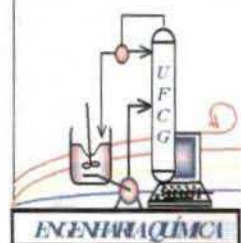




Universidade Federal de Campina Grande
Centro de Ciências e Tecnologia
Departamento de Engenharia Química
Programa de Pós-Graduação em Engenharia
Química



**SÍNTESE PELO MÉTODO PECHINI E CARACTERIZAÇÃO DE PÓS E
FILMES DE ZnO DOPADO COM COBALTO**

Maria Aparecida Ribeiro

Orientadora: LUCIANNA DA GAMA FERNANDES VIEIRA
Co-Orientadora: ANA CRISTINA FIGUEIREDO DE MELO COSTA

CAMPINA GRANDE – PB
SETEMBRO DE 2008

SÍNTESE PELO MÉTODO PECHINI E CARACTERIZAÇÃO DE PÓS E
FILMES DE ZnO DOPADO COM COBALTO

Maria Aparecida Ribeiro

Orientadora: LUCIANNA DA GAMA FERNANDES VIEIRA
Co-Orientadora: ANA CRISTINA FIGUEIREDO DE MELO COSTA

Dissertação de Mestrado apresentada ao
programa de Pós-Graduação em
Engenharia Química, como parte integrante
dos requisitos para obtenção do título de
Mestre em Engenharia Química.

CAMPINA GRANDE – PB
SETEMBRO DE 2008

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFCG

R354s
2008

Ribeiro, Maria Aparecida.

Síntese pelo método Pechini e caracterização de pós e filmes de ZnO dopado com cobalto / Maria Aparecida Ribeiro.— Campina Grande, 2008.

52 f.

Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia.

Referências.

Orientadoras: Profª. Drª. Lucianna da Gama Fernandes Vieira, Profª. Drª. Ana Cristina Figueiredo de Melo Costa.

1. ZnO Dopado. 2. Método Pechini. 3. Filmes Finos. I. Título.

CDU – 546.47(043)

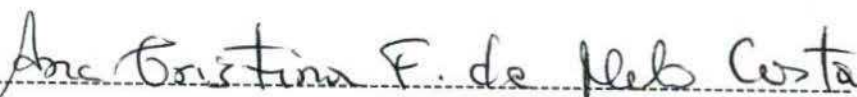
Síntese Pelo Método Pechini e Caracterização de Pós e Filmes de ZnO Dopados com Cobalto

Dissertação apresentada em: 30/09/2008

Banca Examinadora



Profª. Dra. Lucianna da Gama Fernandes Vieira
(Orientadora)



Profª. Dra. Ana Cristina Figueiredo de Melo Costa
(Co-Orientadora)



Prof.Dr. Hélio de Lucena Lira
(Examinador UEDeMa/CCT/UFCG)



Prof. Dr. João Bosco de Lucena Oliveira
(Examinador Externo)

DEDICATÓRIA

A minha mãe **Maria das Neves Ribeiro**
a quem devo tudo e que me deu todo
apoio necessário para a realização deste
sonho.

UFCG/BIBLIOTECA

Agradecimentos

A Deus em primeiro lugar, por ter me dado paz, saúde e perseverança para desenvolver esse trabalho.

A minha família, pelo apoio incondicional nas minhas decisões e conquistas. Nada é tão importante.

A minha orientadora Prof^ª.Dra. Lucianna da Gama Fernandes Vieira, que durante todos esses anos de trabalho, me ajudou e me supriu em todas as necessidades acadêmicas, me despertando um sentimento de amor pela pesquisa, sempre com muita atenção, respeito e amizade, e ao qual serei eternamente grata.

A Prof^ª. Dra. Ana Cristina F. M. Costa, pelas discussões e atenção dispensada durante todo o tempo da dissertação e na preparação dos artigos publicados.

A Prof^ª. Dra. Maria Inês Bernardes, do Instituto de Física de São Carlos – Universidade de São Paulo USP, pelos ensaios com os filmes finos.

A Patrícia, Débora, Laédna, Divanira e Adillys, pelas boas horas juntas.

A Kátia, pela amizade e apoio nas horas difíceis.

Aos muitos amigos do Laboratório de Materiais, pela companhia, boas risadas e exemplos de convívio harmonioso, mesmo no meio de tanta gente.

A RENAMI e CNPq, pelo apoio financeiro.

RESUMO

O desenvolvimento de métodos adequados para a produção de pós cerâmicos tem sido de grande relevância nos dias atuais, uma vez que as propriedades importantes em uma cerâmica dependem, em grande parte, das características originais dos pós utilizados. Essas características são afetadas pelo método empregado na obtenção desses pós. Para aplicações que exigem grande desempenho e alta tecnologia, como as da indústria eletrônica, onde pós cerâmicos mais sofisticados são desejáveis, a forma de obtenção deve garantir alta pureza, composição química reprodutível e controlada, homogeneidade atômica e pequeno tamanho de partícula. Baseado neste contexto, estamos propondo a síntese e caracterização estrutural de pós e filmes de ZnO puro e dopados com cobalto (Co^{2+}) com concentração de 0,025 a 0,1 moles sintetizados pelo método Pechini para futura aplicação em como materiais ópticos. Caracterizações por difração de raios-X, análise textura por N_2 pelo método BET, microscopia eletrônica de varredura e análise termogravimétrica (TG) foram realizadas. As composições com valores de 0,05; 0,075 e 0,1 moles de cobalto mostraram a presença de segunda fase de óxido de cobalto (Co_2O_3) além da fase desejada de ZnO. De acordo com os resultados, apenas a composição com concentração de 0,025 moles de cobalto apresentou-se monofásico. Por isto, este foi escolhido para a produção dos filmes finos. O resultado de difração de raios-X para o filme dopado com 0,025 moles de Co mostrou que este apresenta estrutura hexagonal típica da wurtzita. As análises de AFM revelaram que a concentração de Co não influenciava na microestrutura dos filmes finos, que apresentou grãos esféricos. O espectro de transmissão mostrou "gap" bem definido em torno de 4,8eV. As medidas de refletância difusa dos filmes finos mostraram três picos de emissões: uma banda de absorção a cerca de 590 nm, e uma outra banda a cerca de 510 nm, e outro a 650 nm, as quais são responsáveis pela cor verde dos filmes finos. Os filmes finos de ZnO dopados com cobalto e sintetizados pelo método Pechini, têm aplicação como atenuadores no visível e regiões próximas do infravermelho. Além disso, eles podem ser usados como filtros UV.

ABSTRACT

Developing methods suitable for the production of ceramic powders has been of great relevance today, since the important properties in ceramic depend largely on the unique characteristics of the powder used. These characteristics are affected by the method used to generate the powder. For applications that require high performance and high technology, such as the electronics industry, where more sophisticated ceramic powders are desirable, the way to obtain the powder must ensure high purity, reproducible and controlled chemical composition, atomic uniformity and small particle size. Based in this context, we propose the synthesis and structural characterization of powders and films of pure ZnO and doped with cobalt (Co^{2+}) with concentration of 0.025 to 0.1 moles synthesized by Pechini method for future application in as optical materials. Characterizations by X-ray diffraction, textural analysis by N_2 from the BET method, scanning electron microscopy analysis and thermogravimetry (TG) were performed. The compositions with values of 0.05; 0.075 and 0.1 moles of cobalt showed the presence of the second phase of cobalt oxide (Co_2O_3) and the desired phase of ZnO. According to the results, only the composition with concentration of 0.025 moles of cobalt presented a monophasic phase. So, it was chosen this last composition for the production of thin films. The result of X-ray diffraction for the film doped with 0.025 moles of Co showed that this structure is a typical hexagonal wurtzite. The analysis of AFM showed that the concentration of Co do not influence the microstructure of thin films, which showed spherical grains. The transmission spectrum showed a well defined gap close to 4.8 eV. Measures of diffuse reflectance of thin films showed three peaks of emissions: a band of the absorption around 590 nm, a band close to 510 nm, and another at 650 nm, which are responsible for the green color of thin films. The thin films of ZnO doped with cobalt and synthesized by Pechini method, have application as attenuators in the visible and near infrared regions. Moreover, they can be used as UV filters.

TRABALHOS PUBLICADOS

1. RIBEIRO, M. A.; GAMA, L.; VIEIRA, D. A.; KIMINANI, R. H.G. A; COSTA, A C. F M; WEBER, I. T.; Synthesis methods evaluation for preparation of the Zn:Co diluted. Materials Science Forum, v. 591, p. 387-391, 2008.
2. RIBEIRO, M. A.; SANTOS, A. M.; COSTA, A C. F. M; KIMINANI, R. H. G. A; GAMA, L.; BERNARDI, M. I. B.; Síntese de semicondutores magnéticos diluídos (DMS) ZnO: 0,075 mols de Mn^{2+} pelo método Pechini. In 52º Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2008, Florianópolis - SC. CD-ROM 52. São Paulo-SP: 2008. V.52. P. 01-11.
3. RIBEIRO, M. A.; GAMA, L.; SANTOS, A. M.; KIMINANI, R. H. G. A; COSTA, A C. F. M; BERNARDI, M. I. B.; Characterization of $Zn_{0.95}Mn_{0.05}O$ synthesized by polymeric precursors. In: 2th International Conferences on Ceramic, 2008, Verona - Italy. CD-ROM. Boston - USA: International Ceramic Federation, 2008. v. 2. p. 1-5.
4. RIBEIRO, M. A.; GAMA, L.; VIEIRA, D. A.; COSTA, A. C. F. M.; KIMINANI, R. H.G.A; WEBER, I. T.; Synthesis Methods Evaluation For Preparation OF The ZnO:Co Diluted Magnetic Semiconductor (DMS) In: Sixth International Latin-American Conference on Powder Technology, 2007, Búzios _ RJ. CD-. Rio de Janeiro: Powder Metallurgy Ceramic, 2007. V. 6. P. 679-684.
5. RIBEIRO, M. A.; L. GAMA, I. T. WEBER, R. H. A. KIMINAMI, A. C. F. M. COSTA, M. I. B. BERNADI; Síntese e Caracterização de Semicondutores Magnéticos Diluídos (DMS) de ZnO dopado com Mn pelo Método Pechini. In:17º Congresso Brasileiro de Engenharia Química, 2008, Recife - PE. CD-ROM. São Paulo-SP
6. M. A. RIBEIRO, A. C. F. M. COSTA, M. I. B. BERNARDI, R. H. G. A. KIMINAMI, L. GAMA; Avaliação da estrutura e morfologia de pó nanométrico de ZnO dopado com Mn^{+2} preparado pelo método Pechini. In: 18º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciências de Materiais, 2008, Porto de Galinhas- PE. CD-ROM

7. RIBEIRO, M. A., GAMA, L., BERNARDI, M. I. B., MAIA, L. J. Q., NASCIMENTO, A. S., COSTA, A. C. F. M., Structural and optical properties of the ZnO:CoO diluted magnetic semiconductor thin films obtained by Pechini method. In: Electroceramics XI, 2008, Manchester- Londres. CD-ROM.

