de energia, obtendo-se, assim, os valores de E_g para cada composição.

Figura 12: Curvas de band gap (E_g) através de UV-Vis de partículas do pó das amostras



Fonte: Autor, 2026.

A imagem mostra que a amostra ZnO puro apresenta uma band-gap estimada em $\sim 3,12$ eV, enquanto as amostras dopadas com Mn apresentam valores mais baixos, conforme organizado na Tabela 5 abaixo. Esse comportamento indica que a introdução de Mn modifica a estrutura eletrônica de ZnO.

Tabela 5. Band-gap em cada amostra

Amostra	Egap (band-gap)
ZnO puro	3,12 eV
Mn0,1	2,78 eV
Mn0,2	2,88 eV
Mn0,3	2,91 eV
Mn0,4	2,90 eV
Mn0,5	2,62 eV

Fonte: Autor, 2026.

A amostra com 0,1 mol de Mn apresenta um nível energético dentro do gap de ZnO significativamente menor que a amostra pura (3,12 eV). Esse decréscimo pode ser atribuído à introdução de estados localizados dentro da banda proibida de ZnO, provocados pela substituição de íons Zn^{2+} por Mn^{2+} ou Mn^{3+} , conforme outros estudos (Ahmed, et al., 2017; Safeen, et al., 2022) que observaram a redução de E_g mediante a dopagem de Mn em ZnO.

As amostras com 0,2 mol a 0,4 mol de Mn apresentam níveis energéticos entre ~2,88 e ~2,91 eV, ligeiramente maiores que a de 0,1 mol (~2,78 eV) e menores que a pura (~3,12 eV). Em alguns trabalhos, foi observado que a dopagem de Mn-ZnO mostra tanto variação para baixo de E_g quanto, em concentrações maiores, um leve aumento ou estabilização da band-gap devido ao efeito Burstein-Moss ou saturação de defeitos (Ahmed, et al., 2023).

A amostra com 0,5 mol de Mn mostra um nível energético ainda menor (~2,62 eV). Esse valor sugere modificação estrutural e eletrônica: aumento de defeitos, possível segregação de Mn ou formação de fases secundárias que introduzem muitos estados intrínsecos na borda de valência ou próxima da borda de condução, promovendo transições com menor energia. Essa modificação tende a aumentar o espalhamento eletrônico, reduzir mobilidade de portadores e pode alterar a condutividade elétrica (σ) e o comportamento de resistividade com a temperatura.

Amostras com tamanho de partículas menores e distribuição mais estreita tendem a apresentar melhoria de compactação, o que pode aumentar E_g . Por outro lado, falhas e segregações favorecem diminuição de E_g pela criação de estados de defeito/dispersão ampliada (Gou, An, Yang, 2021). No seu conjunto de resultados, a amostra Mn 0,2 (com tamanho de partícula mais uniforme e menor média) pode ter menor quantidade de defeitos e, portanto, uma modulação mais moderada de E_g . Já a 0,1 mol (com acentuada aglomeração) e a 0,5 mol (com aglomeração e possíveis fases secundárias) mostram a queda mais acentuada de E_g .

A criação de níveis energéticos pode aumentar a concentração de portadores ou introduzir portadores intrínsecos, o que pode elevar a condutividade elétrica, mas também potencialmente reduzir o efeito Seebeck, devido à maior concentração de portadores.

Para sensores termorresistivos (por exemplo termistores NTC ou PTC), uma menor E_g pode gerar maior sensibilidade à temperatura pois os portadores excitados termicamente são mais numerosos. Portanto, amostras com E_g menor (como a 0,5

mol) podem mostrar resposta termorresistiva mais pronunciada.

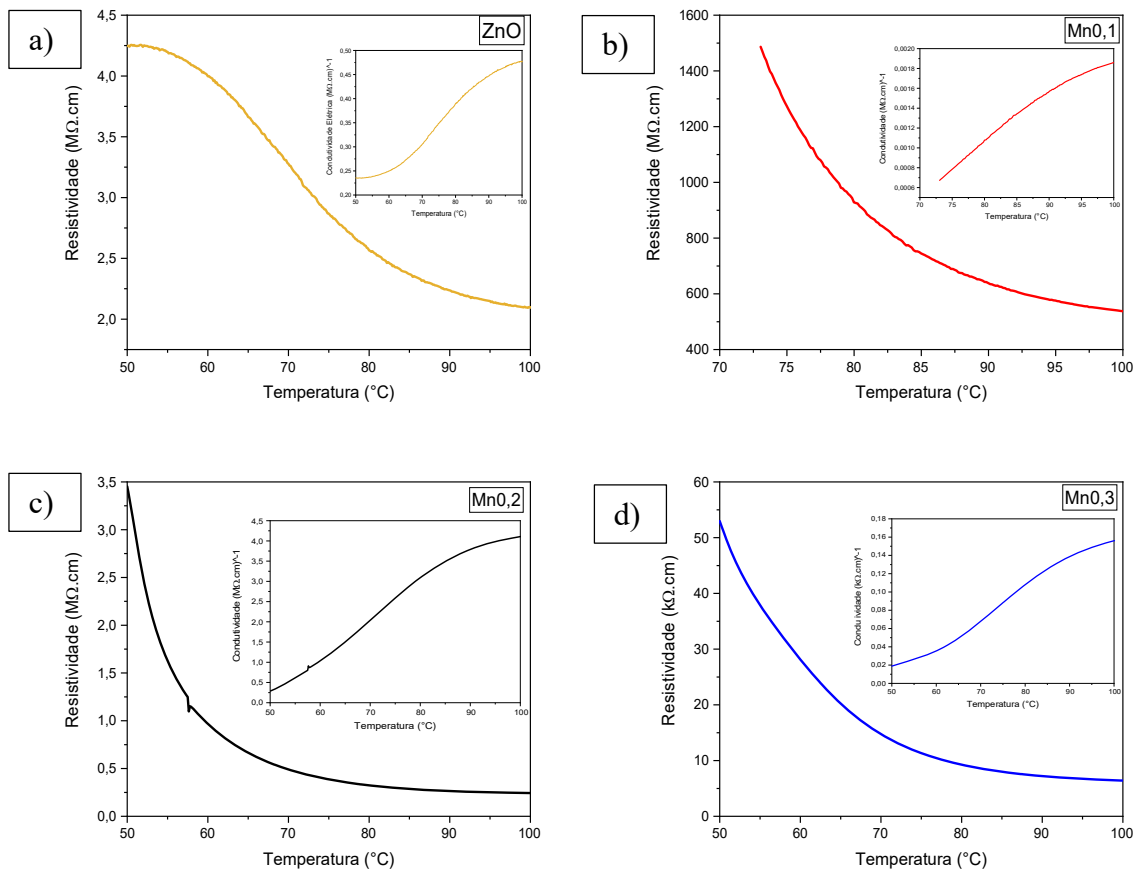
No que tange a esses resultados, percebe-se que a dopagem de Mn reduziu a band-gap de ZnO puro de $\sim 3,12\text{eV}$ para $\sim 2,62\text{eV}$ na concentração de 0,5 mol de Mn, onde podemos inferir que a queda deste valor está associada à introdução de dopante e alteração da microestrutura.

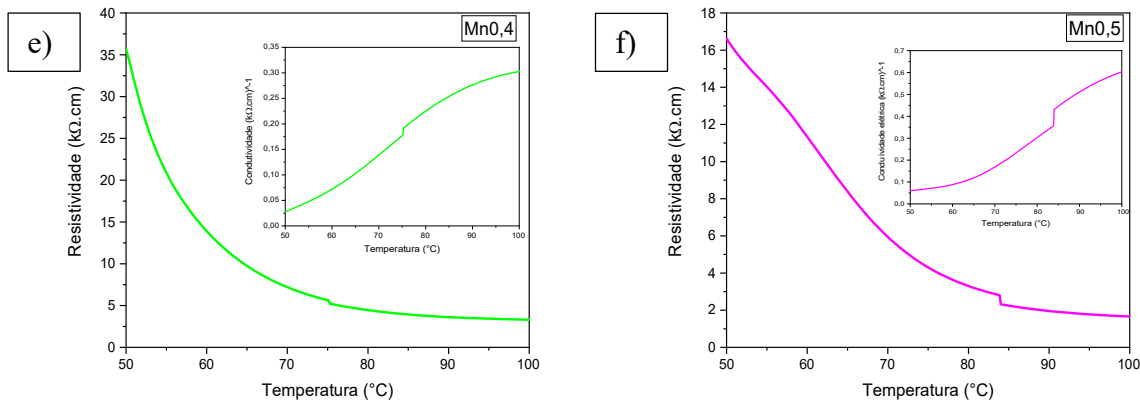
8.5 Ensaio de Termorresistência

8.5.1 Resistividade versus condutividade elétrica

A Figura 13 a seguir, apresenta nos gráficos principais o comportamento da resistividade elétrica (ρ) em função da temperatura para o ZnO puro e para as amostras sinterizadas (pastilhas) de ZnO dopadas com Mn em diferentes concentrações molares (0,1; 0,2; 0,3; 0,4 e 0,5 mol). Nos gráficos mais internos (secundários), mostra-se o comportamento inverso, ou seja, a condutividade elétrica ($\sigma = 1/\rho$), em cada caso. Esses mesmos gráficos foram inseridos em escala ampliada para melhor visualização no Apêndice A deste trabalho.

Figura 13: Gráficos de termorresistividade e condutividade elétrica das pastilhas sinterizadas (a) ZnO puro, (b) Mn0,1, (c) Mn0,2, (d) Mn0,3, (e) Mn0,4 e (f) Mn0,5.





Fonte: Autor, 2026.

Utilizando-se a mesma faixa de temperatura (50°C – 100°C), observa-se um comportamento típico de materiais semicondutores do tipo NTC (Negative Temperature Coefficient), e consequentemente, a resistividade elétrica diminui e a condutividade aumenta com a elevação da temperatura, em concordância com o relatado para cerâmicas à base de ZnO (FETEIRA, 2009; WIENDARTUN, 2016).

A Figura 13a mostra a variação da resistividade elétrica do ZnO puro em função da temperatura. A resistividade inicial situa-se em torno de 4,2 MΩ·cm a 50 °C (início do ensaio), apresentando um decréscimo exponencial em todo o ensaio, porém mais acentuado a partir de 60 °C, chegando até valores da ordem de 2–2,1 MΩ·cm a 100 °C. O ZnO puro exibe uma curva típica de material semicondutor de coeficiente negativo, com redução gradual da resistividade para a faixa de temperatura utilizada. Nessa faixa de temperatura analisada, a declividade negativa indica o aumento de portadores de carga (elétrons) na banda de condução conforme a elevação da temperatura. Isso representa um aumento da condutividade elétrica em detrimento da diminuição da resistividade, relacionado com a Equação 5 da Seção 3.3 (Gralik, Biava, 2019; Rezende, 2015).

Os perfis de distribuição de partículas (histogramas) mostrados na Figura 9 indicam distribuição estreita de tamanho. As micrografias (MEV) na Figura 10 sugerem grãos nanométricos com tendência à aglomeração. Tais características morfológicas resultam em múltiplos contornos de grão, que atuam como barreiras potenciais para o transporte elétrico, elevando a resistividade inicial, mas permitindo forte resposta térmica (Safeen, et al., 2022; Sayab, 2024).

A região de menor resistividade observada acima de 90 °C, sugere a aproximação de saturação do ensaio, não havendo mais queda acentuada da

resistividade, devido à redução do tempo de colisão em consequência do aumento da população de cargas na banda de condução, cuja situação também está correlacionada matematicamente com a Equação 5 da seção 3.3.

A Figura 13b ilustra o comportamento da resistividade para a composição contendo 0,1 mol de Mn. Nessa concentração o nível de resistividade alcançado nessa dopagem comparado foi bem maior comparado à concentração de ZnO puro, caso no qual o instrumento de medição (multímetro) só conseguiu registrar leituras a próximas de 70°C. Nota-se um aumento expressivo na resistividade em comparação ao ZnO puro, alcançando valores em torno de 1486MΩ·cm na região de menor temperatura (~70 °C), com decréscimo para cerca de 530MΩ·cm a 100 °C. Essa elevação pode indicar uma ação de impureza pelo elemento dopante Mn²⁺, que vai introduzir níveis localizados dentro da banda de energia proibida (band gap), como também, conforme aumenta a concentração do dopantes, ele pode servir como espalhador da função de onda da movimentação do elétron, prejudicando sua mobilidade. (Batista, 2020; Das, et al., 2019; Toufiq, et al., 2021).

Apesar disso, o formato da curva no gráfico mantém-se exponencialmente negativo, como na matriz semicondutora de ZnO. Em termos funcionais, esse regime é coerente com sensores termorresistivos tipo NTC (Negative Temperature Coefficient) (De Lima, et al., 2024; Dinh, et al., 2017; Lima, 2024).

Com 0,2 mol de Mn Figura 13c, a resistividade diminui consideravelmente de intensidade em comparação à amostra de 0,1 mol. A resistividade inicial está na ordem de 3,45MΩ·cm, caindo rapidamente com a temperatura até aproximadamente 0,24 MΩ·cm a 100 °C. Essa diminuição está relacionada com a formação de um nível de energia pela introdução de nível energético dentro da band gap sugerindo que o dopante alcança concentração suficiente para gerar caminhos preferenciais de condução e aumentar a densidade de elétrons livres por substituição parcial de Zn²⁺. O equilíbrio entre dopagem e desordem começa a favorecer a condução, conforme previsto para este regime (De Souza, 2021).

Para a amostra Mn 0,3 mol Figura 13d, a resistividade cai ainda mais se comparada às amostras dopadas com concentrações menores, continuando com característica exponencial decrescente. Essa dopagem mostrou valores inferiores a 55 kΩ·cm, no início do ensaio a 50°C, e a 7 kΩ·cm no final do ensaio a 100 °C. Portanto, é perceptível que a temperatura utilizada nos ensaios influencia diretamente na condutividade elétrica (Huo, et al., 2024).

Na amostra de 0,4 mol de Mn Figura 13e observa-se valores ligeiramente inferiores aos de 0,3 mol de Mn, com cerca de $\sim 35 \text{ k}\Omega\cdot\text{cm}$ iniciais e forte decréscimo ao longo da faixa de 50–100 °C, chegando a $\sim 3,5 \text{ k}\Omega\cdot\text{cm}$ no final do ensaio.

Autores indicam que, acima de um determinado limite de solubilidade, o Mn excedente tende a formar fases secundárias, ou a concentrar-se intensamente em contornos de grão (Batista, 2020; Osama, et al., 2024; Wahba, 2025). Essas fases, em geral, apresentam band gaps menores, reduzindo a energia de ativação global do transporte de carga. Como consequência, a resistividade efetiva da cerâmica diminui, como observado para as composições com 0,3 e 0,4 mol de Mn.

A concentração de 0,5 mol de Mn Figura 13f mostrou a curva a mais sutil das dopagens analisadas, com os menores valores de resistividade. Constatou-se valores próximos de $\sim 17 \text{ k}\Omega\cdot\text{cm}$ aos 50°C e $\sim 2 \text{ k}\Omega\cdot\text{cm}$ aos 100°C. A tendência geral dá continuidade ao padrão observado, com nova redução da resistividade e manutenção de um comportamento NTC bem definido.

Do ponto de vista microestrutural e de química de defeitos, esses resultados sugerem que, em 0,5 mol de Mn, o sistema se encontra além do limite de solubilidade do Mn no ZnO, com provável formação mais intensa de fases secundárias ricas em Mn e/ou segregação significativa do dopante em contornos de grão Sulaiman, et al., 2022).

8.5.2 Parâmetros β , α e E_a de termistor NTC

A Tabela 6 a seguir, resume os valores dos parâmetros β , α e das energias de ativação (E_a) calculados para as amostras analisadas nesse estudo considerando duas faixas de temperatura operacionais: 50–100 °C (faixa ampla de temperatura) e 75–100 °C (faixa estreita de temperatura).

Tabela 6. Valores β (Beta), α (Alfa) e E_a (Energia de Ativação) de cada concentração nas faixas de temperatura entre 50°C a 100°C, e 75°C a 100°C.

Amostra	$\beta_{(50/100)}$	$\alpha_{(50/100)}$	$E_a_{(50/100)}$ (eV)	$\beta_{(75/100)}$	$\alpha_{(75/100)}$	$E_a_{(75/100)}$ (eV)
ZnO puro	1706	-0,0101	0,14	1629	-0,0101	0,14
Mn0,1*	-	-	-	4334	-0,022	0,37
Mn0,2	6396	-0,0185	0,55	2317	-0,1444	0,19
Mn0,3	5095	-0,0175	0,43	2879	-0,017	0,24
Mn0,4	5741	-0,0181	0,49	1829	-0,011	0,15

Mn0,5	5565	-0,018	0,47	4927	-0,0245	0,42
-------	------	--------	------	------	---------	------

(*: Para a amostra de Mn0,1, a escala de resistência elétrica foi alta de forma que o multímetro só conseguiu realizar tal medição a partir dos 70°C, quando essa havia baixado um pouco.)

Fonte: Autor, 2026.

Esses parâmetros foram extraídos pela equação descrita na Seção 3.3. Para termistores NTC (Negative Temperature Coefficient), valores elevados de β indicam boa sensibilidade térmica, enquanto α negativo reflete a diminuição exponencial da resistividade com o aumento da temperatura, típica de semicondutores extrínsecos onde a excitação térmica de portadores domina o transporte (Das, et al., 2019; Ferreira Junior, 2007; Gralik, Biava, 2019).

Para o ZnO puro, os valores de β são moderados: 1706 K na faixa 50–100 °C e 1629 K na faixa 75–100 °C, correspondendo a energias de ativação de aproximadamente 0,14 eV em ambas as faixas. Esses resultados são consistentes com o comportamento de óxidos policristalinos não dopados, nos quais a condução é governada principalmente pela superação de barreiras de potencial nos contornos de grão, formadas por adsorção de oxigênio e defeitos intrínsecos como vacâncias de oxigênio (V_O), que atuam como doadores rasos (Janotti, Van de Walle, 20119). O coeficiente α , em torno de -0,0101 para ambas as faixas, indica uma sensibilidade térmica moderada, com uma variação percentual de resistividade de cerca de 1% por °C na temperatura média, o que posiciona o ZnO puro como um termistor NTC básico, adequado para aplicações de baixa precisão onde se requer estabilidade em faixas amplas de temperatura, mas sem alta resolução (Cao, et al., 2025). A leve redução de β na faixa de maior temperatura reflete uma transição para regimes de condução menos ativados, onde a mobilidade dos portadores aumenta devido à maior excitação térmica, reduzindo a dependência efetiva da barreira de contorno de grão – um fenômeno comum em termistores NTC cerâmicos simples, como relatado em estudos sobre óxidos de zinco sinterizados (Ahmed, et al., 2023; Baghdadi, et al., 2021; Dinh, et al., 2017).

A introdução de Mn na concentração de Mn0,1 resultou em um aumento de β para 4334 K na faixa 75–100 °C (faixa onde foi possível a leitura com o multímetro utilizado). Na amostra Mn0,2 o β sofreu um aumento substancial para 6396 K na faixa 50–100 °C ($E_a \approx 0,55$ eV), enquanto na faixa 75–100 °C o valor ficou em 2317 K ($E_a \approx 0,19$ eV). Essa elevação inicial de β quando comparado à amostra Mn0,1, provavelmente ocorreu devido a maior homogeneidade do material, conforme visto

na análise de MEV (Figura 10c). O α correspondente torna-se mais negativo ($-0,0185$ $^{\circ}\text{C}^{-1}$ em $50\text{--}100$ $^{\circ}\text{C}$ e $-0,0144$ $^{\circ}\text{C}^{-1}$ em $75\text{--}100$ $^{\circ}\text{C}$), indicando uma sensibilidade local aprimorada, o que melhora a resposta NTC para detecção fina de mudanças térmicas em faixas moderadas. Essa variação é típica de dopagens transitórias em óxidos semicondutores, onde concentrações baixas de Mn favorecem o “salto” de elétrons entre estados localizados, elevando a ativação efetiva sem comprometer excessivamente a condutividade inicial (Fabbiola, et al., 2016; Osama, et al., 2024). A redução de β na faixa superior sugere uma saturação do mecanismo ativado, com transição para ionização de níveis mais rasos, alinhando-se a observações em termistores NTC baseados em espinélio manganês-dopados (Kanwal, et al., 2023; Lage, et al., 2023; Lima, et al., 2024).

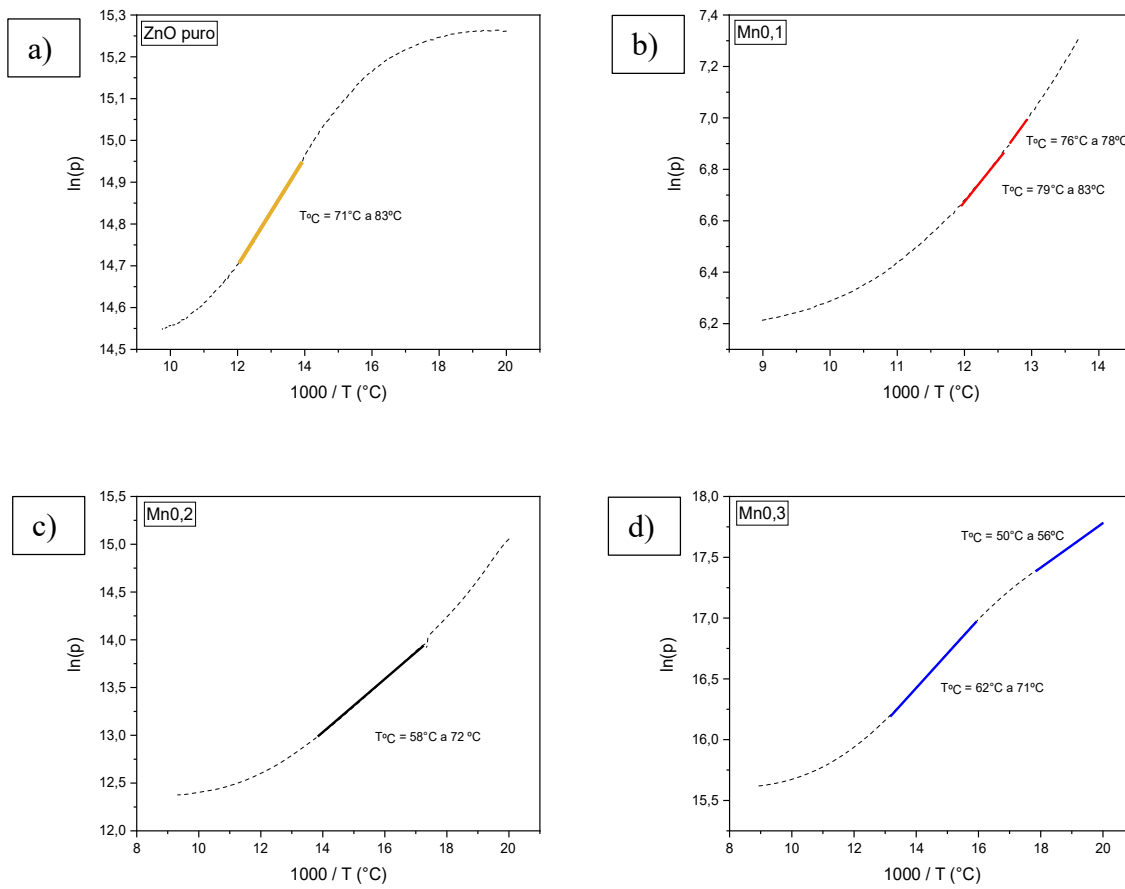
Para as demais concentrações, $\beta_{(50/100)}$ apresenta valores entre 5095K (Mn 0,3) e 5565K (Mn 0,5), com energias de ativação da ordem de 0,43 a 0,47 eV.

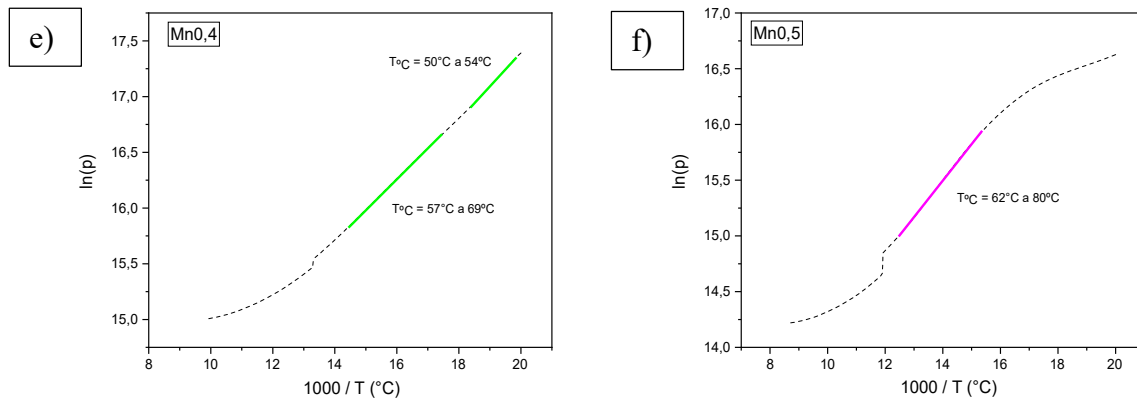
Todos esses aumentos de $\beta_{(50/100)}$ nas amostras dopadas com Mn quando comparadas à de ZnO pura, sugerem uma alteração estrutural e eletrônica significativa, resultante da inclusão de Mn em níveis capazes de modificar o regime de condução. Tais valores são típicos de cerâmicas NTC baseadas em óxidos complexos onde há forte interação entre dopantes transitórios e defeitos estruturais, resultando em regimes de condução dominados por barreiras potenciais elevadas ou por saltos termicamente ativados entre estados localizados. Tais valores de $\beta_{(50/100)}$ indicam que a dopagem com Mn torna o ZnO mais sensível à temperatura na faixa moderada, ampliando consideravelmente o comportamento NTC, o que pode ser desejável em aplicações de detecção térmica de maior precisão.

A integração entre os gráficos de $\ln(\rho)$ versus o recíproco da temperatura ($1000/T$, em $^{\circ}\text{C}^{-1}$) através da Figura 14 a seguir, e os valores quantitativos de β e α permite uma compreensão dos mecanismos de transporte de carga nas amostras de ZnO puro e dopadas com Mn, destacando como a composição modula o comportamento termorresistivo NTC (Dinh, et al., 2017; Lage, et al., 2023). Esses gráficos foram reinseridos em escala ampliada para melhor visualização no Apêndice A. As regiões lineares correspondem diretamente às faixas de temperatura de melhor característica NTC da amostra, onde foi obtido o melhor valor de β (em K), enquanto os valores de α (em $^{\circ}\text{C}^{-1}$) quantificam a sensibilidade local derivada dessa dependência exponencial, conforme o modelo Arrhenius adaptado para termistores (equações 6 e 7, listadas anteriormente). Essa relação é fundamental para materiais

cerâmicos semicondutores, nos quais variações na inclinação das curvas indicam transições entre regimes de condução por superação de barreiras intergranulares ou “saltos” de elétrons, fenômenos amplamente explorados em estudos sobre termistores funcionais, incluindo tópicos sobre materiais NTC e suas propriedades elétricas em contextos de detecção térmica (Ferreira Junior, 2007; Jadhav, et al., 2024).

Figura 14: Gráficos de $\ln(\rho)$ em função do inverso da temperatura ($1000/T$) das amostras (a) ZnO puro, (b) Mn0,1, (c) Mn0,2, (d) Mn0,3, (e) Mn0,4 e (f) Mn0,5.





Fonte: Autor, 2026.

A Tabela 7 resume os valores de β , α e E_a extraídos de cada gráfico.

Tabela 7. Resumo de β (Beta), α (Alfa) e E_a (Energia de Ativação) e a respectiva faixa de temperatura para os melhores valores obtidos nos gráficos de $\ln(p)$ em função do inverso da temperatura ($1000/T$).