LISTA DAS FIGURAS

Figura 1 – Processo fundamental de emissão e excitação para um material hipotético.....	6
Figura 2 – Representação esquemática da estrutura de bandas de um semicondutor.....	8
Figura 3 - Estrutura cristalina hexagonal do óxido de zinco no padrão da wurtzita (a); sobreposição de camadas na estrutura hexagonal do ZnO (b)	9
Figura 4 – Reação química de quelatação do ácido cítrico (citrato metálico).....	11
Figura 5 – Representação esquemática das reações de esterificação e poliesterificação.....	12
Figura 6 – Tipos de isotermas de adsorção na classificação BDDT.....	16
Figura 7 – Tipos mais freqüentes de histerese em isotermas de adsorção e dessorção e a relação com o formato dos poros: P_0 é pressão de saturação e P a pressão de equilíbrio segundo a IUPAC.....	17
Figura 8 - Deflexão do <i>cantilever</i> operando em não-contato e em contato.....	20
Figura 9 - Forças entre a ponteira e a amostra em função da distância entre elas, com os respectivos regimes de operação.....	21
Figura 10 - Fluxograma da Síntese e caracterização de ZnO utilizando o método Pechini.....	24
Figura 11 - Fluxograma da síntese dos filmes finos de ZnO puro e ZnO dopado com cobalto (Co^{2+}).....	26
Figura 12 - Difratogramas de raios-X do ZnO dopado com cobalto (Co^{2+}). (a) calcinado a $500^\circ\text{C}/1$ hora e (b) calcinado a $600^\circ\text{C}/1$ hora.....	29
Figura 13 - Isotermas de adsorção/dessorção de N_2 dos pós de óxido de zinco dopados com diferentes concentrações de cobalto: (a) $\text{Zn}_{0,975}\text{Co}_{0,025}\text{O}$ 500°C ; (b) $\text{Zn}_{0,950}\text{Co}_{0,050}\text{O}$ a 500°C ; (c) $\text{Zn}_{0,975}\text{Co}_{0,025}\text{O}$ a 600°C ; (d) $\text{Zn}_{0,950}\text{Co}_{0,050}\text{O}$ a 600°C ; (e) $\text{Zn}_{0,925}\text{Co}_{0,075}\text{O}$ a 500°C ; (f) $\text{Zn}_{0,900}\text{Co}_{0,100}\text{O}$ a 500°C	35

Figura 14 - Micrografia eletrônica de varredura do ZnO dopado com 0,025 mols de cobalto. (a) calcinado a 500°C/1h e (b) calcinado a 600°C por 1h com aumento de 20000x.....	37
Figura 15 - Micrografia eletrônica de varredura do ZnO dopado com 0,025 mols de cobalto. (a) calcinado a 500°C/1h e (b) calcinado a 600°C por 1h com aumento de 500x.....	37
Figura 16 - Micrografia eletrônica de varredura do ZnO dopado com 0,025 mols de cobalto. (a) calcinado a 500°C/1h e (b) calcinado a 600°C por 1h com aumento de 50000x.....	38
Figura 17 - Difratoograma de raios-X do ZnO dopado com 0,025 mols de Co^{2+} calcinado a temperatura de 700°C/1h.....	38
Figura 18 - Curva termogravimétrica para o pó precursor de ZnO dopado com 0,025 mols de cobalto.....	39
Figura 19 - MEV do pó de óxido de zinco dopado com 0,025 mols de cobalto e calcinado a temperatura de 700°C/1h com um aumento de 50000x.....	40
Figura 20 - Padrão de difração de raios-X do filme fino de ZnO dopado com 0,025mols de cobalto (Co^{2+}) depositado sobre substrato de vidro pelo método Pechini.....	40
Figura 21 - Microscopia eletrônica de varredura da superfície do filme de ZnO depositados em um substrato de vidro pelo método Pechini e submetidos a tratamento térmico a 550°C/2h, (a) ZnO puro; (b) ZnO dopado com 0,025mols de cobalto (Co^{2+}).....	42
Figura 22 - Superfície dos filmes de ZnO puro e ZnO dopado com cobalto produzidos pelo método Pechini depositados em um substrato de vidro e submetidos a tratamento térmico a 550°C/2h. (a) ZnO puro e (b) $\text{Zn}_{0,975}\text{Co}_{0,025}\text{O}$	42
Figura 23 - Espectros de transmissão para os filmes finos de ZnO puro e ZnO dopado com cobalto (Co^{2+}) depositados sobre substratos de vidro e submetidos a tratamento térmico a 550°C/2h	43
Figura 24 - Espectros de refletância difusa dos filmes finos de ZnO puro e dopado com 0,025mols de cobalto (Co^{2+}) depositados sobre substrato de vidro e submetidos a tratamento térmico a 550°C/2h.....	44

LISTA DAS TABELAS

Tabela I – Reagentes, fórmula química, pureza e fornecedor para obtenção dos pós e filme de ZnO dopados com cobalto.....	22
Tabela II – Concentrações de reagentes estequiometricamente calculados para a obtenção dos pós de ZnO com diferentes concentrações de dopante.....	24
Tabela III – Cristalinidade, tamanho de cristalito e parâmetros de rede a , b e c para as diferentes dopagens em função das temperaturas de calcinação de 500°C/1 hora.....	30
Tabela IV - Cristalinidade, tamanho de cristalito e parâmetros de rede a , b e c obtidas por difração de raios-X para as diferentes dopagens calcinadas a 600°C/1 hora.....	30
Tabela V - Características dos pós de ZnO dopado com diferentes concentrações de cobalto obtidas por adsorção de N ₂ (BET) calcinado a 500°C/1h.....	32
Tabela VI - Características dos pós de ZnO dopado com diferentes concentrações de cobalto obtidas por adsorção de N ₂ (BET) calcinado a 600°C/1h.....	33
Tabela VII - Razão entre tamanho de partícula por BET e tamanho de cristalito por DRX para as composições de ZnO dopado com Co ²⁺ calcinadas na temperatura de 500°C/1h.....	33
Tabela VIII - Razão entre tamanho de partícula por BET e tamanho de cristalito por DRX para as composições de ZnO dopado com Co ²⁺ calcinadas na temperatura de 600°C/1h.....	34

NOMENCLATURAS

BET – Braunauer, Emmet e Teller, técnica de caracterização de parâmetros como área superficial e tamanho de partícula;

DRX – Difração de Raios-X;

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura;

IUPAC - International Union of Pure and Applied Chemistry;

TG – Análise Termogravimétrica.

CNPq – Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico;

RENAMI – Rede de Nanotecnologia Molecular e de Interfaces;

UFCG – Universidade Federal de Campina Grande;

UFPB – Universidade Federal de João Pessoa;

AFM – Microscopia de Força Atômica;

STM - Microscópio de Tunelamento com Varredura;

LQES - Laboratório de Química do Estado Sólido – Instituto de Química – UNICAMP;

UNICAMP - Universidade Estadual de Campinas;

USP – Universidade de São Paulo;

BDDT – Braunauer, Demis, Deming, Teller;

DMS – Semicondutores Magnéticos Diluídos;

MEB - Epitaxia de Feixe Molecular;

PLD - Deposição Laser Pulsado.

ÍNDICE

AGRADECIMENTOS.....	I
RESUMO.....	II
ABSTRACT.....	III
TRABALHOS PUBLICADOS.....	IV
ÍNDICE DE FIGURAS.....	VI
ÍNDICE DE TABELAS.....	VIII
NOMENCLATURA.....	IX
ÍNDICE.....	X
1.0 INTRODUÇÃO.....	1
2.0 OBJETIVOS.....	3
2.1. Objetivo Geral.....	3
2.2. Objetivos Específicos.....	3
3.0. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	5
3.1 – O Semicondutor.....	5
3.1.1-Materiais Semicondutores.....	7
3.1.2-Bandas de energia em semicondutores.....	8
3.2 – Óxido de Zinco.....	9
3.3 – Método Pechini.....	10
3.4 - Filmes Finos.....	12
3.4.1-Filmes de Óxidos Metálicos.....	13
3.5 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO.....	14
3.5.1 – Difração de raios-X.....	14
3.5.2 – Análise Textural.....	15
3.5.3 – Microscopia eletrônica de varredura.....	18
3.5.4 – Análise termogravimétrica.....	18
3.5.4.1-Temogravimetria (TG).....	19
3.5.5 Microscopia de Força Atômica (AFM).....	20
4.0. MATERIAIS E MÉTODOS.....	23
4.1 – Materiais.....	23

4.2 – Metodologia.....	23
4.2.1 Preparação dos pós.....	23
4.2.2 Preparação dos filmes finos.....	25
4.3 - Caracterizações utilizadas.....	27
4.3.1 – Caracterização do Pó e do Filme.....	27
4.3.2 Caracterizações Ópticas dos Filmes.....	28
5.0. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	29
7.0. CONCLUSÕES.....	45
8.0. SUGESTÕES.....	47
9.0. REFERÊNCIAS.....	48

CAPITULO 1

1. INTRODUÇÃO

Baseado no avanço progressivo dos equipamentos óptico-eletrônicos (YU et al., 2003 & PARK et al., 2007), os eletrodos transparentes tem sido largamente investigado para obter um material com alta transmitância óptica e baixa resistividade. Os óxidos condutores transparentes (TCOs), como SnO₂, In₂O₃, ITO, ZnO, IZO e suas formas dopadas, têm sido largamente usados como eletrodos transparentes em equipamentos óptico-eletrônicos (LEE et al., 2001 & KIM et al., 2006). Entre eles, o ZnO é um material atrativo para eletrodos transparentes porque apresenta um gap de banda larga ($E_g = 3,37$ eV) e é um excelente semicondutor para fabricação de dispositivos emissores de luz UV e visível (COSTA et al., 2007). Além disso, os cristais de ZnO são termocrômicos, ou seja, mudam de cor ao serem aquecidos e retornam a cor original quando são resfriados (ARIAS, 2007). Este material possui alta estabilidade mecânica e térmica (WANG & GAO, 2003) e é muito mais resistente aos danos de radiação do que outros materiais semicondutores tais como Si, GaAs, CdS e GaN (REYNOLDS et al., 2001). Adicionalmente, é um material inerte, o que é desejável para bioaplicações, como bioimagem e detecção de câncer (WU et al., 2006). Todas estas propriedades e, conseqüentemente, as aplicações das nanoestruturas de ZnO são altamente dependentes do tamanho e morfologia de suas partículas (HU & CHEN, 2007).

Nas últimas décadas, o estudo dos métodos de fabricação de materiais com dimensões nanométricas tem despertado grande interesse de pesquisadores no mundo todo. Fundamentalmente, esta motivação é impulsionada pela necessidade de compreensão e manipulação de propriedades físico-químicas de interesse tecnológico, tais como elétricas, ópticas e magnéticas, as quais normalmente não são encontradas nos materiais com estruturas de dimensões micrométricas. A cada variação de fatores tais como combinação de diferentes materiais, geometria (sistemas cristalográficos) das estruturas e técnicas de fabricação (processamento) utilizada cria-se novos materiais ou modificam-se os já existentes em busca de propriedades melhores com baixo custo de fabricação (SMITH, 1995).

O controle da matéria em nanoescala apresenta um importante papel em diversas áreas científicas como física, química, ciências dos materiais, biologia, medicina,

engenharia e simulação computacional. Por exemplo, foi demonstrado que nanotubos de carbono são dez vezes mais resistentes que o aço, porém com um sexto do seu peso. Nanopartículas com características magnéticas ou ópticas podem identificar e eliminar células cancerosas. Sistemas em nanoescala apresentam potencial para baratear o transporte supersônico e aumentar a eficiência dos computadores em milhões de vezes devido o melhoramento de suas propriedades magnéticas (ROCO, 2004).

Muitos métodos de sínteses químicas tem amealhado considerável importância na preparação de pós cerâmicos nanométricos, como a síntese sol-gel, que inclui a técnica do complexo polimérico, reação de combustão, “spray-drying”, síntese hidrotérmica, coprecipitação, etc (GAMA, 2000). Dentre estes processos podemos destacar o método Pechini, que foi desenvolvido inicialmente por Pechini em 1967 (PECHINI, 1967). Esta técnica oferece um meio conveniente em que uma grande quantidade de compostos metálicos permanece como espécies solúveis ao longo da formação de uma resina, de maneira que o sistema forma uma solução homogênea. O processo se baseia na formação de um quelato entre cátions mistos com um ácido hidrocarboxílico, como o ácido cítrico (GAMA, 2000). A desvantagem deste método está na grande perda de massa e a formação de aglomerados durante a etapa de termodecomposição (calcinação), porque a decomposição do material orgânico durante essa fase pode produzir calor de combustão adicional, levando à formação de aglomerados parcialmente constituídos de partículas fortemente ligadas. Pela grande possibilidade do controle da composição, essa técnica tem sido preferencialmente usada para estudar os efeitos que pequenas mudanças na composição, como na utilização de dopantes, produzem nas propriedades elétricas dos óxidos multicomponentes de alta tecnologia (KAKIHANA et al., 1998).

Dessa forma este trabalho propõe a obtenção de pós e filmes de ZnO dopado com cobalto pelo método Pechini, suas caracterizações morfológica, estrutural e óptica, visando a aplicação como materiais ópticos. O efeito da dopagem de diferentes concentrações de cobalto foi investigado na produção dos pós com o intuito de se encontrar uma composição monofásica que fosse ideal para a produção de filmes finos.

CAPITULO 2

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo deste trabalho de pesquisa envolve o desenvolvimento (preparação, caracterização e avaliação) de pós nanométricos de ZnO dopado com Co^{2+} , bem como a produção de filmes finos do mesmo material por meio da técnica dos precursores poliméricos ou método Pechini. A caracterização óptica também foi realizada para investigar a aplicação deste material como material óptico.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Para atingir o objetivo supracitado, foram definidos os seguintes objetivos específicos:

- ❖ Sintetizar pós de ZnO dopados com Co^{+2} pelo método Pechini, visando à obtenção de pós nanométricos e monofásicos. Para tanto, a avaliação da concentração de cobalto na rede do ZnO permitindo a obtenção de um material monofásico foi realizada.
- ❖ Estudar o efeito da temperatura de calcinação nas características finais dos pós também foi realizado.
- ❖ Caracterizar estruturalmente os pós por difração de raios-X (DRX), para identificação de fases, determinação do tamanho de cristalito e parâmetro de rede.
- ❖ Caracterizar os pós por: análise textural por adsorção de nitrogênio (BET) para determinação da área superficial e curvas de adsorção/dessorção; microscopia eletrônica de varredura (MEV) para observação da morfologia (tamanho e forma das partículas e aglomerados), análise termogravimétrica

para determinação das variações de massa e de fases da amostra, análise de transmitância, e refletância foram usados para determinação das propriedades ópticas.

- ❖ Produzir filmes fino de ZnO dopado com cobalto nas concentrações que resultaram em um material monofásico.

CAPITULO 3

3 FUNDAMENTAÇÕES TEÓRICAS

3.1 O SEMICONDUTOR

Semicondutores são sólidos cristalinos que têm propriedades elétricas intermediárias entre os materiais condutores e os isolantes, ou seja, os semicondutores são sólidos nos quais à temperatura de 0°K (zero Kelvin) apresentam uma banda de valência cheia e uma banda de condução vazia, separadas por um gap de energia relativamente pequeno em torno de $E_g < 2 \text{ eV}$. Um fato conhecido na física do estado sólido é que a condutividade elétrica é devida somente a bandas de energia parcialmente preenchidas pelos elétrons. Portanto a condutividade dos semicondutores à temperatura ambiente é causada pela excitação de uns poucos elétrons da banda de valência para a banda de condução. A quantidade de energia necessária para tirar um elétron da banda de valência e levá-lo para a banda de condução é que determina se um sólido será um condutor, semicondutor ou isolante. Para um semicondutor esta energia é em torno de 1 eV (elétron-volt), para isolantes esta energia é dezenas de vezes maior (CALLISTER, 1991).

Além disso, as características elétricas destes materiais são extremamente sensíveis à presença de diminutas concentrações de átomos de impurezas, cujas concentrações podem ser controladas ao longo de pequenas regiões espaciais como interstícios e vacância.

Os semicondutores podem ser classificados como: intrínsecos e extrínsecos.

- **Intrínseco:** São semicondutores puros, ou seja, sem nenhuma espécie de dopante em sua estrutura original;
- **Extrínseco:** Virtualmente todos os semicondutores comerciais são extrínsecos; isto é, o comportamento elétrico é determinado por impurezas, que, quando presentes em concentrações até mesmo diminutas, introduzem elétrons em excesso ou buracos (falta de elétrons) em excesso. Por exemplo, uma concentração de impureza de 1 átomo em 10^{12} é insuficiente para tornar o silício extrínseco à temperatura ambiente. Este ainda pode ser do tipo *n* ou *p*.

- ✓ Os semicondutores com predominância de elétrons são chamados do tipo N.
- ✓ Os semicondutores com predominância de buracos são chamados do tipo P.

Muitas substâncias orgânicas e inorgânicas podem absorver energia, atingindo um estado excitado, e, quando de seu retorno ao estado fundamental, emitem radiação eletromagnética, geralmente no visível ou quase visível. Este comportamento, denominado luminescência, envolve transições radiativas entre níveis energéticos eletrônicos do material e podem ser causados por muitos tipos de energia (GILLILAND, 1997).

O processo fundamental de excitação e emissão para um dado material hipotético é ilustrado na Figura 1.

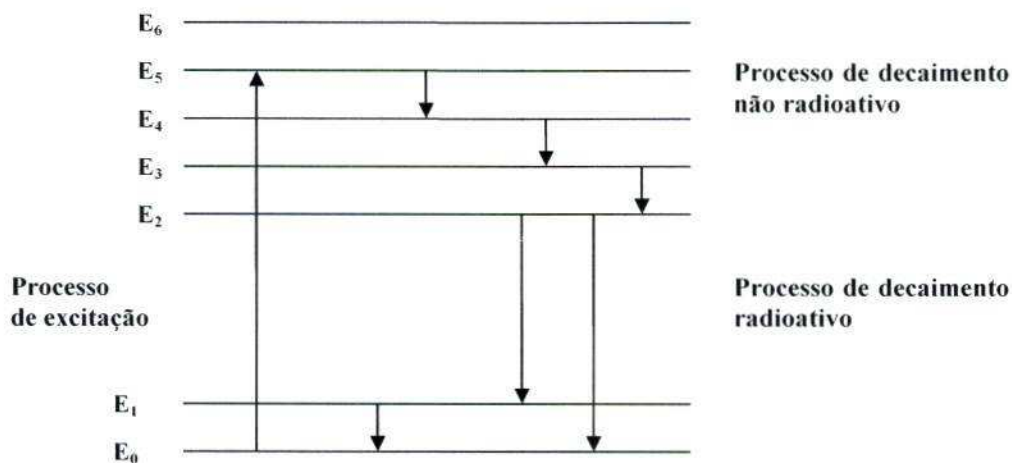


Figura 1 – Processo fundamental de emissão e excitação para um material hipotético.

O estado fundamental tem energia E_0 e os demais estados excitados vão de E_1 a E_6 . Por um dos mecanismos previamente citado, o material é elevado de E_0 para E_5 . Os “gaps” de energia entre níveis adjacentes de E_5 a E_2 são pequenos, enquanto de E_2 para E_1 um “gap” grande se apresenta. Se o “gap” entre um nível excitado e um nível adjacente mais baixo é pequeno, o material no estado excitado tende a decair não radiativamente. Tipicamente, relaxação não-radiativa ocorre por geração de fônons, que

produz calor para as vibrações da rede. Imperfeições locais de rede como defeitos pontuais (intersticiais, vacância etc.), defeitos de linha (deslocamento) e defeitos volumétricos (contorno de grão) também agem como centros de recombinação não-radiativa, que é deletéria para a eficiência radiativa (RACK e HOLLOWAY, 1998). O decaimento radiativo, isto é, a transição de um nível eletrônico mais alto para um mais baixo, que é acompanhado pela emissão de um fóton, só ocorre quando o “gap” entre os níveis considerados está acima de um valor crítico. Conseqüentemente, quando o material da Figura 1 é excitado para o nível E_5 , perde energia na forma de calor, em cascata: do nível 5 para o nível 4, daí para o nível 3, terminando no nível 2. Como o “gap” entre os níveis 2 e 1 está acima do valor crítico, o material decai radiativamente do nível 2, emitindo um fóton, e termina no estado 1 ou 0. Se esse material decai radiativamente para o estado 1, ele retorna ao estado fundamental (nível 0) com emissão não-radiativa (GAMA, 2000).

3.1.1-Materiais semicondutores

Materiais semicondutores são caracterizados pela presença de ligações iônicas entre os átomos, formando uma classe importante de materiais com aplicações no campo dos “displays” (televisores, diodos de emissão de luz etc.). Geralmente apresentam uma banda de “gap” não muito larga, com uma quantidade de elétrons detectáveis estimulados através do “gap” em temperatura ambiente, exibindo, nesta mesma temperatura, condutividade muito baixa.

A incorporação ou dopagem de íons em matrizes sólidas semicondutoras, proporcionam luminescência devido às transições entre níveis internos 3d e é observada em vários materiais. Devido esta forte característica luminescente em conseqüência da configuração eletrônica, os íons de metais de transição têm sido amplamente utilizados em pesquisas com geração de luz visível por conversão de energia, no estado sólido (BLAZANT et al., 1980).

Vários materiais semicondutores podem ser utilizados como rede hospedeira. No entanto, os óxidos semicondutores apresentam melhores características quando comparados aos fósforos convencionais à base de enxofre. Óxidos semicondutores apresentam maior estabilidade térmica, alta eficiência de luminescência (MCKITTRICK et al., 1999), além de serem quimicamente inerte (GARCÍA-HIPÓLITO et al., 2003).

3.1.2-Bandas de energia em semicondutores

Os elétrons de valência de espécies atômicas são responsáveis pelos bem conhecidos níveis de energia e transição em elementos gasosos. Estes níveis de energia de íons livres alteram-se significativamente quando um número grande de átomos começa a se sobrepor e a interagir mutuamente. Essa interação causa uma mudança nos níveis de energia, em obediência ao princípio de exclusão de Pauli, formando uma banda de níveis. Esta nova distribuição de níveis de energia depende fortemente da distância interatômica e é, também, anisotrópica. Todo semicondutor é completo e unicamente caracterizado pela estrutura de bandas (PIANARO, 1990). A estrutura de banda para um semicondutor é apresentada na Figura 2.

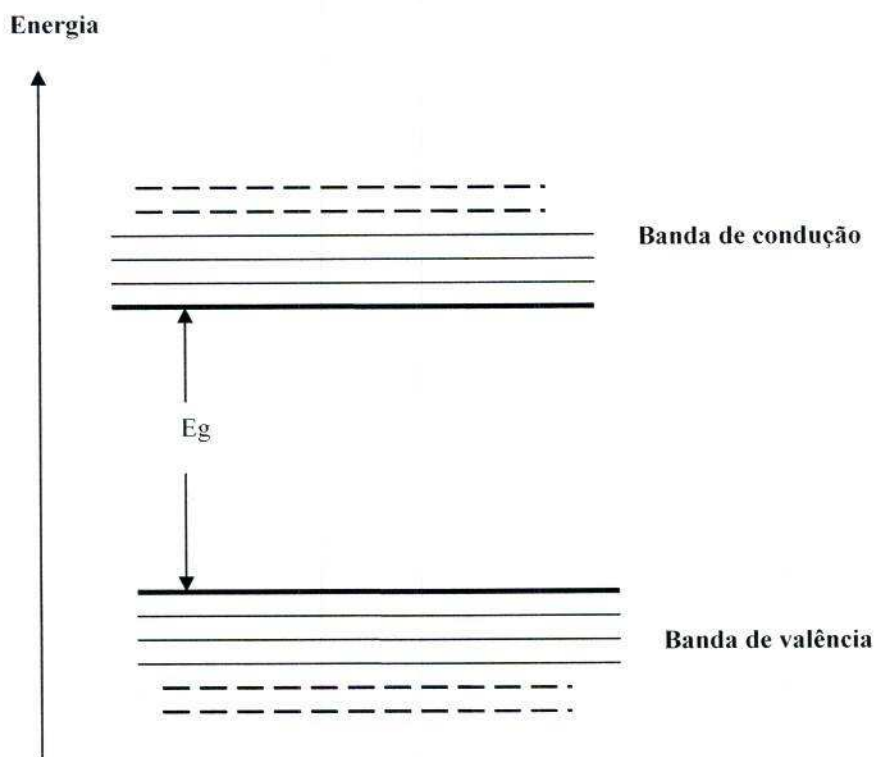


Figura 2 – Representação esquemática da estrutura de bandas de um semicondutor.

Em temperatura de zero kelvin, os elétrons ocupam só as bandas de energia mais baixa; a banda ocupada do topo é chamada de banda de valência. A banda mais próxima da de energia mais alta é denominada de banda de condução. A energia entre duas bandas, nomeada energia do “gap”, é designada por E_g .