Amostra	Faixa de temperatura	β	α	E_a
ZnO puro	71°C – 83°C	2858,04495	-0,02033	0,24628
Mn0,1	76°C – 83°C	6798,55298	-0,045427	0,58585
Mn0,2	58°C – 72°C	7729,97852	-0,043716	0,66611
Mn0,3	50°C – 56°C	7051,0552	-0,05469	0,60761
	62°C – 71°C	7366,24755	-0,048574	0,63477
Mn0,4	50°C – 54°C	11772,211	-0,08986	1,01445
	57°C – 69°C	7846,74707	-0,04712	0,67618
Mn0,5	62°C – 80°C	7389,60598	-0,03749	0,63678

Fonte: Autor, 2026

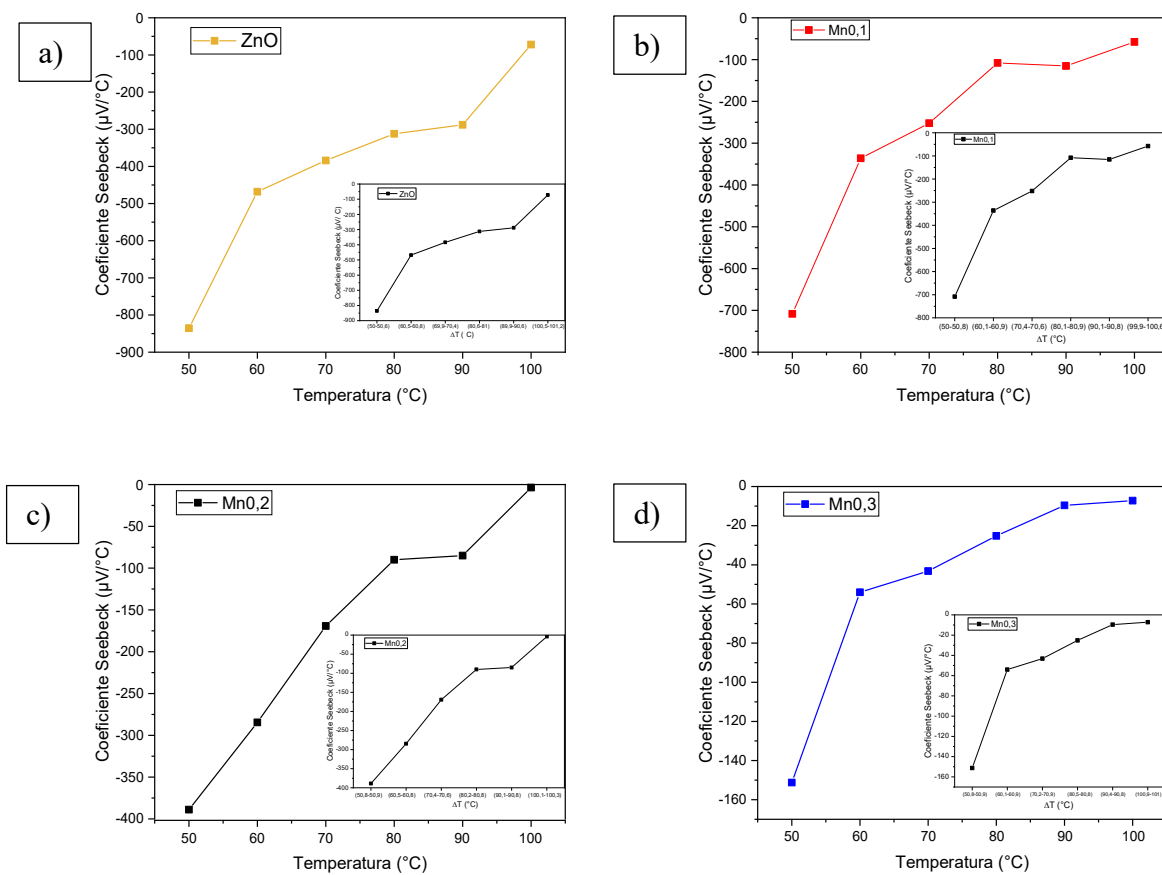
Através dos valores β , α e E_a resumidos na Tabela 7, seria possível determinar qual a melhor dopagem a ser aplicada para uma faixa de temperatura específica, dentro da zona de temperatura analisada nestes ensaios, que compreenderam entre 50° e 100°C.

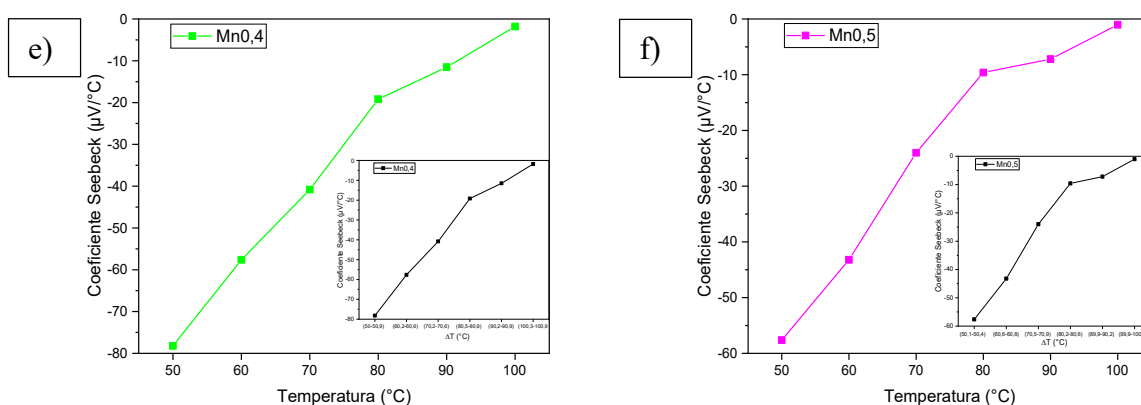
8.6 Ensaios de Termoeletricidade

As amostras também foram submetidas a ensaios de aquecimento utilizando-se da mesma faixa de temperatura (50°C – 100°C) que nos ensaios de termorresistividade, mas desta vez com o intuito de identificar a capacidade

termoelétrica desses materiais, ou seja, geração de tensão elétrica mediante variação de temperatura. Confirmou-se que as pastilhas possuem tal característica e, baseando-se nos valores obtidos de variação de tensão elétrica versus temperatura, aplicando por definição matemática ($S = \Delta V / \Delta T$) (Ur Rehman, 2023), foi possível montar gráficos de coeficiente de Seebeck, conforme Figura 15 a seguir. No gráfico mais interno (secundário) de cada concentração, é possível visualizar o intervalo de temperatura (ΔT) no eixo x, utilizado como referência para correlação com o eixo y que tem os valores calculados de coeficiente de Seebeck. A forma detalhada de obtenção desses dados e os gráficos em escala ampliada para melhor visualização, constam no Apêndice C.

Figura 15: Gráficos de coeficiente Seebeck das pastilhas (a) ZnO puro, (b) Mn0,1, (c) Mn0,2, (d) Mn0,3, (e) Mn0,4 e (f) Mn0,5.





Fonte: Autor, 2026.

Em todas as amostras, os gráficos de coeficientes de Seebeck tiveram uma resposta de redução dos valores à medida em que a temperatura do forno aumentava. Apesar de que nesse estudo só foi utilizada uma fonte de temperatura (forno), o efeito Seebeck ocorre devido ao gradiente de temperatura (ΔT) das próprias amostras, ou seja, a diferença de temperatura da superfície de cada pastilha para o seu interior. Por conta desse fenômeno, é justificável que mediante o avanço de cada ensaio e consequente elevação da temperatura do forno, esse gradiente de temperatura de cada amostra tende a zero, ou seja, a temperatura interna da amostra se aproxima da temperatura de sua superfície. Sendo assim, o efeito Seebeck também tende a zero.

Além disso, a Tabela 8 expõe os valores de coeficiente Seebeck por intervalos de temperatura, facilitando a comparação entre as amostras.

Tabela 8. Valores de coeficiente Seebeck ($\mu V/^{\circ}C$) para cada concentração, nas faixas de temperatura de 50 °C, 60 °C, 70 °C, 80 °C, 90 °C e 100 °C

Coeficiente Seebeck ($\mu V/^{\circ}C$)	Temperatura ($^{\circ}C$)					
	50	60	70	80	90	100
ZnO puro	-835,53	-468,18	-384,15	-312,12	-288,11	-72,02
Mn0,1	-708,28	-336,13	-252,10	-108,04	-115,24	-57,62
Mn0,2	-388,95	-284,51	-169,21	-90,03	-84,99	-3,60
Mn0,3	-151,26	-54,02	-43,21	-25,21	-9,60	-7,20
Mn0,4	-78,20	-57,623	-40,81	-19,20	-11,52	-1,80
Mn0,5	-57,62	-43,21	-24	-9,60	-7,20	-1,02

Fonte: Autor, 2026

Os sinais dos valores Seebeck são negativos na faixa de temperatura avaliada, indicando condução majoritariamente do tipo n, com os elétrons como portadores majoritários. Esse comportamento é coerente com o relatado para cerâmicas de ZnO policristalino, deslocando o nível de Fermi em direção à banda de condução e promovendo a condução eletrônica em regime extrínseco do tipo n (Askeland, 2010; Rezende, 2015).

Para a amostra de ZnO puro Figura 15a, observa-se que o Coeficiente Seebeck inicia em torno de $-835\mu\text{V}/^\circ\text{C}$ na temperatura de 50°C , diminuindo gradualmente até valores próximos de $-72\mu\text{V}/^\circ\text{C}$ em 100°C .

Quando se introduz Mn na rede do ZnO na concentração de 0,1 mol Figura 15b, verifica-se que o coeficiente Seebeck permanece negativo em toda a faixa de temperatura, porém apresenta, na menor temperatura analisada, um valor menor, em torno de $-708\mu\text{V}/^\circ\text{C}$. Com o aumento da temperatura até cerca de 100°C , S diminui, convergindo para valores próximos de $-57\mu\text{V}/^\circ\text{C}$, similares aos observados para o ZnO puro. Trabalhos recentes sobre ZnO dopado com metais de transição indicam que íons como Mn^{2+} e Mn^{3+} podem introduzir estados localizados próximos à banda de condução e atuar na compensação de defeitos intrínsecos, resultando em aumento do coeficiente de Seebeck em condições de baixa temperatura, mas com convergência para valores mais baixos à medida em que as temperaturas superficiais e interna do material tendem a se equalizar (Ma, et al., 2008; Sadia, et al., 2016; Ur Rehman, et al., 2022).

A amostra contendo 0,2 mol de Mn Figura 15), apresenta mudança qualitativa do comportamento de S. Na temperatura inicial, o coeficiente Seebeck é da ordem de $-388\mu\text{V}/^\circ\text{C}$, sensivelmente menor do que nas composições de ZnO puro e Mn 0,1. Com o aumento da temperatura, S diminui, alcançando valores muito próximos de zero em aproximadamente 100°C . Essa redução do valor absoluto de S com o aumento da concentração de Mn indica um acréscimo significativo na densidade de portadores eletrônicos (Chen, et al., 2022; Prasad, Bhame, 2020; Sharma, et al., 2022). Resultados semelhantes são reportados para ZnO dopado com outros metais de transição, como Co, Ni e Fe, nos quais aumentos sucessivos na concentração de dopante produzem forte queda em S, acompanhada de aumento substancial da condutividade elétrica, sugerindo que o principal efeito da dopagem é elevar a concentração de elétrons na banda de condução (Lage, et al., 2023; Ul Ain, et al., 2024; Waseem, et al., 2022).

O efeito da dopagem torna-se ainda mais notável na amostra com 0,3 mol de Mn Figura 15d. O coeficiente Seebeck inicia em torno de $-151\mu\text{V}/^\circ\text{C}$ em 50°C e se aproxima de $-7\mu\text{V}/^\circ\text{C}$ ao final do ensaio a 100°C . A curva apresenta variação suave, se comparada às demais, lembrando um gráfico exponencial, o que pode indicar uma dopagem com menor influência severa da temperatura aplicada. Esse padrão é compatível com o relatado para sistemas de ZnO fortemente dopados com metais de transição ou com elementos doadores como Al e Ga, em que a elevação da densidade de portadores reduz drasticamente S, embora favoreça a condutividade elétrica (Batista, 2020; Lage, et al., 2023).

Nas composições com 0,4 e 0,5 mol de Mn Figuras 15e e 15f, os comportamentos são característicos de um material ainda mais rico em portadores. O coeficiente Seebeck apresenta valores de aproximadamente $-78\mu\text{V}/^\circ\text{C}$ e $-57\mu\text{V}/^\circ\text{C}$, respectivamente, na menor temperatura avaliada e decresce de forma praticamente linear até cerca de $-1\mu\text{V}/^\circ\text{C}$ em 100°C . Esse cenário pode estar associado não apenas à solubilidade do Mn na rede do ZnO, como também a eventuais fases secundárias mais condutoras, que atuam como caminhos preferenciais para a condução elétrica, reduzindo a diferença de potencial gerada sob gradiente térmico (Baghdadi, et al., 2021; Che, et al., 2022; Sulaiman, et al., 2022). O comportamento termoelétrico observado é consistente com um cenário de forte dopagem e significativa alteração microestrutural.

Os resultados termoelétricos desta pesquisa foram diferentes de literaturas avaliadas, nas quais o valor de coeficiente de Seebeck tinha um comportamento inverso, aumentando com a elevação da temperatura. Entretanto, a metodologia utilizada foi diferente como forma de comparação, situação ainda mais perceptível pela síntese, onde para esse estudo foi a reação de combustão.

9 CONCLUSÃO

Neste trabalho foi avaliada a influência da dopagem da matriz semicondutora de ZnO em proporções de Mn (0,1; 0,2; 0,3; 0,4 e 0,5 mol respectivamente). As propriedades inicialmente analisadas foram as estruturais, morfológicas, óticas para subsidiar entendimentos sobre o foco do trabalho, que foram as caracterizações termorresistivas e termoeletricas.

A análise conjunta dos resultados estruturais, morfológicos e microestruturais mostra que a dopagem progressiva do ZnO com íons Mn^{2+} exerce influência na organização do sistema. As imagens de MEV revelaram que, a partir de determinadas concentrações de Mn, há uma evolução clara de um regime de grãos relativamente homogêneos para um cenário em que se observam coalescência, formação de aglomerados micrométricos e aumento da porosidade. Os histogramas de distribuição de tamanho reforçaram essa tendência, apontando o surgimento de comportamentos bimodais e a coexistência de partículas finas e agregados maiores conforme o teor de dopante aumenta. Este conjunto de evidências indica que o Mn atua como agente modificador de superfície e da cinética de crescimento, induzindo distorções morfológicas e variações na densidade de interfaces grão-grão, o que tem impacto direto nas propriedades elétricas e térmicas do material.

Do ponto de vista estrutural, as análises de difração de raios X confirmaram o aparecimento de picos adicionais, evidenciando a formação de fases secundárias, como óxidos de manganês, sugerindo que o limite de solubilidade do Mn na matriz foi ultrapassado. Na análise de UV-Vis, a diminuição de E_g com o aumento do teor de Mn, pode ser associada à introdução de níveis energéticos intermediários na banda proibida, o que comprova que a dopagem é eficaz em modificar a estrutura eletrônica do ZnO.

As investigações termoeletricas mostraram que há geração de tensão elétrica. As amostras de ZnO puro e Mn 0,1 mol, apresentaram valores mais elevados de S , sobretudo nas temperaturas iniciais dos ensaios, as quais podem ser potencialmente mais interessantes para aplicações em que o objetivo principal seja a obtenção de elevada tensão termoeletrica a partir de um gradiente de temperatura moderado. Por outro lado, composições com 0,2 mol ou mais de Mn, embora apresentem menor S , tendem a oferecer condutividade elétrica maior. Observou-se que a inserção de Mn promove redução gradual do coeficiente Seebeck em módulo, mas apesar dessa queda em S , a elevação da condutividade elétrica abre espaço para otimizações

futuras da figura de mérito termoelétrica (ZT), especialmente se combinada a estratégias de redução da condutividade térmica por engenharia de microestrutura.

As composições com dopagem intermediária se destacam por manterem um compromisso razoável entre um Seebeck ainda significativo e uma condutividade elétrica aumentada, sugerindo que há uma janela de concentração de Mn na qual o material permanece competitivo para aplicações termoelétricas de baixa temperatura.

Já na análise termorresistiva, todas as amostras apresentaram comportamento típico de termistores NTC, com resistividade decrescendo exponencialmente com o aumento da temperatura. Os valores de β e da energia de ativação, obtidos a partir das curvas $\ln(\rho)$ em função de $1/T$, demonstraram que a introdução de Mn intensifica a sensibilidade térmica em relação ao ZnO puro, especialmente para teores intermediários de dopante. Em determinadas faixas de temperatura, a elevação de β foi bastante expressiva, revelando que o ajuste fino da concentração de Mn permite “sintonizar” o intervalo de operação no qual o sensor apresenta resposta mais acentuada. Contudo, observou-se que valores de β muito elevados tendem a estar restritos a intervalos de temperatura relativamente estreitos, o que indica a necessidade de selecionar cuidadosamente a composição em função da aplicação-alvo, seja em sensores de alta precisão em faixas estreitas de operação, seja em dispositivos que demandam resposta mais ampla e estável em um intervalo de temperatura maior.

Em síntese, o conjunto de resultados obtidos nesta investigação confirma que a dopagem de ZnO com Mn é uma estratégia eficaz para modular, de forma integrada, as propriedades estruturais, morfológicas, termoelétricas e termorresistivas da matriz semicondutora.

Concentrações baixas a intermediárias de manganês, como a de 0,2 mol, mostraram-se particularmente promissoras por equilibrar a preservação da fase wurtzita, a manutenção de uma morfologia ainda relativamente controlada e a obtenção de melhorias substanciais em parâmetros como sensibilidade térmica, energia de ativação e condutividade elétrica. Já concentrações mais elevadas de Mn, embora ampliem ainda mais a condutividade, tendem a favorecer a formação de microestruturas mais irregulares, com impacto potencialmente negativo na estabilidade e reprodutibilidade do desempenho em dispositivos. Esses achados não apenas validam a rota de síntese por combustão como método eficiente para obtenção de ZnO:Mn com propriedades ajustáveis, como também delimitam uma faixa de

dopagem mais adequada ao desenvolvimento de termistores NTC de alta sensibilidade e de componentes termoeletricos de baixa temperatura, indicando caminhos claros para a otimização e exploração tecnológica futura desse sistema.

A escolha da composição, portanto, deverá levar em conta o equilíbrio entre geração de tensão (termoeletricidade), resistividade elétrica versus condutividade elétrica e requisitos específicos da aplicação alvo.

10 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Como continuidade deste trabalho, sugerem-se desdobramentos voltados à otimização do desempenho termoelétrico (ZT), onde uma etapa essencial é a determinação da condutividade térmica (k) em função da temperatura, permitindo calcular o fator de potência ($PF = S^2\sigma$) e a figura de mérito $ZT = S^2\sigma T/k$ para cada composição.

No eixo dos termistores NTC, trabalhos futuros podem investigar os materiais em faixas de temperatura diferentes, seja em torno da temperatura ambiente, seja em temperaturas mais elevadas.

Paralelamente, pode-se investigar o efeito da microestrutura e, conseqüentemente sobre a termoeletricidade e termorresistividade, alterando condições de sinterização (temperatura, tempo e taxa de aquecimento) e etapas de processamento do pó (desaglomeração e compactação).

Em conjunto, essas linhas de pesquisa permitem consolidar o sistema ZnO:Mn como plataforma tanto para dispositivos termoelétricos quanto para termistores NTC.

11 REFERÊNCIAS

ABREU, Josias Pimentel de Abreu. Síntese pelo método da combustão e caracterização estrutural por difração de raios x de óxidos de ferro (Fe_2O_3) e alumínio (Al_2O_3). 2021.

ABUTALIB, Maymona M.; RAJEH, A. Structural, thermal, optical and conductivity studies of Co/ZnO nanoparticles doped CMC polymer for solid state battery applications. *Polymer Testing*, v. 91, p. 106803, 2020.

AHMED, G. et al. Optical, structural, electrical and photocatalytic properties of aluminum doped zinc oxide nanostructures. *Optical Materials*, v. 140, p. 113880, 2023.

AHMED, S. A. Structural, optical, and magnetic properties of Mn-doped ZnO samples. *Results in physics*, v. 7, p. 604-610, 2017.

ALHARTHAH, Mohammad et al. Synthesis and characterisation of ZnO nanoparticles and its influence on the engineering properties of lightweight foamed concrete. *Archives of Civil and Mechanical Engineering*, v. 25, n. 2, p. 79, 2025.

AMORÓS, J. L. et al. Effect of particle size distribution on the evolution of porous, microstructural, and dimensional characteristics during sinter-crystallisation of a glass-ceramic glaze. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 572, p. 121093, 2021.

ANUJENCY, M. et al. Dopant-Induced Structural Modulation and Enhanced Photosensing Response in Mn-Doped ZnO Nanoparticles Prepared by Co-Precipitation. *Materials Chemistry and Physics*, p. 132113, 2026.

ASKELAND, D. The Science and Engineering of Materials. Sixth Edition. Cengage Learning, 2010.

BAGHDADI, Neazar et al. The effect of morphological modification on the thermoelectric properties of ZnO nanomaterials. *Ceramics International*, v. 47, n. 5, p. 6169-6178, 2021.

BANDEIRA, Marina et al. Green synthesis of zinc oxide nanoparticles: A review of the synthesis methodology and mechanism of formation. *Sustainable chemistry and pharmacy*, v. 15, p. 100223, 2020.

BASIT, M. et al. Recent innovations in low dimensional ZnO nanostructures/nanocomposites for photocatalytic degradation. *Materials Innovafions*, v. 2, n. 9, p. 225-254, 2022.

BATISTA, Elisson Andrade et al. Sínteses, caracterizações e estudo de propriedades físicas de nanocristais de ZnO dopados com íons metais de transição. 2020.

BITTELLI, Marco et al. Experimental evidence of laser diffraction accuracy for particle size analysis. *Geoderma*, v. 409, p. 115627, 2022.

CALLISTER, William D.; RETHWISCH, David G. *Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução*. 9º ed. Editora LTC, 2018.

CAO, Shiyu et al. Fabrication and properties of fast response NTC chip thermistors: Based on Mn-Co-Fe-Mg-MO (M= Zn, Cr) high entropy ceramics. *Materials Science in Semiconductor Processing*, v. 189, p. 109278, 2025.

CHANDEKAR, Kamlesh V. et al. Facile synthesis of Mn-doped ZnO nanoparticles by flash combustion route and their characterizations for optoelectronic applications. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, v. 33, n. 7, p. 3849-3869, 2022.

CHATTOPADHYAY, Soubhik et al. Synthesis and characterization of single-phase Mn-doped ZnO. *Physica B: Condensed Matter*, v. 404, n. 8-11, p. 1509-1514, 2009.

CHEN, Shuang et al. Effects of particle size distribution and sintering temperature on properties of alumina mold material prepared by stereolithography. *Ceramics International*, v. 48, n. 5, p. 6069-6077, 2022.

CHEN, Wei-Hsin et al. A comprehensive review of thermoelectric generation optimization by statistical approach: Taguchi method, analysis of variance (ANOVA), and response surface methodology (RSM). *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 169, p. 112917, 2022.

CHITRA, M. et al. Band gap engineering in ZnO based nanocomposites. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, v. 119, p. 113969, 2020.

DA SILVA, Renato F. A Difração de Raios X: uma técnica de investigação da estrutura cristalina de materiais. *Revista Processos Químicos*, v. 14, n. 27, p. 73-82, 2020.

DADO, Boaz; GELBSTEIN, Yaniv; DARIEL, Moshe P. Nucleation of nanosize particles following the spinodal decomposition in the pseudo-ternary Ge0. 6Sn0. 1Pb0. 3Te compound. *Scripta Materialia*, v. 62, n. 2, p. 89-92, 2010.

DANTAS, Joelda; FIGUEIREDO DE MELO COSTA, Ana Cristina. Nanomateriais Cerâmicos por Reação de Combustão. 1º ed. Editora Poisson, 2021

DAS, Bikram Keshari et al. Investigation of structural, morphological and NTCR behaviour of Cu-doped ZnO nanoceramics synthesized by high energy ball milling. Materials Chemistry and Physics, v. 221, p. 419-429, 2019.

DE ALCÂNTARA PEREIRA, Kalvin Lucas; RIBEIRO, Luciano. Análise de conformeros estáveis do C36 e efeitos da dopagem substitucional para aplicações em sensores. Anais do Encontro de Ensino, Pesquisa e Extensão do Campus Central (EEPEX), v. 3, 2025.

DE LIMA, Nelson Batista; PADILHA, Angelo Fernando. Difração de raios X: uma introdução para iniciantes, 2022.

DE LIMA, Wictor Magnus Patrício Araújo et al. Production of manganese-doped ZnO-based NTC thermistor via combustion reaction. MRS Communications, v. 14, n. 3, p. 350-355, 2024.

DE MIRANDA, Mariane Gonçalves et al. Análise comparativa entre métodos de quantificação de fases em aços utilizando DRX, 2018.

DE SOUZA, Isabella Silva. Síntese e Caracterização do Sistema ZnO: Mn: Zr Funcionalização via dopagem.

DINH, Toan et al. Thermoresistive effect for advanced thermal sensors: Fundamentals, design considerations, and applications. Journal of Microelectromechanical Systems, v. 26, n. 5, p. 966-986, 2017.

EGERTON, R. F. Radiation damage to organic and inorganic specimens in the TEM. Micron, v. 119, p. 72-87, 2019.

FABBIYOLA, S. et al. Structural, microstructural, optical and magnetic properties of Mn-doped ZnO nanostructures. Journal of Molecular Structure, v. 1109, p. 89-96, 2016.

FERREIRA JUNIOR, Jose Mario. Síntese e caracterização elétrica de materiais com comportamento termistor à base de óxidos de manganês, de níquel e de cobalto. 2007. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo.

FETEIRA, Antonio. Negative temperature coefficient resistance (NTCR) ceramic thermistors: an industrial perspective. Journal of the American Ceramic Society, v. 92, n. 5, p. 967-983, 2009.

GE, Bangzhi et al. Oxide semiconductors for thermoelectric: the challenges and future. Journal of the American Ceramic Society, v. 107, n. 3, p. 1985-1995, 2024.

GOLDSTEIN, Joseph I. et al. Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis. Springer, 2017.

GOU, Dazhao; AN, Xizhong; YANG, Runyu. DEM investigation of the effect of particle breakage on compact properties. In: EPJ Web of Conferences. EDP Sciences, 2021. p. 07004.

GRALIK, Guilherme; BIAVA, Giovany. Caracterização de termistores automotivos do tipo NTC. *Matéria* (Rio de Janeiro), v. 24, n. 4, p. e12502, 2019.

GÜELL, Frank et al. ZnO-based nanomaterials approach for photocatalytic and sensing applications: recent progress and trends. *Materials Advances*, v. 4, n. 17, p. 3685-3707, 2023.

HAHN, Yoon-Bong. Zinc oxide nanostructures and their applications. *Korean Journal of Chemical Engineering*, v. 28, n. 9, p. 1797-1813, 2011.

HALVORSEN, Johanne Østereng et al. Application of X-ray diffraction with Rietveld refinement to quantify mineral composition including crystalline silica in respirable dust. *Journal of Occupational and Environmental Hygiene*, v. 22, n. 4, p. 248-258, 2025.

HINTERLEITNER, B. et al. Thermoelectric performance of a metastable thin-film Heusler alloy. *Nature*, v. 576, n. 7785, p. 85-90, 2019.

HUO, Peng et al. High-entropy (Co_{0.2}Mn_{0.2}Fe_{0.2}Zn_{0.2}Al_{0.2})₃O₄ thick-film NTC thermistor with high aging stability and wide temperature measurement range. *Ceramics International*, v. 50, n. 4, p. 6567-6579, 2024.