3.2 - Óxido de Zinco

O óxido de zinco é um composto químico encontrado naturalmente no mineral chamado zincita, e que possui diversas aplicações tecnológicas, tais como: dispositivos piezoelétrico, dielétricos, óptico-acústicos, fotoeletroquímicos e semicondutores. Além disso, é um material semicondutor do grupo II-VI que possui um “gap” de energia largo em torno de $E_g = 3,2\text{eV}$, grande faixa de energia de excitação e condutividade elétrica controlada etc (GHOSH et al., 2007), e que se cristaliza na estrutura hexagonal do tipo da wurtzita, ou seja, possui íons de oxigênio e zinco que se arranjam espacialmente de forma que, os íons de **O** organizam-se em uma estrutura hexagonal fechada, enquanto os íons de **Zn** ocupam o centro da estrutura tetraédrica distorcida (MARTINS et al., 2004). Os íons assim dispostos formam uma sobreposição de planos segundo a sequência **ABABAB...**, de íons de oxigênio (BORG e DIENES, 1992) conforme a aproximação mostrada na Figura 3b. A estrutura do ZnO hexagonal no padrão da wurtzita é mostrada na Figura 3a, onde verificamos que , cada íon de zinco está envolvido por quatro íons de oxigênio numa geometria tetraédrica.

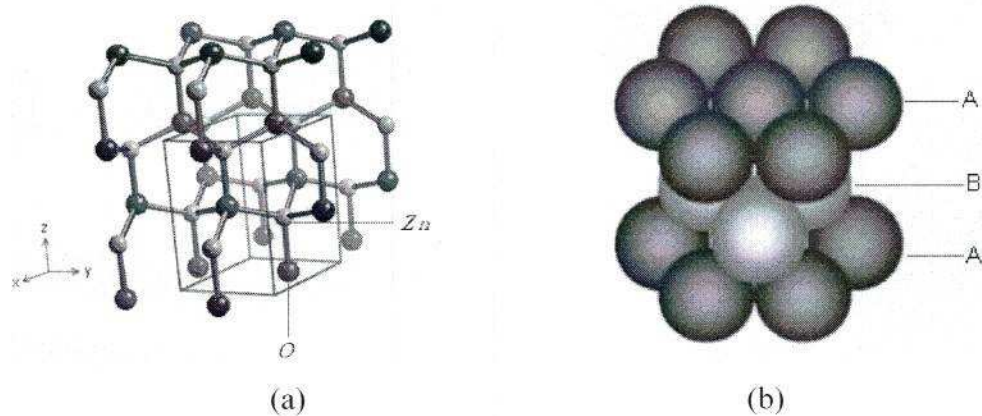


Figura 3 - (a) Estrutura cristalina hexagonal do óxido de zinco no padrão da wurtzita; (b) sobreposição de camadas na estrutura hexagonal do ZnO. Fonte: LQES

Na sua forma estável, a wurtzita, o ZnO apresenta-se como semicondutor do tipo *n* devido a um desvio da estequiometria. Este desvio é explicado como consequência da presença de defeitos intrínsecos do material, como vacância de oxigênio e átomos de zinco intersticiais, ou ainda a presença de hidrogênio, introduzido devido à atmosfera usada durante a síntese da amostra (OZGUR. et al, 2005). Devido a sua forma policristalina, este material cerâmico tem sido aplicado em diversas áreas tais como

transdutores de características piezoelétricos, varistores, filmes finos transparentes condutores, DMS entre outras (FURDYNA, 1988).

Nos últimos anos uma grande quantidade de artigos reporta as propriedades ópticas no processo de dopagem do ZnO com metais de transição. A seguir será mostrado um breve relato de alguns trabalhos nesta área de conhecimento científico e tecnológico.

JAE et al (2004) quando estudou ZnO dopado com cobalto (Co^{2+}) pelo método da deposição por laser pulsado (PLD) nas composições de 0,06 a 0,3mols de cobalto, observou uma mudança na banda de energia do “gap” E_g com o aumento da concentração de dopante. Mesmo resultado foi observado por DEKA et al (2005) estudando ZnO dopado com cobalto pelo método da combustão nas composições 0,05 a 0,15 mols de cobalto.

PETRA LOMMENS et al (2005) estudando ZnO dopado com cobalto pelo método da co-precipitação a uma composição de 2% de cobalto, observou um comportamento fotoluminescente do pó.

MOBALLEGH et al (2007) estudando nanopartículas de ZnO dopado com cobalto (Co^{2+}) a diferentes temperaturas de calcinação pelo método mecanoquímico (MCP), observou que com o aumento da temperatura de calcinação há um aumento da transmitância da energia do UV.

SUWANBOON et al (2008) estudando nanopartículas de ZnO dopado com Al pelo método da precipitação nas composições 3 a 10 mol% de alumínio, observou um aumento na banda de gap óptico com o aumento da quantidade de dopante.

LI et al (2008) estudando nanocompósitos de ZnO dopado com ZnS pelo método da co-precipitação, observou um aumento do espectro de emissão para os pós de ZnO dopados com ZnS.

IRIMPAN et al (2008) estudando nanocompósitos de ZnO dopados com TiO_2 pelo método da precipitação nas composições de 0,1 a 5% de dopante, observou um aumento das bandas de emissão com o aumento da quantidade de dopante.

3.3 - Método Pechini

Muitos métodos convencionais utilizados para a obtenção de pós cerâmicos têm sido considerados não adequados para muitas aplicações avançadas, onde a formação de aglomerados unidos fortemente acarreta em um difícil comportamento durante a

sinterização. Além do mais, a formação de fases indesejáveis, crescimento de grão anormal, baixa reprodutibilidade e imprecisão no controle estequiométrico dos cátions contribuem como pontos negativos (KAKIHANA et al, 1998).

Nos últimos anos o método dos precursores poliméricos (método Pechini) tem sido muito investigado no intuito de melhorar as características dos pós, uma vez que permite a síntese de pós cerâmicos com controle preciso de estequiometria, boa sinterabilidade e controle do tamanho das partículas e da morfologia dos pós. Mas este método é ainda pouco estudado para aplicação em DMS.

PECHINI (1967) desenvolveu uma síntese química baseada em poliésteres a partir de citratos baseada na formação de uma resina polimérica produzida pela poliesterificação entre um complexo metálico quelatado, usando ácidos hidrocarboxílicos (como ácido cítrico ou ácido maleico), e um álcool polihidróxi, como o etileno glicol. O mérito maior desse processo é obter um precursor polimérico homogêneo, compostos de moléculas poliméricas ramificadas em que os cátions se encontram uniformemente distribuídos e com a mesma estequiometria dos metais constituintes nos óxidos finais (LESSING, 1989).

A Figura 4 mostra a reação entre o íon metálico (M^{2+}) e o ácido cítrico:

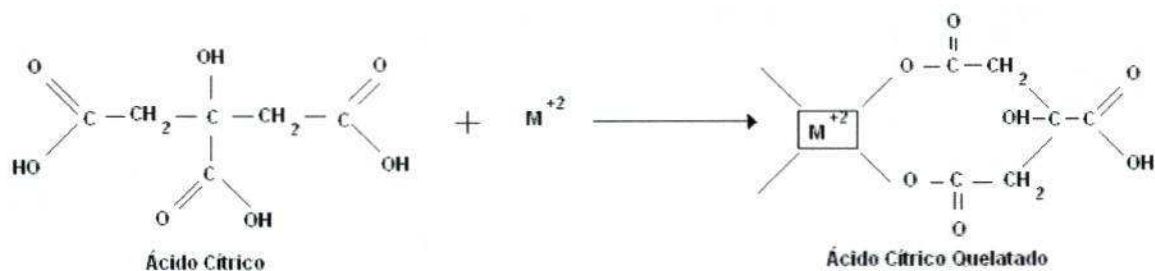


Figura 4 - Reação química de quelatação do ácido cítrico (citrato metálico). Fonte: GAMA, (2000).

A reação química entre o ácido cítrico quelatado e o etileno glicol provocam reações de esterificação e poliesterificação, havendo assim a formação da resina polimérica, após a remoção do excesso de água. A Figura 5 mostra uma representação esquemática das reações de esterificação e poliesterificação (LEITE et al, 1995).

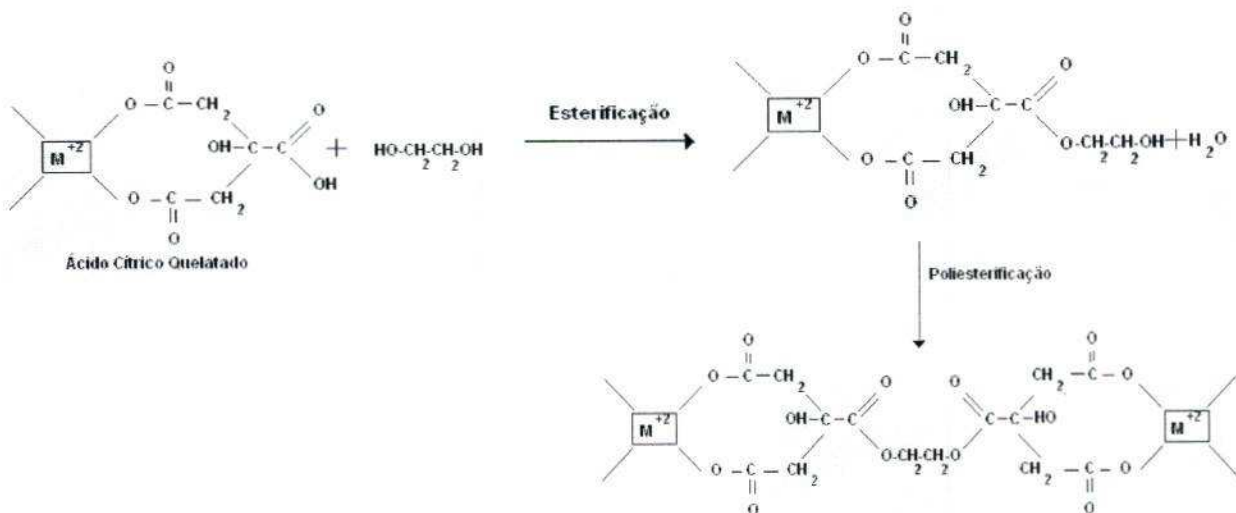


Figura 5 - Representação esquemática das reações de esterificação e poliesterificação.

Fonte: GAMA, (2000).

A partir do momento em que se aquece a resina polimérica a um valor de temperatura superior a $300^{\circ}C$, tem-se início a quebra das ligações do polímero com conseqüente expansão da resina pelo aprisionamento dos gases H_2O , CO_2 e CO . Após a decomposição forma-se o que se denomina “puff”. O “puff” ou resina expandida constitui-se de material semicarbonizado, portanto preto, mostrando um reticulado macroscópico e frágil semelhante a uma espuma. O material da calcinação primária ou pirólise é desagregado e calcinado em temperaturas relativamente baixas, produzindo óxidos particulados finos combinados quimicamente e com boa estequiometria, sendo dessa forma monofásicos.

3.4 Filmes Finos

A ciência e a tecnologia dos filmes finos têm um papel crucial nas indústrias de alta tecnologia e no mundo moderno em geral. O início do uso sistemático de filmes finos ocorreu na microeletrônica, mas existem numerosas e crescentes aplicações em outros setores, como, por exemplo, nas telecomunicações, nos revestimentos protetores, nos revestimentos ópticos, entre outros. Um filme fino é um sólido ou um líquido, tal que uma de suas dimensões seja muito menor do que as outras duas. Geralmente os filmes são classificados em filmes espessos (espessura maior que $1 \mu m$) e finos (espessura igual ou menor que $1 \mu m$) (SIGAUD, 2005).

Os filmes são feitos com metais isolantes, semicondutores ou supercondutores, dependendo da aplicação desejada. Eles são usados em inúmeras aplicações, como resistores, capacitores, contatos metálicos em dispositivos semicondutores, camadas magnéticas em dispositivos de gravação, camadas dielétricas em dispositivos optoeletrônico, dispositivos de filmes semi ou supercondutores, etc. (REZENDE, 2004). Os filmes finos podem ser preparados por vários métodos diferentes, dependendo da composição, estrutura, espessura e aplicação. Todos eles se baseiam na deposição gradual de átomos ou moléculas do material desejado sobre a superfície de outro material que serve de apoio, chamado **substrato**. Dentre os métodos mais utilizados estão a deposição em alto vácuo, sol-gel, spray pirólise, etc para filmes mais finos (de algumas camadas atômicas até 1000 Å), a deposição eletroquímica, a deposição química de vapor e a epitaxia de fase líquida, para filmes mais espessos (REZENDE, 2004).