IKRAM, S. et al. Growth of ZnSnO nano structures for thermopower applications by thermal evaporation with and without oxygen precursor. *Ceramics International*, v. 47, n. 10, p. 13934-13938, 2021.

ISLAM, Syed F. et al. Evaluation of different particle size distribution and morphology characterization techniques. *Additive Manufacturing Letters*, v. 3, p. 100077, 2022.

JADHAV, Sandhya Anil et al. Optical and ammonia sensing properties of Mn doped ZnO nanostructured films for gas sensors application. *Emergent Materials*, v. 7, n. 6, p. 2907-2920, 2024.

JAIN, S. R.; ADIGA, K. C.; VERNEKER, VR Pai. A new approach to thermochemical calculations of condensed fuel-oxidizer mixtures. *Combustion and flame*, v. 40, p. 71-79, 1981.

JANOTTI, Anderson; VAN DE WALLE, Chris G. Fundamentals of zinc oxide as a semiconductor. *Reports on progress in physics*, v. 72, n. 12, p. 126501, 2009.

JUBU, Peverga R. et al. Considerations about the determination of optical bandgap from diffuse reflectance spectroscopy using the Tauc plot. *Journal of Optics*, v. 53, n. 5, p. 5054-5064, 2024.

KANWAL, Sidra et al. Room-temperature ferromagnetism in Mn-doped ZnO nanoparticles synthesized by the sol-gel method. *ACS omega*, v. 8, n. 31, p. 28749-28757, 2023.

KRISHNA, Kurugundla Gopi et al. Zinc oxide based gas sensors and their derivatives: a critical review. *Journal of Materials Chemistry C*, v. 11, n. 12, p. 3906-3925, 2023.

LAGE, Viviane MA et al. On the vibrational properties of transition metal doped ZnO: Surface, defect, and bandgap engineering. *Acta Materialia*, v. 259, p. 119258, 2023.

LENG, Yang. Materials characterization: introduction to microscopic and spectroscopic methods. John Wiley & Sons, 2013.

LI, Lihui; MAO, Lixuan; YANG, Jian. A review of principles, analytical methods, and applications of SEM-EDS in cementitious materials characterization. *Advanced Materials Technologies*, v. 10, n. 7, p. 2401175, 2025.

LIMA, Wictor Magnus Patrício Araújo de et al. Avaliação das características estruturais, morfológicas, magnéticas, termoresistivas e termoelétricas do microcompósito (NixZn1-xO) 1-y (Ni50Mn37Sn10Cu3) y. 2024.

MA, Yi et al. Enhanced thermoelectric figure-of-merit in p-type nanostructured bismuth antimony tellurium alloys made from elemental chunks. *Nano letters*, v. 8, n. 8, p. 2580-2584, 2008.

MAIA, M. M. et al. On manipulating the thermoelectric potential of p-type ZnO by nanostructuring. *Materials Today Energy*, v. 21, p. 100752, 2021.

MARTIN, Joshua; TRITT, Terry; UHER, Ctirad. High temperature Seebeck coefficient metrology. *Journal of Applied Physics*, v. 108, n. 12, 2010.

MAYANDI, J. et al. Al-doped ZnO prepared by co-precipitation method and its thermoelectric characteristics. *Materials Letters*, v. 288, p. 129352, 2021.

MEROZ, Omer; GELBSTEIN, Yaniv. Thermoelectric Bi₂Te_{3-x}Se_x alloys for efficient thermal to electrical energy conversion. *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 20, n. 6, p. 4092-4099, 2018.

MUKASYAN, Alexander S.; ROGACHEV, Alexander S.; ARUNA, Singanahally ThippaReddy. Combustion synthesis in nanostructured reactive systems. *Advanced Powder Technology*, v. 26, n. 3, p. 954-976, 2015.

NEAMEN, Donald A. *Semiconductor Physics and Devices: Basic Principles*. 4 ed. McGraw-Hill, 2011.

OSAMA, Rasool Akhtar Alias et al. Tailoring structural and optical properties of ZnO system through elemental Mn Doping through First-principles calculations. *Heliyon*, v. 10, n. 13, 2024.

ÖZGÜR, Ümit et al. A comprehensive review of ZnO materials and devices. *Journal of applied physics*, v. 98, n. 4, 2005.

PATEL, N. A.; PATEL, I. B.; BHARAT, V. L. Structural, thermal and chemical studies of Mn doped ZnO nanoparticles synthesized by Co-precipitation method. *Materials Today: Proceedings*, v. 46, p. 2277-2280, 2021.

PAZHANIVELU, V. et al. Room temperature ferromagnetism in Mn doped ZnO: Co nanoparticles by co-precipitation method. *Physica B: Condensed Matter*, v. 481, p. 91-96, 2016.

PEARTON, S. J. et al. Recent progress in processing and properties of ZnO. *Superlattices and Microstructures*, v. 34, n. 1-2, p. 3-32, 2003.

PENG, Mingfa; WEN, Zhen; SUN, Xuhui. Recent Progress of Flexible Photodetectors Based on Low-Dimensional II–VI Semiconductors and Their Application in Wearable Electronics. *Advanced Functional Materials*, v. 33, n. 11, p. 2211548, 2023.

PHAM, Anh Tuan Thanh et al. Multi-scale defects in ZnO thermoelectric ceramic materials co-doped with In and Ga. *Ceramics International*, v. 46, n. 8, p. 10748-10758, 2020.

PHAM, Anh Tuan Thanh et al. Oxygen vacancy-activated thermoelectric properties of ZnO ceramics. *Ceramics International*, v. 50, n. 2, p. 3511-3518, 2024.

PRASAD, Rishi; BHAME, Shekhar D. Review on texturization effects in thermoelectric oxides. *Materials for Renewable and Sustainable Energy*, v. 9, n. 1, p. 3, 2020.

RAHA, Sauvik; AHMARUZZAMAN, Md. ZnO nanostructured materials and their potential applications: progress, challenges and perspectives. *Nanoscale advances*, v. 4, n. 8, p. 1868-1925, 2022.

REZENDE, Sérgio M. *Materiais e dispositivos eletrônicos*. 2 ed. Editora Livraria da Física, 2004.

REZENDE, Sérgio M. *Materiais e dispositivos eletrônicos*. 2 ed. Editora Livraria da Física, 2015.

SADIA, Bushra et al. Deriving mechanical properties from CT scan for surgical simulation. In: 2013 IEEE International Conference of IEEE Region 10 (TENCON 2013). IEEE, 2013. p. 1-4.

SADIA, Yatir et al. Criteria for extending the operation periods of thermoelectric converters based on IV-VI compounds. *Journal of Solid State Chemistry*, v. 241, p. 79-85, 2016.

SADIA, Yatir et al. Submicron features in higher manganese silicide. *Journal of Nanomaterials*, v. 2013, n. 1, p. 701268, 2013.

SAFEEN, Akif et al. The effect of Mn and Co dual-doping on the structural, optical, dielectric and magnetic properties of ZnO nanostructures. *RSC advances*, v. 12, n. 19, p. 11923-11932, 2022.

SAHU, Bibhuti B.; MOHARANA, Srikanta; SAGADEVAN, Suresh. Doped metal oxides: Emerging trends, future prospects, and challenges. *Doping of Metal Oxides*, p. 621-657, 2026.

SANI, Garba D. et al. A review on industrial applications of zinc oxide nanoparticles. *International Journal of Advances in Engineering and Management*, v. 5, p. 1031-1041, 2023.

SAYAB, A. *Semiconductor Nanoparticles: Synthesis, Characterization, and Theoretical Analysis of Electronic and Structural Properties*. 2024. Tese de Doutorado. Master Thesis]. University of Kerbala.

SHARMA, Dharendra Kumar et al. A review on ZnO: Fundamental properties and

applications. *Materials Today: Proceedings*, v. 49, p. 3028-3035, 2022.

SILVA, J. M. P. et al. Recent progress and approaches on the synthesis of Mn-doped zinc oxide nanoparticles: a theoretical and experimental investigation on the photocatalytic performance. *New Journal of Chemistry*, v. 44, n. 21, p. 8805-8812, 2020.

SMITH, William F.; HASHEMI, Javad. *Fundamentos de engenharia e ciência dos materiais*. Amgh Editora, 2013.

SRINATHA, N. K. J. R. et al. Combustion synthesis of Al-doped ZnO nanoparticles using a new fuel and the study of its structural, micro-structural and optical properties. *Applied Nanoscience*, v. 11, n. 4, p. 1197-1209, 2021.

STROSKI, Pedro Ney. Disponível em: electricalibrary.com/2017/08/14/ntc-e-ptc/. Acesso em 03 fev. 2026

SUGANTHI, K. et al. Manganese (Mn^{2+}) doped hexagonal prismatic zinc oxide (ZnO) nanostructures for chemiresistive NO₂ sensor. *Sensors and Actuators B: Chemical*, v. 380, p. 133293, 2023.

SULAIMAN, S. et al. Review on grain size effects on thermal conductivity in ZnO thermoelectric materials. *RSC advances*, v. 12, n. 9, p. 5428-5438, 2022.

TILLEY Richard J.D. *Cristalografia: cristais e estruturas cristalinas [Livro]*. - [s.l.] : Oficina de Textos, 2014. - 1.

TOUFIQ, Arbab Mohammad et al. The influence of Mn doping on the structural and optical properties of ZnO nanostructures. *Physica B: Condensed Matter*, v. 604, p. 412731, 2021.

UL AIN, Qurat; SHAFIQ, Muhammad. The Effect Of Doping With Transition Metal Ions On Physical Properties Of Zinc Oxide (ZnO). *International Journal of Physics and Materials Sciences*, v. 1, n. 01, 2024.

UR REHMAN, Ubaid et al. Effect of Ni and Mn dopant on thermoelectric power generation performance of ZnO nanostructures synthesized via hydrothermal method. *Materials Chemistry and Physics*, v. 304, p. 127907, 2023.

UR REHMAN, Ubaid et al. Improving the thermoelectric properties of zinc tin oxide thin films by varying post growth annealing duration. *Ceramics International*, v. 47, n. 22, p. 32371-32375, 2021

UR REHMAN, Ubaid et al. Modulation of thermoelectric power generation performance of ZnO nanostructures by controlling the Mn atoms concentration. *Ceramics International*, v. 48, n. 11, p. 16183-16187, 2022.

VARMA, Arvind et al. Solution combustion synthesis of nanoscale materials. *Chemical reviews*, v. 116, n. 23, p. 14493-14586, 2016.

VARMA, Arvind; MUKASYAN, Alexander S. Combustion synthesis of advanced materials: Fundamentals and applications. *Korean Journal of Chemical Engineering*, v. 21, n. 2, p. 527-536, 2004.

VASEI, H. Vahdat; MASOUDPANAH, S. M.; HABIBOLLAHZADEH, M. Different morphologies of ZnO via solution combustion synthesis: The role of fuel. *Materials Research Bulletin*, v. 125, p. 110784, 2020.

WAHBA, Mohammed Ahmed. Synergistic doping of ZnO nanoparticles with Zr and Mn for enhanced room-temperature ferromagnetism and optical modulation. *Ceramics International*, 2025.

WASEEM, Salma et al. The influence of transition metals (Fe, Co) on the structural, magnetic and optical properties of TiO₂ nanoparticles synthesized by the hydrothermal method. *Applied Physics A*, v. 128, n. 8, p. 690, 2022.

WHITING, Justin G. et al. A comparison of particle size distribution and morphology data acquired using lab-based and commercially available techniques: Application to stainless steel powder. *Powder Technology*, v. 396, p. 648-662, 2022.

WIENDARTUN et al. The effect of sintering temperature on electrical characteristics of Fe₂TiO₅/Nb₂O₅ ceramics for NTC thermistor. In: *AIP Conference Proceedings*. AIP Publishing LLC, 2016. p. 050007.

WOOD, Nathan D. et al. A review of key properties of thermoelectric composites of polymers and inorganic materials. *Materials*, v. 15, n. 23, p. 8672, 2022.

YANCHEVSKII, O. Z. et al. Dielectric properties of CaCu₃Ti₄O₁₂ ceramics doped with aluminium and fluorine. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 874, p. 159861, 2021.

ZHENG, Zhuang-Hao et al. Rational band engineering and structural manipulations inducing high thermoelectric performance in n-type CoSb₃ thin films. *Nano Energy*, v. 81, p. 105683, 2021.

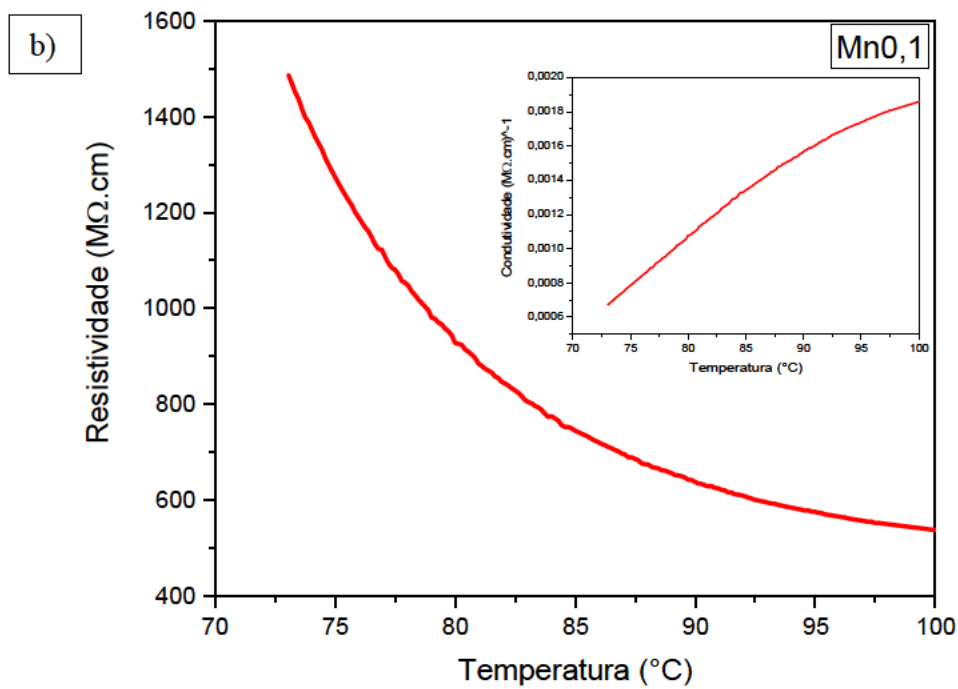
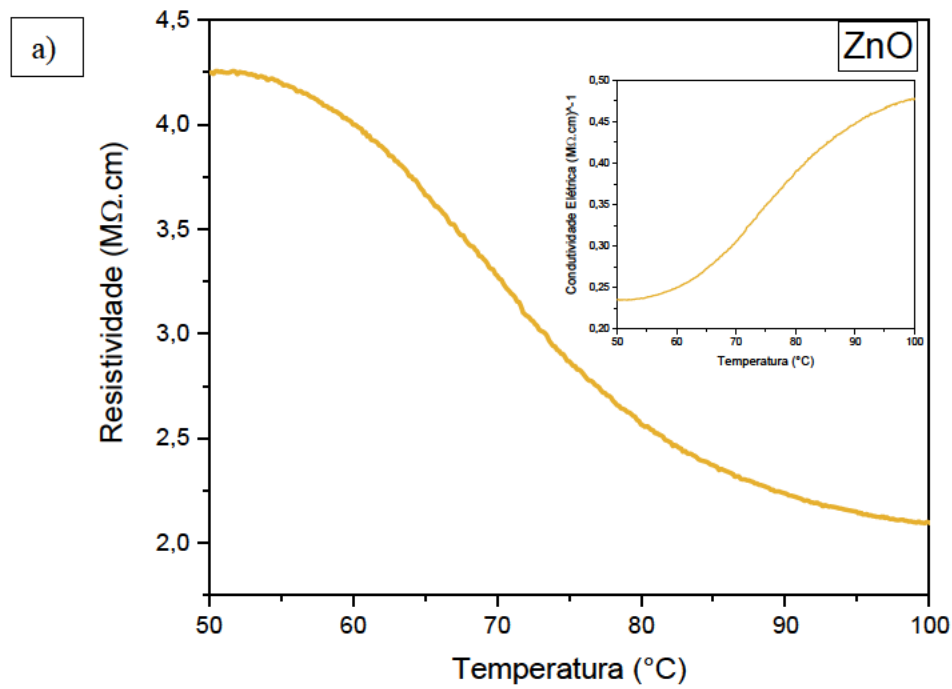
ZHU, Bin et al. Realizing record high performance in n-type Bi₂Te₃-based thermoelectric materials. *Energy & Environmental Science*, v. 13, n. 7, p. 2106-2114, 2020.

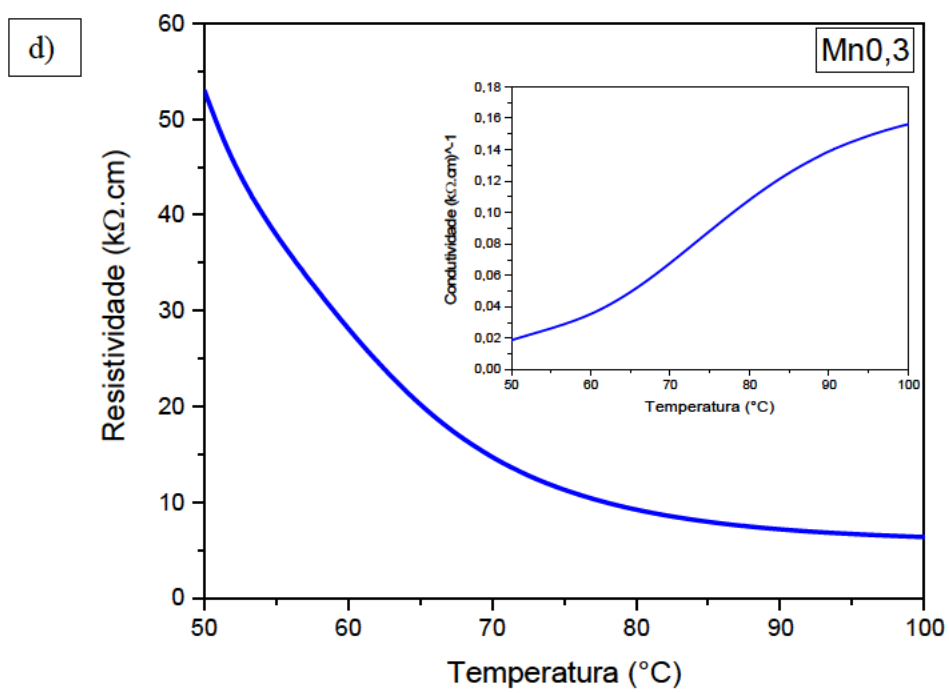
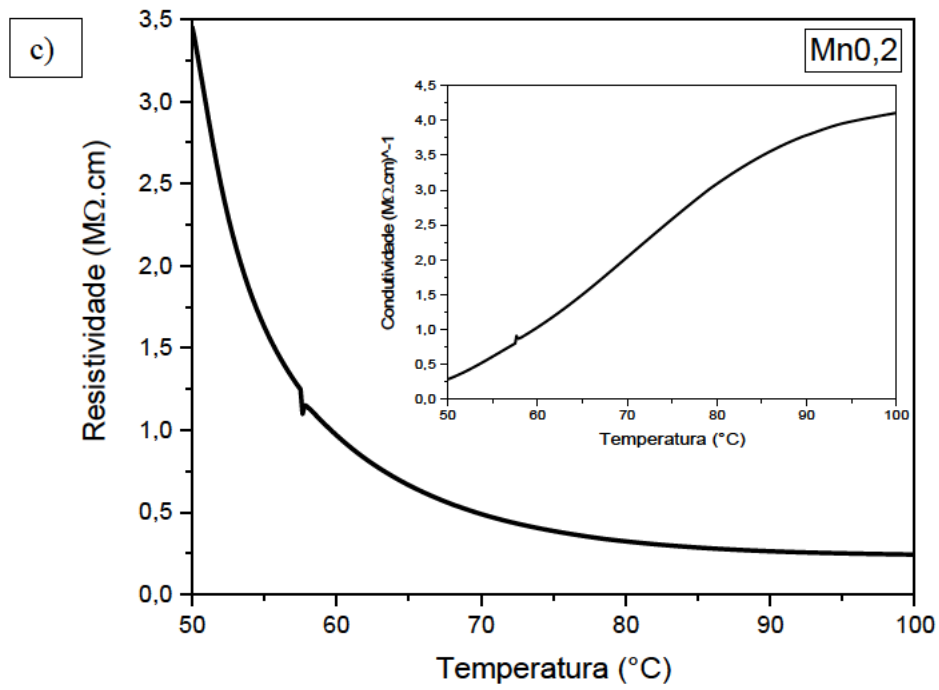
ZILBER, Tsvika et al. TiNiSn half-Heusler crystals grown from metallic flux for thermoelectric applications. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 781, p. 1132-1138, 2019.

12 APÊNDICES

APÊNDICE A – Figuras 13 e 14 em escala ampliada

Figura 13: Gráficos de termorresistividade e condutividade elétrica das pastilhas sinterizadas (a) ZnO puro, (b) Mn0,1, (c) Mn0,2, (d) Mn0,3, (e) Mn0,4 e (f) Mn0,5.