3.4.1-Filmes de Óxidos Metálicos

Filmes de óxidos de metal de transição podem ser caracterizados como semicondutores do tipo *n* ou *p* dependendo do processo de preparação do óxido. Além disso, estes óxidos passam a ter características condutoras quando são submetidos a processos de dopagem (SILVA, 2001). Vários métodos têm sido empregadas para sintetizar filmes de ZnO, como epitaxia de feixe molecular (MEB), sputtering, deposição laser pulsado (PLD), mas todas estas técnicas são complexas e onerosas etc. Por outro lado, filmes finos preparados pelo método Pechini tem demonstrado que é um método simples e confiável para muitos sistemas de óxidos e, portanto, candidatos a uma variedade de novas aplicações tecnológicas (RANGEL, 2007 e LEITE,2004). As principais vantagens deste método são baixo custo, boa homogeneidade, alta pureza, e uma habilidade de formar uma camada utilizando uma grande área de substrato usando dip ou spin coatings (VILA, 2002). No contexto dos aspectos tecnológicos, filmes de óxidos em especial filmes de óxido de zinco (ZnO) ganharam bastante atenção por se tratar de um material transparente. Devido as suas propriedades condutoras, são usados como heterojunções e sensores de gases. Também encontram aplicação como dispositivos de onda acústica superficial por possuir elevada constante piezoelétrica (SILVA, 2001).

3.5 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

3.5.1 – Difração de raios-X

A técnica de difração de raios-X (DRX) parte do princípio de que, devido à característica cristalina, os materiais adquirem uma organização atômica espacial tal que, planos atômicos compactos paralelos são formados distanciando-se um do outro por uma distância fixa d denominada distância interplanar. Dessa forma, quando um feixe de raios-X incide no material, o mesmo interage com os átomos presentes, originando o fenômeno de difração. Se o caminho percorrido pelo feixe for um múltiplo inteiro positivo do comprimento de onda dos raios-X, ocorrerá difração de ondas com uma interferência construtiva. Isso significa que as amplitudes das ondas se somarão. Por meio desse fenômeno observado surgiu a lei de Bragg, estabelecendo uma relação entre o ângulo de difração e as distâncias entre os planos que a originam, dada pela Equação 01 abaixo:

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (1)$$

Onde: n - ordem de reflexão (número inteiro); λ - comprimento de onda característico; θ - ângulo de difração e d - distância interplanar.

Os raios-X são produzidos a partir do bombardeamento de um metal alvo (cobre - Cu, por exemplo) por elétrons acelerados, onde há liberação de 99% de calor, sendo que a energia restante é da radiação característica pertencente a este elemento com comprimento de onda aproximado de $\lambda = 1,542 \text{ \AA}$ para o Cu (SOUZA SANTOS, 1989).

Podemos também estimar o tamanho médio de cristalito e os parâmetros de rede através da difratometria de raios-X. Na determinação do tamanho de cristalito, um dos métodos mais simples utilizados baseia-se no cálculo por uma função do tipo Lorentziana ou pseudo-voigth pelos dados de difração considerando a meia altura e a largura dos picos de difração de raios -X aplicando-se a equação de Scherrer, Equação 02:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (2)$$

Onde: D - tamanho médio de cristalito; K - constante de proporcionalidade de valor 0,9; λ - comprimento de onda da radiação incidente; β - largura à meia altura do pico; θ - ângulo de difração de Bragg em radianos.

A largura à meia altura pode ser corrigida pela Equação 03 abaixo:

$$\beta = (B^2 - b^2)^{1/2} \quad (3)$$

Onde: B e b são as larguras à meia altura dos picos difratados da amostra e padrão respectivamente (CULLITY, 1978).

Os parâmetros de rede podem ser obtidos através da rotina DICVOL91 for Windows, disponível no pacote de programas FullProff (LOUER e ROISNEL, 1993), usando a lei de Vegard's para as misturas sólidas:

$$a(\text{mistura}) = (1 - x).a_1 + x.a_2 \quad (\text{Eq. 1})$$

Onde: (1 - x) e x correspondem às porcentagens quantitativas das fases 1 e 2, respectivamente, sendo que a fase 1 corresponde àquela presente em menor quantidade, e a₁ e a₂ aos parâmetros de rede das respectivas fases.

A cristalinidade foi medida através da razão entre a área integrada dos picos de difração da porção cristalina e a área integrada da fração amorfa, usando o "software Crystallinity" fornecido pelo fabricante do difratômetro "Shimadzu".

3.5.2 – Análise Textural

Segundo FLORY (1953), a adsorção com nitrogênio (N₂) pode ser aplicada para se avaliar os materiais porosos cujo tamanho dos poros seguem a seguinte classificação: i) diâmetros inferiores a 2nm são denominados de microporos, ii) diâmetros de poros entre 2-50nm são classificados como mesoporos e iii) acima de 50nm macroporos. Esta técnica possibilita a construção de isotermas de adsorção e dessorção gasosa, das quais se extraem informações como a área superficial, volume do poro, morfologia e distribuição do tamanho dos poros (GREGG e SING, 1982). Para análise da área superficial BET (modelo proposto por Brunauer, Emmet e Teller), se considera o volume de gás N₂ adsorvido na superfície dos sólidos por interações físicas, sob um regime de baixa temperatura e pressão. De posse do valor da área superficial das partículas analisadas, pode-se obter o diâmetro esférico equivalente dado pela equação 04 abaixo (SANTILLI e PULCINELLI, 1993; REED, 1996):

$$D_{BET} = \frac{6}{\rho S_{esp}} \quad (4)$$

Onde: D_{BET} - diâmetro esférico equivalente (nm); ρ - densidade teórica (g/cm^3); S_{esp} - área superficial específica (m^2/g). A Densidade teórica do óxido de zinco de $5,71\text{g/cm}^3$ obtida da ficha padrão JCPDS 79-0205 do banco de dados do programa de raios-X foi utilizada para cálculo do tamanho de partícula (T_p) neste trabalho usando a equação 4, acima.

BRAUNAUER et al., (1940), propuseram uma classificação BDDT, ilustrada na Figura 06, que associa a forma das isotermas de adsorção às dimensões e características dos poros presentes no sólido. Para obtenção das curvas são construídos gráficos de V (volume de gás adsorvido) em função de P/P_0 (pressão relativa).

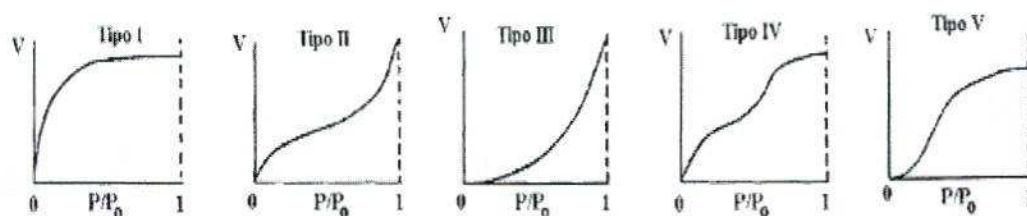


Figura 6 - Tipos de isotermas de adsorção na classificação BDDT. BRAUNAUER et al., (1940)

De acordo com essa classificação os tipos de isotermas representam:

- Isoterma tipo I: característica de sistemas que apresentam microporos, onde os poros excedem um pouco o diâmetro molecular do adsorvente. Ocorre quando a adsorção é limitada a poucas camadas moleculares.
- Isoterma tipos II e IV: são mais frequentes em medidas de adsorção, ocorrem em sistemas não porosos ou com poros no intervalo de mesoporos ou macroporos (diâmetro superior a 50 nm). O ponto de inflexão ou “joelho” da isoterma corresponde à ocorrência da formação da primeira camada adsorvida que recobre toda a superfície do material. Um brusco aumento do volume de gás adsorvido para pequenos valores de P/P_0 , na isoterma do tipo IV, indica a presença de microporos associados à mesoporos (STORCK et al., 1998).
- Isotermas tipos III e V: ocorrem quando o calor de adsorção entre as moléculas adsorventes é menor do que o calor de liquefação. Deste modo, as moléculas do

gás adsorvido têm maior afinidade umas com as outras do que com a superfície do sólido, prejudicando a análise de área superficial e da porosidade.

A histerese é um fenômeno que resulta da diferença entre o mecanismo de condensação e evaporação do gás adsorvido. Este processo ocorre em diferentes valores de pressão relativa e sua forma é determinada principalmente pela geometria dos poros. Tanto o perfil das isotermas, quanto o da histerese fornecem informações a respeito da textura do sólido (SANTILLI e PULCINELLI, 1993). Os tipos mais frequentes de histereses, observadas nos sólidos podem ser classificados, segundo IUPAC (*Internacional Union of Pure and Applied Chemistry*), em quatro tipos (BRAUNAUER et al., 1940; SANTILLI e PULCINELLI, 1993; STORCK et al., 1998; GREGG e SING, 1982) representados pela Figura 07.

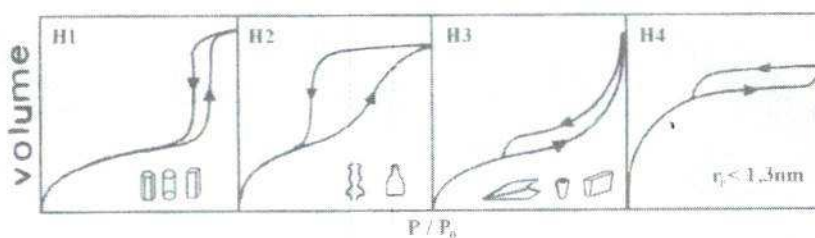


Figura 7 - Tipos mais frequentes de histerese em isotermas de adsorção e dessorção e a relação com o formato dos poros: P_0 é pressão de saturação e P a pressão de equilíbrio segundo a IUPAC. (BRAUNAUER et al., 1940)

O tipo H1 de histerese é encontrado em materiais cujos poros são regulares, de formato cilíndrico e/ou poliédrico com as extremidades abertas. O tipo H2 é formado pela composição de poros cilíndricos abertos e fechados com estrangulações, resultando numa morfologia irregular do tipo “garrafa”. Na histerese H3 os poros apresentam formato de cunhas, cones e/ou placas paralelas. O tipo H4 ocorre em sólidos cujo raio do poro r_p é menor do que 1,3 nm, ou seja, com as dimensões da molécula do adsorbato, a morfologia dos poros não é definida.

3.5.3 – Microscopia Eletrônica de Varredura

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) é uma das técnicas de caracterização mais difundidas na análise morfológica de partículas e na microestrutura dos materiais (SMITH, 1998). A técnica consiste em incidir um feixe de elétrons,

gerado em um canhão, que é desmagnificado por um conjunto de lentes eletromagnéticas que agem como condensadores. Este feixe, mediante bobinas defletoras, faz uma varredura na superfície da amostra, provocando uma série de sinais, dos quais se destacam inicialmente os elétrons secundários com cerca de 50 eV. A aplicação de uma fina camada de metal inibe o surgimento de cargas eletrostáticas sobre a superfície do material se este não for condutor. Os elétrons secundários são captados por um detector cuja resposta modula o brilho de um tubo de raios catódicos, e que é varrido em sincronismo com o feixe eletrônico. Portanto, cada ponto da amostra corresponde um ponto da tela, e nele é mapeada a resposta do objeto ao feixe de excitação. O aumento é obtido pela relação entre a área varrida sobre a amostra e a área da tela do tubo (PADILHA & FILHO, 1985).

3.5.4 – Análise Termogravimétrica

Conceitua-se análise térmica como um conjunto de técnicas que permite medir as mudanças de uma propriedade física ou química de uma substância ou material em função da temperatura ou tempo, enquanto a substância é submetida a uma programação controlada de temperatura. (MOTHÉ e AZEVEDO, 2002).

As áreas de aplicação da análise térmica incluem os seguintes estudos: decomposição térmica; determinação de umidade, de voláteis, de resíduos e de teor de cinzas; oxidação térmica; cinética de reação de cura e cristalização; diagrama de fases; determinação de calor específica; determinação de transição vítrea, de fusão, tempo de armazenamento (shelf-life); dentre outros.

As vantagens da análise térmica são muitas (necessita de uma pequena quantidade de amostra para os ensaios, variedade de resultados em um único gráfico, não há necessidade de preparo da amostra), e sua aplicabilidade ocorre em diversas áreas: alimentícia, catalise cerâmica, engenharia civil, farmacêutica, inorgânica, orgânica, petroquímica, polímeros, vidros, dentre outras. Mas há algumas desvantagens no uso da análise térmica, como o custo relativamente alto dos equipamentos e ser ela uma técnica destrutiva (MOTHÉ e AZEVEDO, 2002).