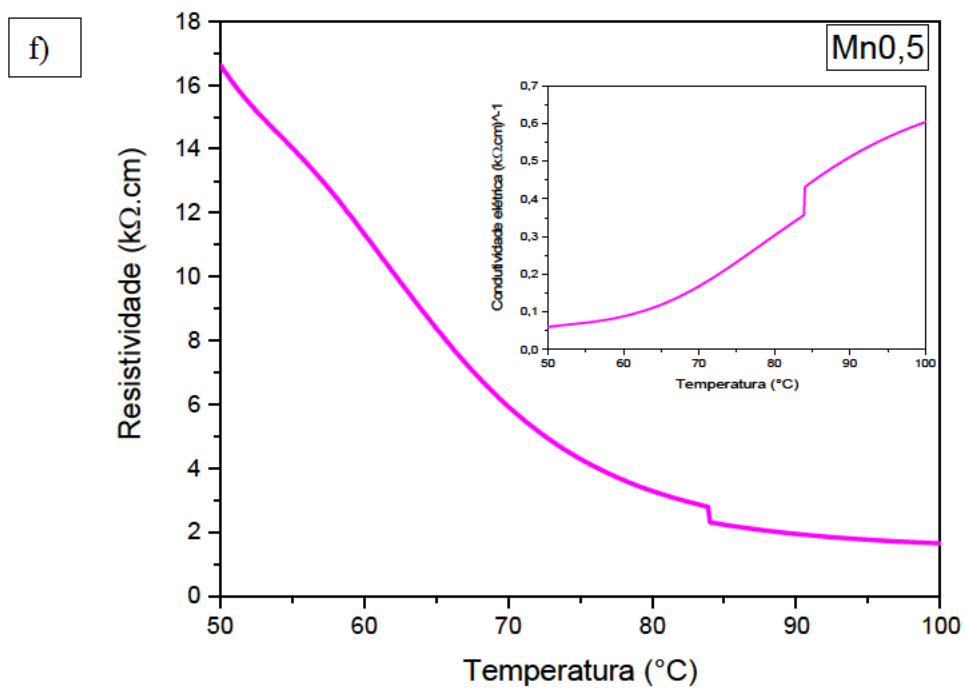
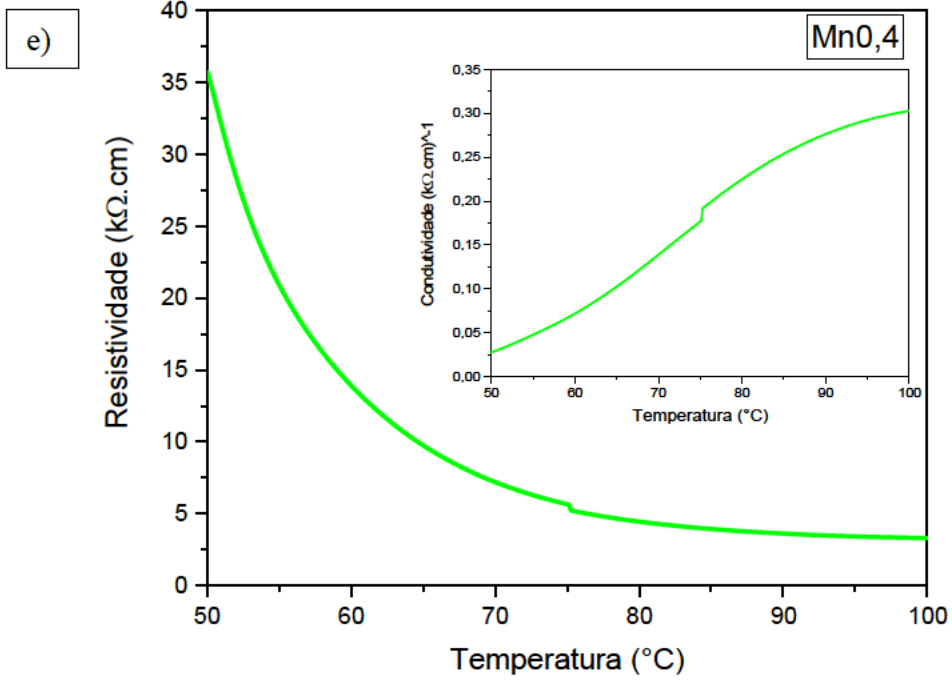
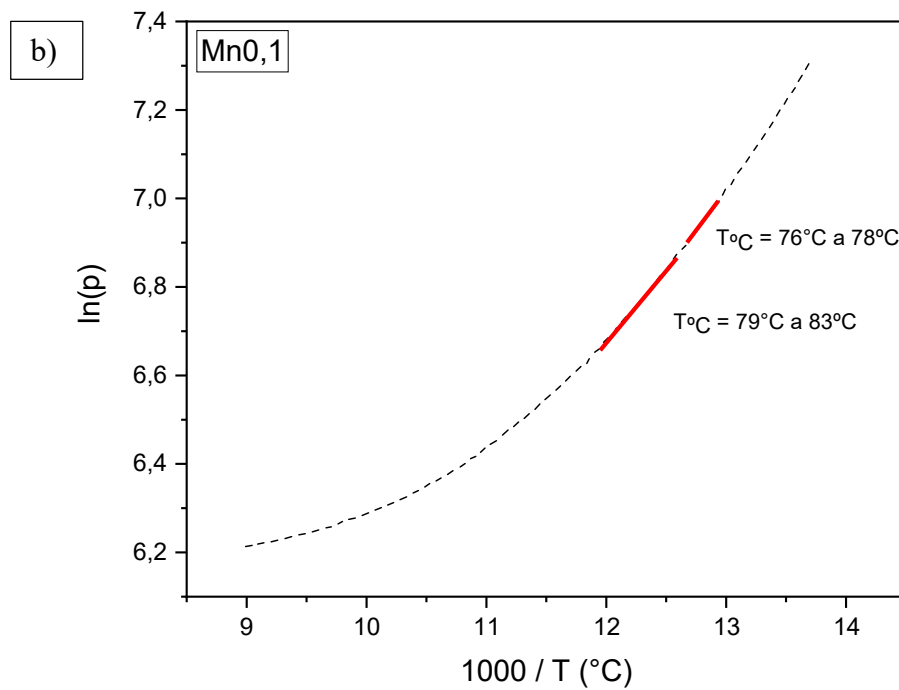
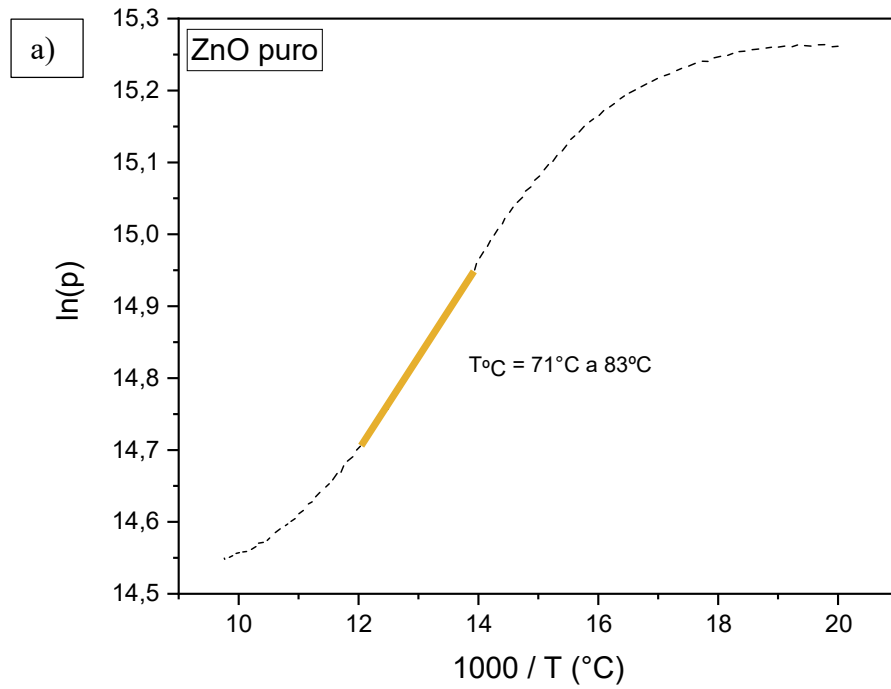
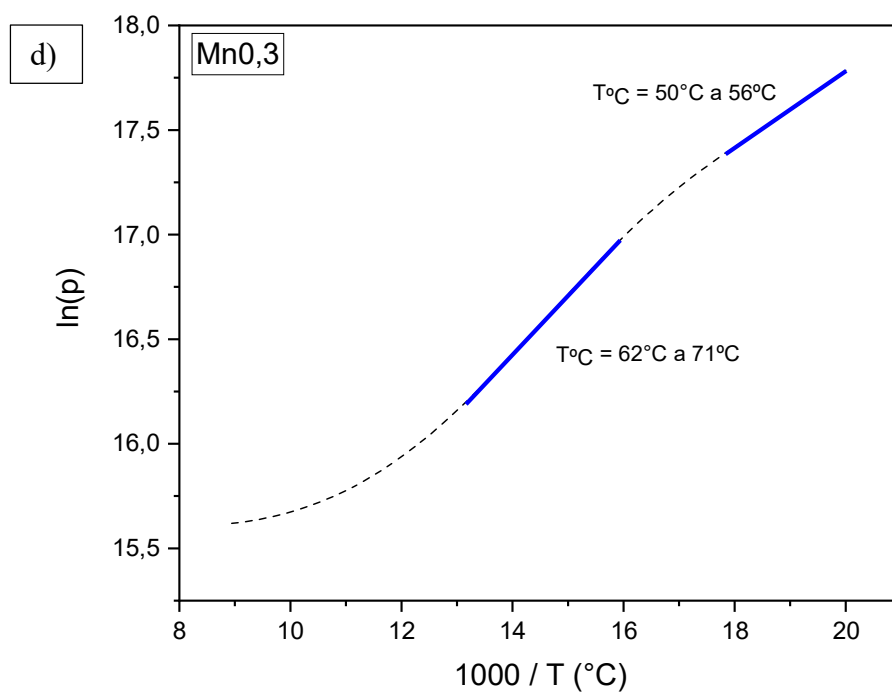
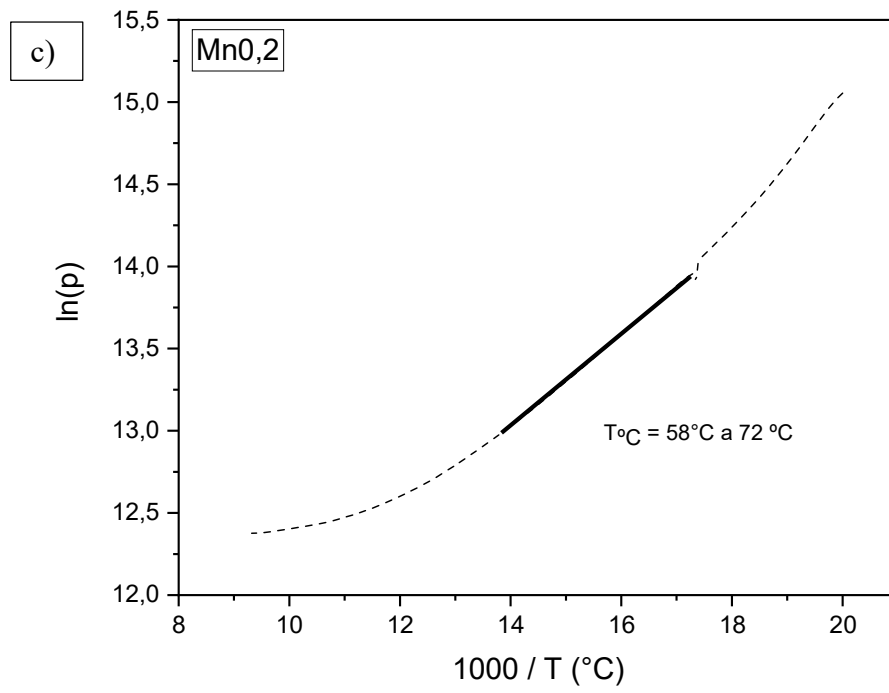
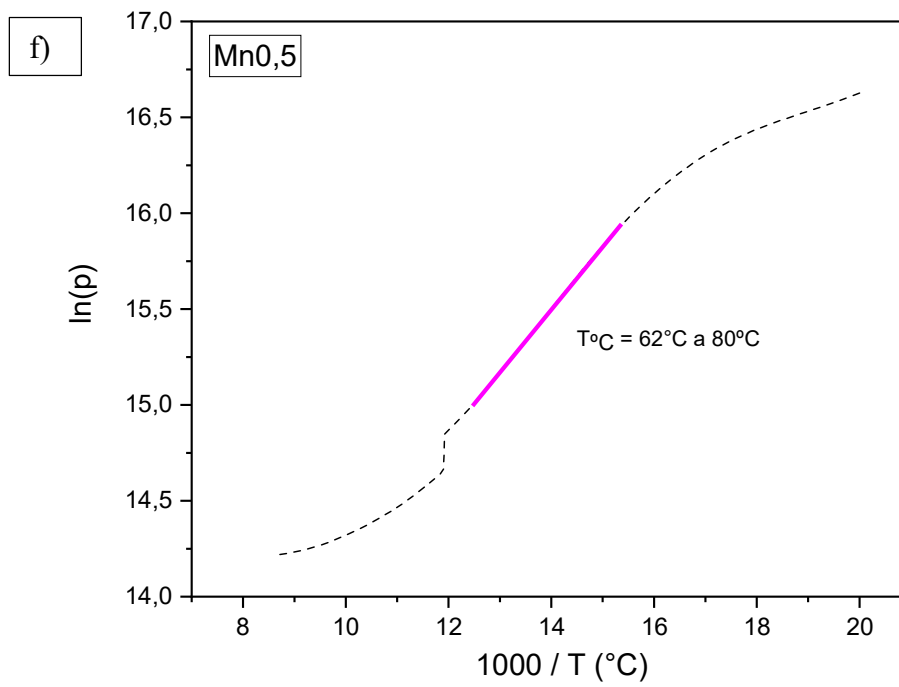
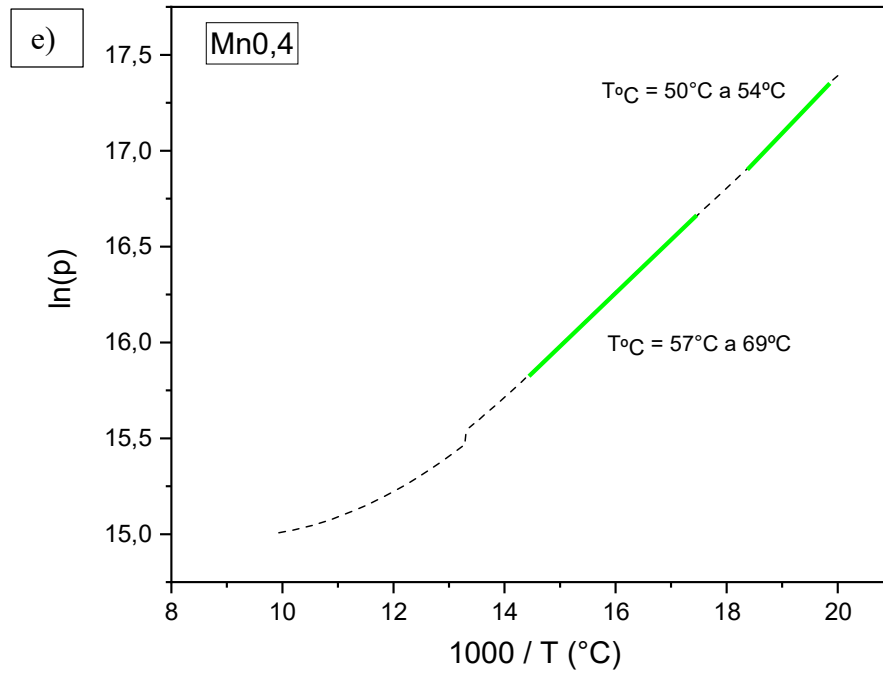


Figura 14: Gráficos de $\ln(\rho)$ em função do inverso da temperatura ($1000/T$) das amostras (a) ZnO puro, (b) Mn0,1, (c) Mn0,2, (d) Mn0,3, (e) Mn0,4 e (f) Mn0,5.







APÊNDICE B – Detalhamento de obtenção dos dados de coeficiente de Seebeck

Para confecção dos gráficos de coeficiente de Seebeck, foram obtidos dados dos ensaios termoeletrônicos extratificados através de tabela, de forma a utilizar variações de temperatura

$$\Delta T = T_f - T_0$$

onde:

- ΔT : variação de temperatura;
- T_f : temperatura final do intervalo;
- T_0 : temperatura inicial do intervalo;

e consequente variações de tensão

$$\Delta V = mV_f - mV_0,$$

- ΔV : variação de tensão elétrica;
- V_f : tensão elétrica final do intervalo em milivolts;
- V_0 : tensão elétrica inicial do intervalo em milivolts;

dentro dos valores principais de temperatura (50°C, 60°C, 70°C, 80°C, 90°C, 100°C) e, em seguida, aplicação do conceito matemático do coeficiente de Seebeck

$$(S = \Delta V / \Delta T).$$

Os intervalos de temperatura (°C) e respectivos valores de tensão (mV) utilizados, além das variações (Δ) e os coeficientes de Seebeck calculados detalhados na Tabela 9 abaixo:

Tabela 9. Valores de temperatura e tensão detalhados, para montagem dos gráficos de coeficiente de Seebeck ($\mu V/^\circ C$) para cada concentração, nas faixas de temperatura principais de 50 °C, 60 °C, 70 °C, 80 °C, 90 °C e 100 °C

ZnO Puro						
	50°C	60°C	70°C	80°C	90°C	100°C
T_0	50	60,55133	69,992	80,68217	89,984	100,5353
T_f	50,69417	60,829	70,4085	81,09867	90,67817	101,2295
ΔT	0,694167	0,277667	0,4165	0,4165	0,694167	0,694167
mV_0	109,92	106,91	98,16	87,9	81,56	77,55
mV_f	109,34	106,78	98	87,77	81,36	77,5

ΔV	-0,58	-0,13	-0,16	-0,13	-0,2	-0,05
S ($\mu V/^{\circ}C$)	-835,534	-468,187	-384,154	-312,125	-288,115	-72,0288

Mn0,1

	50°C	60°C	70°C	80°C	90°C	100°C
T_0	50	60,13483	70,4085	80,12683	90,12283	99,98
T_f	50,833	60,96783	70,68617	80,95983	90,817	100,6742
ΔT	0,833	0,833	0,277667	0,833	0,694167	0,694167
mV_0	46,92	64,24	64,18	62,73	61,22	59,6
mV_f	46,33	63,96	64,11	62,64	61,14	59,56
ΔV	-0,59	-0,28	-0,07	-0,09	-0,08	-0,04
S ($\mu V/^{\circ}C$)	-708,283	-336,134	-252,101	-108,043	-115,246	-57,623

Mn0,2

	50°C	60°C	70°C	80°C	90°C	100°C
T_0	50,833	60,55133	70,4085	80,26567	90,12283	100,1188
T_f	50,97183	60,829	70,68617	80,821	90,817	100,3965
ΔT	0,138833	0,277667	0,277667	0,555333	0,694167	0,277667
mV_0	10,33	5,573	3,644	2,646	2,196	1,988
mV_f	10,276	5,494	3,597	2,596	2,137	1,987
ΔV	-0,054	-0,079	-0,047	-0,05	-0,059	-0,001
S ($\mu V/^{\circ}C$)	-388,956	-284,514	-169,268	-90,036	-84,994	-3,60144

Mn0,3

	50°C	60°C	70°C	80°C	90°C	100°C
T_0	50,833	60,13483	70,26967	80,54333	90,4005	100,9518
T_f	50,97183	60,96783	70,96383	80,821	90,817	101,0907
ΔT	0,138833	0,833	0,694167	0,277667	0,4165	0,138833
mV_0	1,472	0,874	0,559	0,372	0,285	0,259
mV_f	1,451	0,829	0,529	0,365	0,281	0,258
ΔV	-0,021	-0,045	-0,03	-0,007	-0,004	-0,001
S ($\mu V/^{\circ}C$)	-151,261	-54,0216	-43,2173	-25,2101	-9,60384	-7,20288

Mn0,4

	50°C	60°C	70°C	80°C	90°C	100°C
T_0	50	60,27367	70,26967	80,54333	90,26167	100,3965

T_f	50,97183	60,69017	70,68617	80,95983	90,95583	100,9518
ΔT	0,971833	0,4165	0,4165	0,4165	0,694167	0,555333
mV_0	0,833	0,35	0,201	0,129	0,102	0,087
mV_f	0,757	0,326	0,184	0,121	0,094	0,086
ΔV	-0,076	-0,024	-0,017	-0,008	-0,008	-0,001
S ($\mu V/^\circ C$)	-78,2027	-57,623	-40,8163	-19,2077	-11,5246	-1,80072