3.5.4.1-Termogravimetria (TG)

A termogravimetria ou análise termogravimétrica baseia-se no estudo da variação de massa de uma amostra, resultante de uma transformação física (sublimação, evaporação, condensação) ou química (degradação, decomposição, oxidação) em função do tempo ou da temperatura. Em outras palavras, pode ser definida como um processo contínuo que mede a variação de massa (perda ou ganho) de uma substância ou material como uma função da temperatura e /ou tempo.

A termogravimetria é uma técnica muito utilizada na caracterização do perfil de degradação de polímeros e de outros tantos materiais. A exposição à temperatura elevada pode, algumas vezes, alterar a estrutura química e, por consequência, as propriedades físicas dos materiais. Portanto, a curva de degradação térmica, em condições não isotérmicas, mostra o perfil da resistência ou estabilidade térmica que o material apresenta quando submetido a uma varredura de temperatura.

Curvas TG são de natureza empírica, pois vão depender principalmente dos seguintes parâmetros: amostra e tipo de equipamento usado. Daí as dificuldades de se fazer comparações significativas entre diferentes laboratórios, mas a utilização de termobalança comercialmente disponíveis tem melhorado muito este quadro. A estabilidade térmica é definida como a capacidade da substância em manter suas propriedades, durante o processamento térmico, o mais próximo possível de suas características iniciais. A estabilidade térmica necessita de ser considerada em termos do ambiente imposto ao material e das funções que ele deve executar.

Como em qualquer técnica experimental, existem na termogravimetria alguns fatores que afetam a natureza, precisão e acurácia nos resultados experimentais. A TG provavelmente tem um número largo de variáveis devido à natureza dinâmica da variação da temperatura na amostra. Basicamente, os fatores que podem influenciar a curva de variação de massa da amostra são classificados em duas categorias: os fatores relacionados ao equipamento e às características da amostra (MOTHÉ e AZEVEDO, 2002).

3.5.5 Microscopia de Força Atômica (AFM)

O **AFM**, ou microscópio de força atômica, ou ainda, **SFM** (*Scanning Force Microscope*), foi inventado por Binnig, Quate e Gerber, após observação que a ponta do STM exerce forças sobre a superfície da amostra na mesma ordem das forças

interatômicas, ou seja, o AFM usa interação entre as forças sonda-amostra para traçar o mapa da superfície (FUKUI, 1992).

O microscópio de força atômica pode ser operado de diversos modos. Entretanto, seu princípio fundamental é a medida das deflexões de um suporte em cuja extremidade livre está montada a sonda. Estas deflexões são causadas pelas forças que agem entre a sonda e a amostra.

Os modos de fazer as imagens, também chamados modos de varredura ou de operação, referem-se fundamentalmente à distância mantida entre a sonda (ponteira) e a amostra, no momento da varredura, e às formas de movimentar a ponteira sobre a superfície a ser estudada.

Estes modos de fazer imagens podem ser classificados em dois tipos: modo contato e modo não-contato, dependendo das forças líquidas entre a ponteira e a amostra. Quando o aparelho é operado na **região atrativa**, o método chama-se **não-contato**. Nesta região, o “*cantilever*” de AFM se enverga na direção da amostra. A operação na **região repulsiva** chama-se **contato** e o “*cantilever*” se dobra, afastando-se da amostra.

A figura 8 mostra a deflexão do “*cantilever*” em ambos os modos. No modo de não contato ele é atraído pelas forças de capilaridade da camada de contaminação ou pelas forças de Van der Waals (EISENSCHITZ e LONDON, 1930), quando a amostra é limpa. No modo de contato, vê-se como a deflexão do “*cantilever*” é na direção oposta à da amostra.

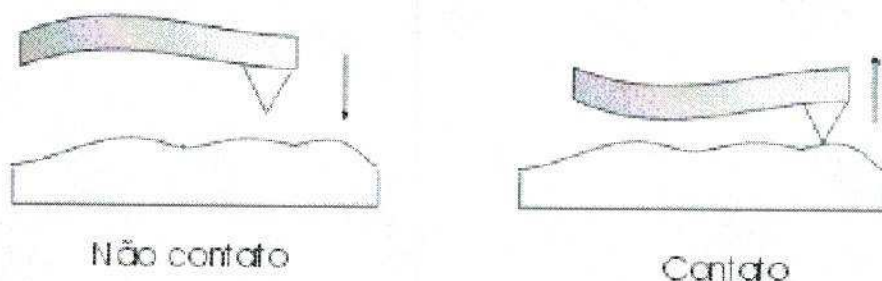


Figura 8 - Deflexão do *cantilever* operando em não-contato e em contato. Fonte Duarte, F. C.

Na Figura 9 estão representadas as duas regiões que determinam os modos de operação do AFM, onde, a área abaixo da linha de força nula, as forças são atrativas e acima da linha do zero, as forças são repulsivas.

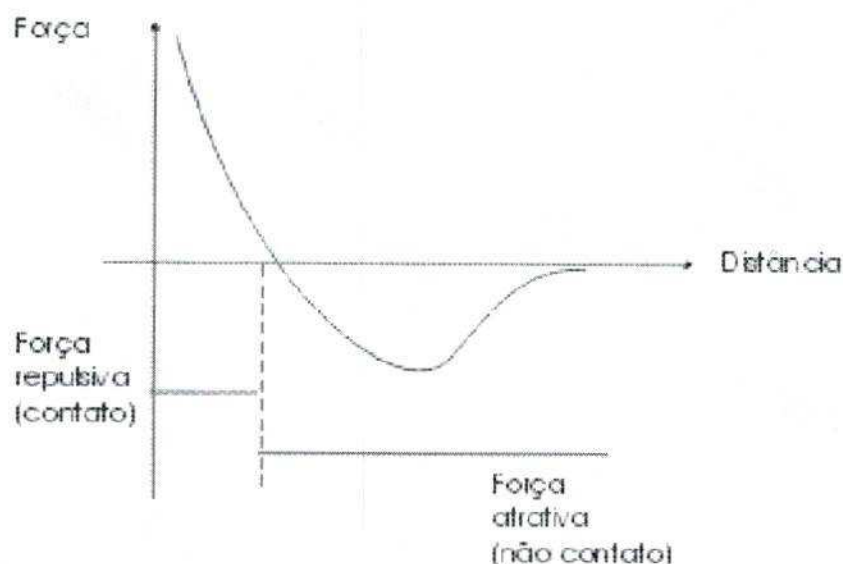


Figura 9 - Forças entre a ponteira e a amostra em função da distância entre elas, com os respectivos regimes de operação. Fonte Duarte, F. C.

Os efeitos de uma variedade de forças atuando entre ponta-amostra podem ser analisados, essas forças incluem as forças atrativas de Van der Waals, forças magnéticas, e forças Coulombianas. (ESAKI, 2000).

Em resumo, quando a ponteira se aproxima da amostra, é primeiramente atraída pela superfície, devido a uma ampla gama de forças atrativas existentes na região, como as forças de Van der Waals. Esta atração aumenta até que, quando a ponteira aproxima-se muito da amostra, os átomos de ambas estão tão próximos começam a se repelir. Esta repulsão eletrostática enfraquece a força atrativa à medida que a distância diminui. A força anula-se quando a distância entre os átomos é da ordem de alguns angstroms (da ordem da distância característica de uma união química). Quando as forças se tornam positivas, podemos dizer que os átomos da ponteira e da amostra estão em contato e as forças repulsivas acabam por dominar.

O modo utilizado no presente trabalho foi o de contato. Neste modo o “cantilever” percorreu a superfície da amostra enquanto, a deflexão do “cantilever” é monitorada pelo detector.

CAPITULO 4

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Os pós de ZnO e filmes dopados com cobalto foram sintetizados pelo método Pechini, no Laboratório de Engenharia de Materiais da Unidade Acadêmica de Materiais no Centro de Ciências e Tecnologia da Universidade Federal de Campina Grande – PB.

4.1 - Materiais

A Tabela I apresenta os reagentes utilizados nesta pesquisa, assim como também suas fórmulas químicas, a pureza dos reagentes, as massas moleculares e os respectivos fornecedores.

Os equipamentos utilizados foram becker de 250ml, termômetro, agitador magnético, placa de aquecimento da Macro Química (MQAMA - 301) com agitação magnética e forno tipo mufla modelo EDG3P-S (3000).

Tabela I – Reagentes, fórmula química, pureza e fornecedor para obtenção dos pós e filme de ZnO dopados com cobalto.

Reagentes	F.Química	Pureza (%)	M.Molecular (g/mol)	Fornecedor
Nitrato de Zinco	$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	98	297,48	ALDRICH
Nitrato de Cobalto	$Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	98	290,44	ALDRICH
Ácido Cítrico	$C_6H_8O_7 \cdot H_2O$	99	210,14	NUCLEAR
Etileno Glicol	$OHCH_2CH_2OH$	99	62,07	ECIBRA

4.2 – Métodos

4.2.1 Preparação dos pós

Para obtenção dos pós cerâmicos pelo método Pechini foram utilizado as seguintes etapas apresentadas pelo fluxograma da Figura 10:

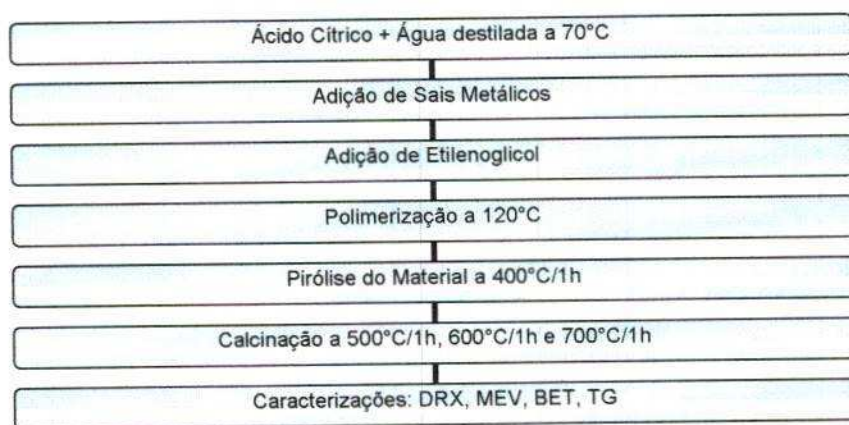


Figura 10 - Fluxograma da Síntese e caracterização de ZnO utilizando o método Pechini.

Em um becker de 250 ml colocamos 200ml de água destilada que foi aquecida a uma temperatura aproximada de 70°C (temperatura controlada por termômetro) em uma placa de aquecimento. Após o alcance da temperatura desejada, iniciamos a adição do ácido cítrico de forma fracionada para que o mesmo dissolva completamente. A relação de ácido cítrico/cátions metálicos foi de 3:1 moles, pois segundo Carreño et al. (2002), esta relação dá melhor formação e estabilidade do citrato metálico.

O sistema foi mantido sob agitação constante auxiliada por um agitador magnético. Posteriormente, adicionamos o nitrato de cobalto II hexahidratado e o nitrato de zinco hexahidratado (sais metálicos) respectivamente, também de forma fracionada para melhor homogeneização.

Com a completa adição dos reagentes acima citados, adicionamos a quantidade de etileno-glicol a uma razão de 40/60 % em massa em relação ao ácido cítrico determinada pelos cálculos estequiométricos. Posteriormente, aumentamos a temperatura da placa até 120°C de forma a dar início, assim, às reações de esterificação e poliesterificação, formando a resina polimérica.

Após a formação da resina polimérica, o material foi pirolizado a uma temperatura de 400°C/1h a uma razão de aquecimento de 10°C/min com intuito de quebrar as ligações do polímero, o que deu origem a uma resina expandida ou material semicarbonizado, preto, mostrando um reticulado macroscópico e frágil, semelhante a uma espuma. O material da calcinação primária ou pirólise foi desagregado em almofariz e peneirado em peneira malha 200 para posterior calcinação nas temperaturas de 500°C por 1 hora e 600°C/1 hora com taxa de aquecimento de 10°C por min, respectivamente, com intuito de produzirmos o material desejado que foi o óxido de zinco dopado com cobalto.