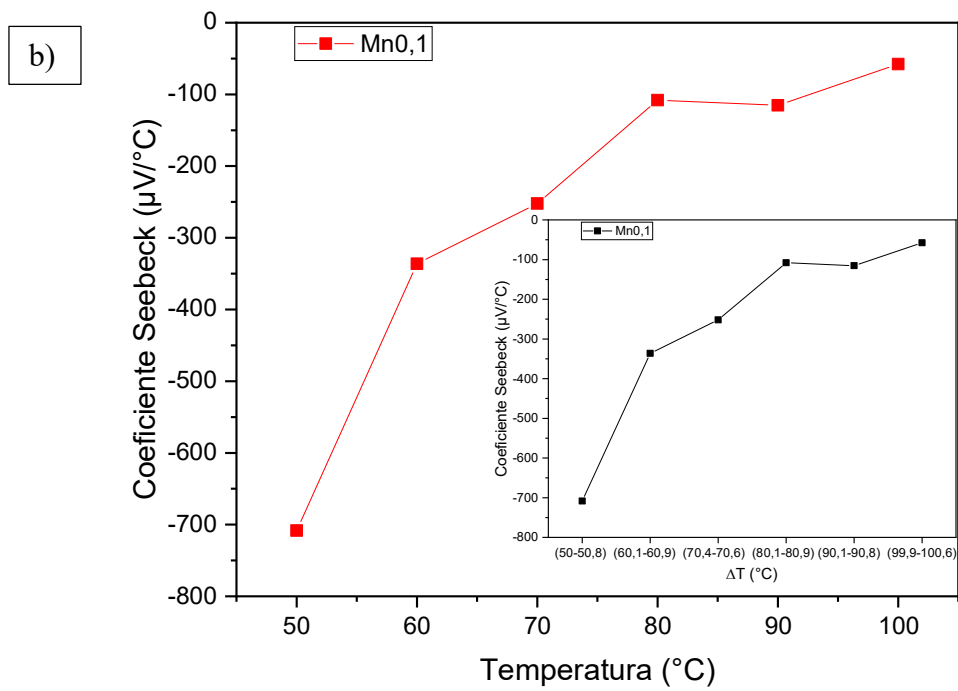
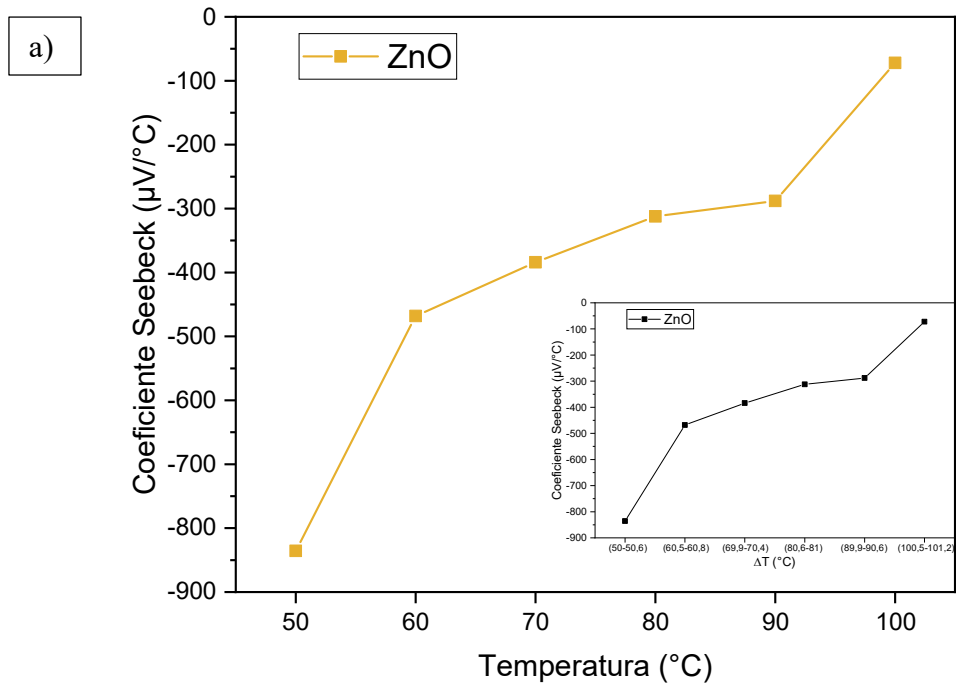
Mn0,5

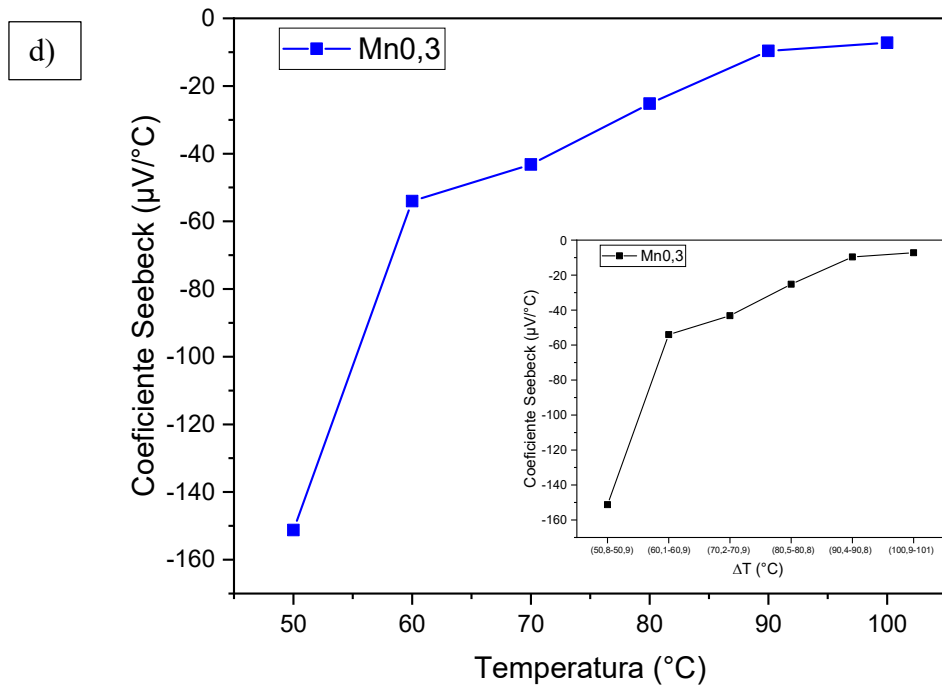
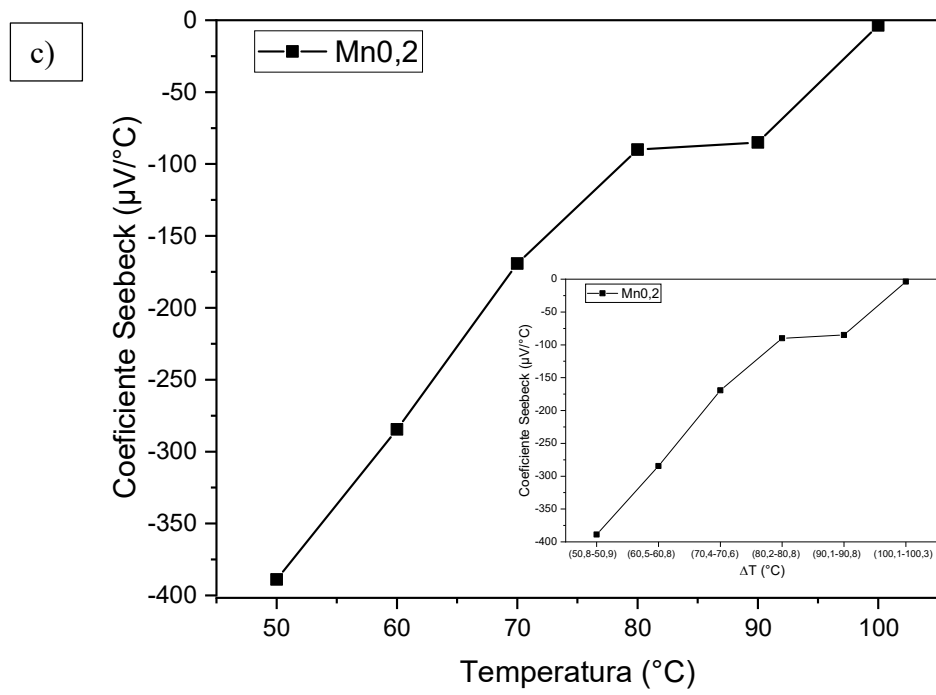
	50°C	60°C	70°C	80°C	90°C	100°C
T_0	50,13883	60,69017	70,54733	80,26567	89,984	99,98
T_f	50,4165	60,829	70,96383	80,68217	90,26167	100,9518
ΔT	0,277667	0,138833	0,4165	0,4165	0,277667	0,971833
mV_0	0,364	0,143	0,089	0,067	0,06	0,059
mV_f	0,348	0,137	0,079	0,063	0,058	0,058
ΔV	-0,016	-0,006	-0,01	-0,004	-0,002	-0,001
S ($\mu V/^\circ C$)	-57,623	-43,2173	-24,0096	-9,60384	-7,20288	-1,02898

Baseado nessa tabela, foram utilizados os valores de coeficiente de Seebeck por cada temperatura para montagem do gráfico e ligando-se os respectivos pontos.

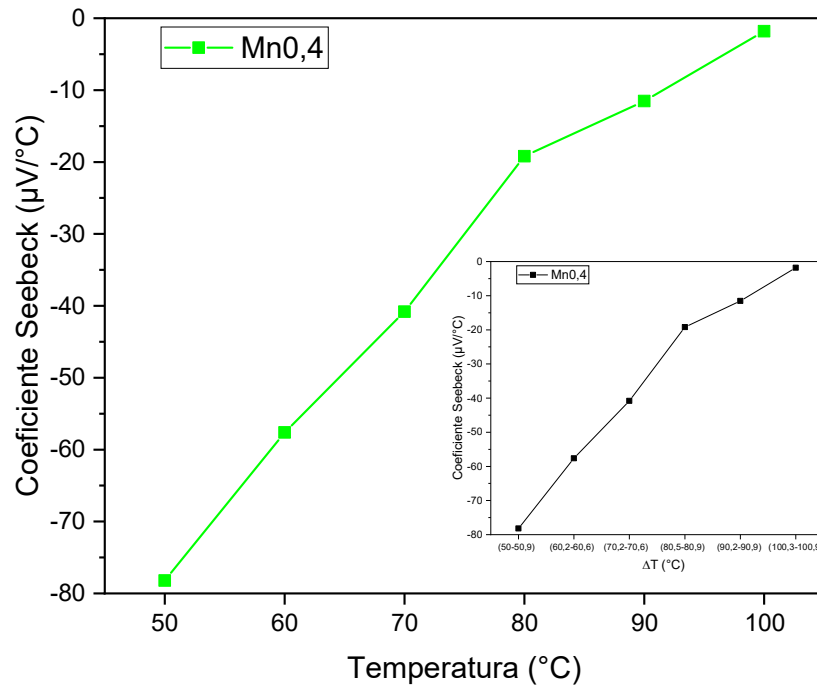
Os gráficos da Figura 15 expostos anteriormente, foram reinseridos a seguir com tamanho ampliado para melhor visualização.

Figura 15: Gráficos de coeficiente Seebeck das pastilhas (a) ZnO puro, (b) Mn0,1, (c) Mn0,2, (d) Mn0,3, (e) Mn0,4 e (f) Mn0,5.

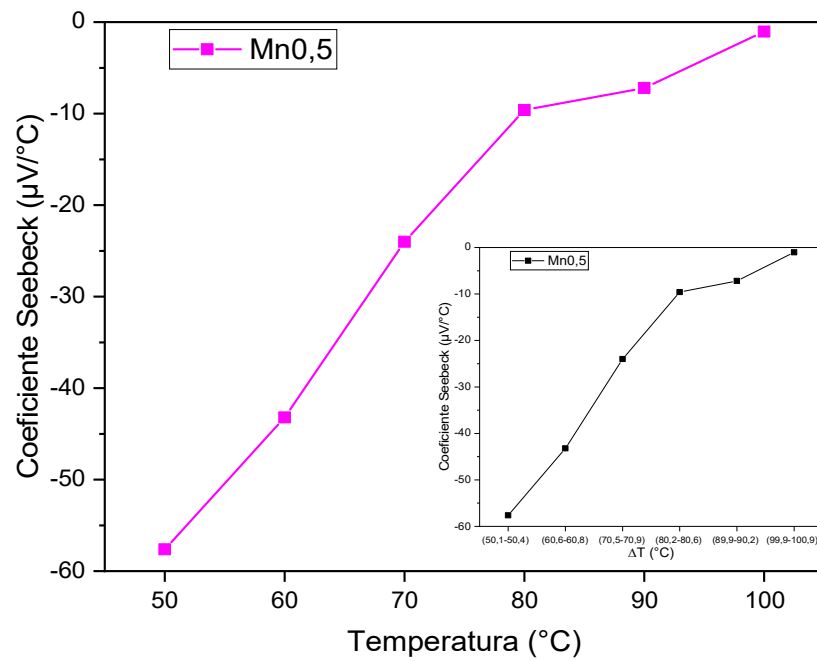




e)



f)



APÊNDICE C – Gráficos de termoeletricidade

Os ensaios de termoeletricidade foram realizados conforme metodologia detalhada na seção 7.5. Através deles, foram obtidas tabelas com valores de tensão (mV) em função da elevação da temperatura ($^{\circ}\text{C}$), de forma que foi possível montar os gráficos abaixo da Figura 16, além de terem servido para confecção da Figura 15 que trata sobre os dados de coeficiente de Seebeck.

Figura 16: Gráficos de termoeletricidade das amostras (a) ZnO puro, (b) Mn0,1, (c) Mn0,2, (d) Mn0,3, (e) Mn0,4 e (f) Mn0,5.