As concentrações de reagentes estequiometricamente calculados para a obtenção dos pós de ZnO com diferentes concentrações de cobalto estão mostrados na Tabela II a seguir.

Tabela II - Concentrações de reagentes estequiometricamente calculados para a obtenção dos pós de ZnO com diferentes concentrações de dopante.

	Nitrato de Zinco Hexahidratado	Nitrato de Cobalto II Hexahidratado	Ácido Cítrico Mono- hidratado	Etilenoglicol
$Zn_{0,975}Co_{0,025}O$	7,143g	0,179g	14,195g	9,29ml
$Zn_{0,950}Co_{0,050}O$	6,974g	0,359g	14,223g	9,31ml
$Zn_{0,925}Co_{0,075}O$	6,803g	0,539g	14,252g	9,33ml
$Zn_{0,900}Co_{0,100}O$	6,663g	0,721g	14,281g	9,35ml

4.2.2 Preparação dos filmes finos

A partir da determinação da composição cuja concentração de cobalto resultou em um sistema monofásico foi preparado os filmes finos do ZnO puro e de ZnO dopado com cobalto (Co^{2+}). O fluxograma da Figura 11 mostra de forma resumida a forma de preparação dos filmes.

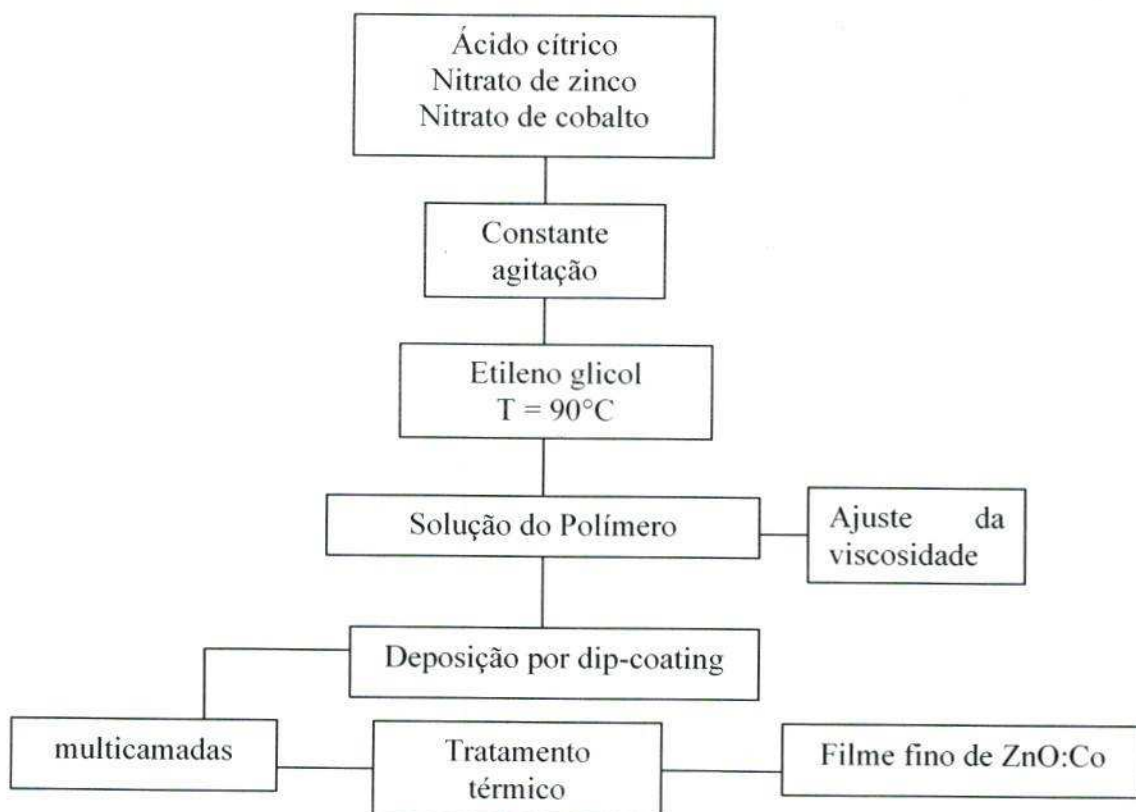


Figura 11 - Fluxograma da síntese dos filmes finos de ZnO puro e ZnO dopado com cobalto (Co^{2+}).

Usando a mesma metodologia descrita no item 4.2.1, foi obtida a resina polimérica de ZnO puro e dopado com 0,025 moles de cobalto (Co^{2+}) para produção dos filmes finos. Foi feito um ajuste da viscosidade para garantir uma boa fixação da resina no substrato durante a etapa de deposição dos filmes. As medidas de viscosidade foram feitas em um viscosímetro Brookfield usando o spindel nº 4. Após experimentos e após análise visual dos filmes, foi estabelecido que a viscosidade fixada para esta deposição seria de 12 cp.

Feito o ajuste da viscosidade, seguimos com a etapa de obtenção dos filmes finos de ZnO puro e dopados com 0,025 moles de cobalto, para isso utilizamos pequenas placas de vidro de borossilicato comum que foi usados como substrato.

Limpeza dos substratos: em um Becker de 250ml, adicionamos água deionizada com detergente que foi aquecido em uma placa aquecedora até uma temperatura de 80°C, depois estes foram lavados com água deionizada por três vezes para eliminar o detergente. Em seguida os substratos foram limpos com álcool isopropílico em ultra-

som por 10 min, depois com acetona em ultra-som também por 10 min. Embora limpos os substratos ainda não estão ativos o suficiente para receber a camada de filme. Para tornar ativar a superfície do substrato, foi preciso atacá-los com uma solução de hidróxido de sódio (NaOH) por um tempo de 1 min, e depois lava-los com água deionizada e em seguida seca-los em estufa por 10 min.

Ativada a superfície dos substratos, fizemos a deposição dos filmes finos através da técnica do “Dip-Coating”, onde seguimos o seguinte procedimento: A placa de vidro presa em um suporte que foi preso as garras do “dip-coating”, fizemos a imersão deste na resina polimérica por um tempo de 1 min. A camada de filme obtida foi levada a secar em uma estufa a uma temperatura de 100°C por 10 min. Este procedimento se repetiu por mais seis vezes até que obtivéssemos um filme com uma espessura considerável. Depois de obtido os filmes, estes foram submetidos a tratamento térmico em duas etapas. Na primeira etapa, os filmes foram aquecidos até a temperatura de 300°C a uma taxa de aquecimento de 1°C por min por um tempo de 2 horas, para promover a queima da matéria orgânica. Na segunda etapa os filmes foram aquecidos até a temperatura de 550°C a uma taxa de aquecimento de 5°C por um tempo de 2 horas, para promover a cristalização dos filmes. Após obtenção dos filmes, eles foram enviados para caracterização.

4.3 – Caracterizações

4.3.1 – Caracterização do Pó e do Filme

Os dados de difração de raios-X do pó foram obtidos com o auxílio de um difratômetro de raios-X SHIMADZU (modelo XRD 6000) utilizando-se fonte de radiação monocromática Cu-K α de $\lambda = 1,5418^\circ$, com tensão de 40Kv e uma corrente de 30mA. Estes ensaios foram feitos no Departamento de Engenharia de Materiais - UFCG. As leituras feitas varreram a faixa entre 5° e 75°. De posse dos dados de difração de raios-X e com auxílio do programa **Pmgr**, determinamos a cristalinidade e o tamanho de cristalito das composições em estudo. Os parâmetros de rede foram calculados com o programa Fullproff (RODRIGUES-CARVAJAL, 1993).

O difratograma de raios-X do filme fino foi obtido com auxílio de um difratômetro de raios-X (Rigaku, Rotaflex RU200B) com radiação Cu-K α $\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$, com tensão de 50 kV e corrente de 100 mA e uma configuração θ° - $2\theta^\circ$, usando um monocromador de grafite. A varredura foi em intervalo entre 5 e 75° ($2\theta^\circ$) com uma

dimensão de $0,02^\circ$ e um tempo de passo de 1,0s. Estes ensaios foram feitos no Instituto de Física de São Carlos - USP.

Os resultados de análise textural tais como: área superficial e curvas de adsorção/dessorção por N_2 foram obtidas em um equipamento ASAP 2010 v.5.02 A no Laboratório de Carvão Ativado – UFPB de João Pessoa. Para a análise dos resultados foi utilizada a teoria desenvolvida por Braunauer, Emmet e Teller, assim também como dados da IUPAC.

A análise de microscopia eletrônica de varredura foi obtida em um equipamento Philips, XL30 FEG SEM, do Departamento de Física da Universidade Federal de Pernambuco. Com relação a microscopia do filme, este foi obtido em um equipamento Zeiss (DSM-940A) equipado com um campo de emissão (FEG - SEM), fornecendo mais de 100000 X ampliação. Estes ensaios foram feitos no Instituto de Física de São Carlos - USP.

A análise termogravimétrica foi feita utilizando-se o pó resultante da pirólise a 400°C para todas as fases. O material de referência foi à alumina calcinada. A atmosfera foi de ar contínuo com taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$. O equipamento utilizado foi o analisador térmico simultâneo modelo STA 409 Netsch, do Instituto de Física de São Carlos - USP.

A caracterização microestrutural dos filmes finos foi realizado utilizando um microscópio de força atômica Digital Instrument-Nano Scope IIIa. A rugosidade superficial do filme foi medida a temperatura ambiente (25°C) utilizando o modo contato. Estes ensaios foram feitos no Instituto de Física de São Carlos - USP.

4.3.2 Caracterizações Ópticas dos Filmes

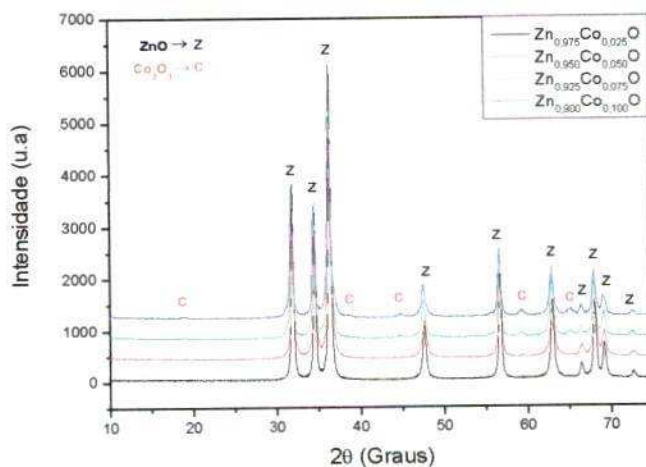
As medidas de transmitância óptica foram realizadas em um espectrofotômetro Cary 5G UV-Vis-NIR (Varian-Austrália), com comprimentos de onda 200-1100 nm. Por último, a refletância difusa dos filmes finos foi medida através de um espectrofotômetro (Minolta, CM2600d), com variação de 400 e 700 nm. Estes ensaios foram feitos no Instituto de Física de São Carlos - USP.

CAPITULO 5

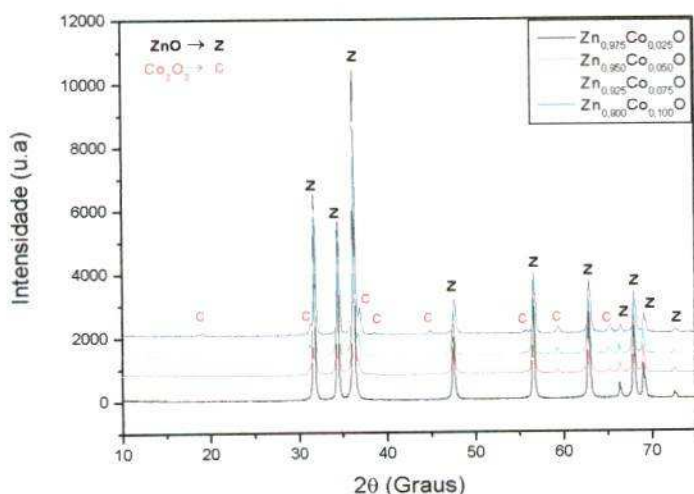
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os pós de ZnO dopados com várias concentrações de cobalto (Co^{2+}), foram obtidos pelo método Pechini e calcinados a temperatura de 500°C , 600°C e 700°C por uma hora. Estudos preliminares de difração de raios-X foram inicialmente realizados visando determinar qual a concentração adequada de dopante para se obter um pó com estrutura cristalina e monofásica. Determinada esta concentração, foram produzidos filmes finos de ZnO dopados com cobalto. Para melhor compreensão dos resultados, estes foram divididos em duas etapas. A primeira corresponde aos dados referentes à obtenção do pó. A segunda corresponde aos dados referentes à obtenção dos filmes finos. Em seguida, serão apresentados os resultados das seguintes caracterizações: distribuição de tamanho de partículas, análise das características texturais (curvas de BET), análise morfológica e análise termogravimétrica para o pó de ZnO dopado. Para os filmes finos de ZnO dopados com cobalto, foram feitas as seguintes caracterizações: análise de microscopia de força atômica (AFM), transmitância e refletância difusa.

As Figuras 12a e 12b ilustram os difratogramas de raios-X para ZnO dopado com diferentes concentrações de cobalto ($\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$, $x = 0,025; 0,05; 0,075; 0,1$) calcinado nas temperaturas de 500°C e 600°C por 1 hora.



(a)



(b)

Figura 12 - Difratomogramas de raios-X do ZnO dopado com cobalto (Co^{2+}). (a) calcinado a 500°C por 1 hora e (b) calcinado a 600°C por 1 hora.

Pela análise dos difratogramas de raios-X, podemos constatar que para todas as composições estudadas, picos primários bem definidos característicos da fase de ZnO de estrutura hexagonal estão presentes (JCPDS 79-0205 e 79-2205). Picos adicionais de segunda fase de óxido de cobalto (Co_2O_3) de sistema cristalino cúbico (JCPDS 74-1657, 78-1970 e 09-0418) também foi observado em todas as composições estudadas, exceto para a composição com concentração de 0,025 moles de Co^{2+} , a qual foi a única concentração que possibilitou a formação de um material monofásico em ambas as temperaturas de calcinação estudadas. Uma explicação para o aparecimento da fase espúria se deve ao fato, que o óxido cobalto forma uma solução sólida parcial com o óxido de zinco e desta forma um limite de solubilidade é estabelecido. Portanto, provavelmente, a partir de certo valor molar do soluto (Co^{2+}) acima ou próximo a 0,025 moles, o limite de solubilidade do Co^{2+} no ZnO estaria sendo excedido, ou seja, o íon de Co^{2+} não substitui o íon de Zn^{2+} na rede hexagonal do óxido de zinco. O aumento da temperatura de calcinação deveria favorecer a difusão do cobalto na rede do óxido de zinco, pois a elevação da temperatura favorece ao aumento do limite de solubilidade. Porém, quando foi aumentada a temperatura de 500°C para 600°C observou-se a intensificação da fase desejada de ZnO de estrutura hexagonal (JCPDS 36-1451; 79-2205; 79-2206 e 79-0206) e dos picos de Co_2O_3 (JCPDS 74-2120; 42-1467 e 74-1657). Isto permitiu concluir que a solubilidade do cobalto na rede do ZnO deve ser próximo

ou igual a 0,025 moles. Uma solução sólida se forma quando, átomos do soluto são adicionados ao material hospedeiro, no qual a estrutura cristalina é mantida, e nenhuma estrutura nova é formada. Vários termos relacionados a impurezas em soluções sólidas merecem menção. No que se refere às ligas, **soluto** e **solvente** são termos que são comumente empregados. "Solvente" representa o elemento ou composto que está presente na máxima quantidade; ocasionalmente, átomos solventes são denominados *átomos hospedeiros*. "Solutos" é usado para denotar um elemento ou composto presente numa menor concentração. Para muitos sistemas de ligas e alguma temperatura específica, existe uma máxima concentração de átomos de soluto que podem se dissolver no solvente para formar uma solução sólida; isto é denominado **limite de solubilidade** (CALLISTER, 1991).

A Tabela III e VI mostra o efeito da temperatura de calcinação na cristalinidade, tamanho de cristalito e parâmetros de rede dos pós $Zn_{1-x}Co_xO$ obtidos.

Tabela III - Cristalinidade, tamanho de cristalito e parâmetros de rede **a**, **b** e **c** obtidas por difração de raios-X para os pós de ZnO dopado com cobalto e calcinado a 500°C/1 hora.

Fases	Temperatura de Calcinação			
	500°C			
	Cristalinidade (%)	T. de Cristalito (nm)	P.de Rede a=b (Å)	P.de Rede c(Å)
$Zn_{0,975}Co_{0,025}O$	71	28	3,251	5,205
$Zn_{0,95}Co_{0,05}O$	64	24	3,251	5,206
$Zn_{0,972}Co_{0,075}O$	69	25	3,251	5,207
$Zn_{0,90}Co_{0,10}O$	66	24	3,249	5,207

P.de rede teórico (ficha JCPDS 79-0205, a=b= 3,241; c= 5,187).

Tabela IV - Cristalinidade, tamanho de cristalito e parâmetros de rede **a**, **b** e **c** obtidas por difração de raios-X para os pós de ZnO dopado com cobalto e calcinado a 600°C/1 hora.

Fases	Temperatura de Calcinação			
	600°C			
	Cristalinidade (%)	T. de Cristalito (nm)	P.de Rede a=b (Å)	P.de Rede c(Å)
$Zn_{0,975}Co_{0,025}O$	87	47	3,251	5,206
$Zn_{0,95}Co_{0,05}O$	84	46	3,251	5,206
$Zn_{0,972}Co_{0,075}O$	84	44	3,251	5,206
$Zn_{0,90}Co_{0,10}O$	83	42	3,252	5,207

P.de rede teórico (ficha JCPDS 79-0205, a=b= 3,241; c= 5,187).

Observa-se que os tamanhos de cristalito de todas as composições sintetizadas foram nanométricos e abaixo de 50 nm, evidenciando que a síntese foi capaz de produzir pós nanométricos. Podemos observar que houve uma tendência de diminuição do tamanho de cristalito com o aumento da dopagem do cobalto. Isto acontece porque o limite de solubilidade é ultrapassado, surge à segunda fase de óxido de cobalto (Co_2O_3) contribuindo assim para a obtenção de um tamanho de cristalito menor. Quando a temperatura de calcinação foi aumentada, observou-se um aumento no tamanho dos cristalitos, pois maior temperatura de calcinação causa um transporte de massa mais efetivo do material causando aumento no tamanho de cristalito (DING citado por CARRENÕ et al, 2002). Na temperatura de 600°C observamos uma discreta redução do tamanho de cristalito com o aumento da concentração de Co^{2+} , isso mostra que o aumento da temperatura de calcinação favoreceu a uma maior difusão dos íons de cobalto na rede do ZnO. Para concentração mais elevadas esta difusão é mais difícil e a presença da segunda fase é mais efetiva, o que leva a redução do tamanho de cristalito. MAENSIRI et al. (2006), quando estudaram a dopagem do ZnO com 0,1 mols de cobalto pelo método Pechini com a finalidade de determinar o comportamento magnético dos pós nanocristalinos para aplicação em DMS obtiveram nas temperaturas de 500°C e 600°C tamanho de cristalito de 38 e 50 nm, respectivamente. Comparando estes valores de tamanho de cristalito, com os valores obtidos neste trabalho na mesma condição de tratamento térmico que foi de 24 nm e 42 nm para 500°C e 600°C , respectivamente, percebemos que o tamanho de cristalito obtido em ambas as temperaturas foram inferiores ao reportado por MAENSIRI et al (2006).

Com relação à cristalinidade, esta variou de 64 a 71% para as composições calcinadas a temperatura de 500°C aumentando para valores entre 83 a 87% com a temperatura de 600°C . Esta mudança é característica do aumento na difusividade atômica com a elevação da temperatura, a qual, por sua vez, origina mais cristais de ZnO e conseqüente elevação na intensidade dos picos, ou seja, uma melhor definição e estreitamento destes indicando uma maior organização estrutural e formação de uma fase mais bem definida. Com relação ao aumento da quantidade de dopante, observa-se uma diminuição da cristalinidade devido a presença da segunda fase de óxido de cobalto (Co_2O_3) a qual dificulta o crescimento dos cristais de ZnO, uma vez que estes apresentam estruturas cristalográficas diferentes.

Os parâmetros de rede **a** e **b** quando avaliados na temperatura de 500°C apresentaram-se constantes nas dopagens de 0,025, 0,05 e 0,075 moles de cobalto, com uma leve redução de 0,02% na dopagem de 0,1 mols de cobalto. O parâmetro **c** se manteve constante com a concentração de dopantes. Resultados semelhantes foram observados para o parâmetro **c** da amostra calcinada na temperatura de 600°C. Os parâmetros **a** e **b** para as composições calcinadas nesta mesma temperatura também permaneceu constante com o aumento da concentração de dopante, o que pode ser explicado devido o aumento da temperatura ter favorecido a um aumento na solubilidade, permitindo, assim, maior concentração de cobalto na rede do ZnO, o que pode ter favorecido a uma leve expansão nestes parâmetros.

Na Tabela V e VI encontram-se os resultados obtidos por adsorção de N₂ para determinação da área superficial utilizando o método BET, para os pós de ZnO dopado com cobalto nas temperaturas de 500°C e 600°C/1h.

Tabela V - Características dos pós de ZnO dopado com diferentes concentrações de cobalto obtidas por adsorção de N₂ (BET) calcinado a 500°C/1h.

Composições	Área Superficial (BET) (m ² /g)	Tamanho de Partícula* D _{BET} (nm)	Área Microporos (m ² /g)	Volume de Microporos (cm ³ /g)	Tamanho do Poro (nm)
Zn _{0,975} Co _{0,025} O	10,41	101	3,318	0,0016	21
Zn _{0,950} Co _{0,050} O	17,70	59	1,301	0,0007	22
Zn _{0,925} Co _{0,075} O	15,01	70	1,081	0,0006	24
Zn _{0,900} Co _{0,100} O	17,18	61	1,144	0,1082	25

*Calculado usando os dados de área superficial usando a equação de REED.

Tabela VI - Características dos pós de ZnO dopado com diferentes concentrações de cobalto obtidas por adsorção de N₂ (BET) calcinado a 600°C/1h.

Composições	Área Superficial (BET) (m ² /g)	Tamanho de Partícula* D _{BET} (nm)	Área Microporos (m ² /g)	Volume de Microporos (cm ³ /g)	Tamanho do Poro (nm)
Zn _{0,975} Co _{0,025} O	2,813	373	2,892	0,0014	12
Zn _{0,950} Co _{0,050} O	4,740	222	2,350	0,0009	16

*Calculado usando os dados de área superficial usando a equação de REED.

Podemos observar pela Tabela V que o aumento da concentração de dopante levou a um aumento da área superficial e conseqüentemente um menor tamanho de partícula calculado por BET. Quando se avalia as composições de mesma dopagem com a elevação da temperatura, vemos que houve uma grande redução da área superficial e aumento no tamanho de partícula, explicadas pelas mesmas razões apresentadas na análise feita por raios-X. Ou seja, devido o limite de solubilidade ter sido ultrapassado, surge a segunda fase de óxido de cobalto (Co₂O₃) contribuindo assim para a obtenção de um tamanho de cristalito menor. As Tabelas VII e VIII mostram a razão entre o tamanho de cristalito e o tamanho de partículas para as composições dopadas com cobalto calcinadas a 500°C e 600°C/1h, respectivamente.

Tabela VII - Razão entre tamanho de partícula por BET e tamanho de cristalito por DRX para as composições de ZnO dopado com Co²⁺ calcinadas na temperatura de 500°C/1h.

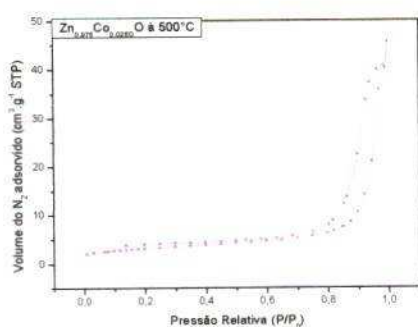
Fase	D _{BET} (nm)	D _{DRX} (nm)	D _{BET} /D _{DRX}
Zn _{0,975} Co _{0,025} O	101	28	3,6
Zn _{0,925} Co _{0,075} O	59	24	2,4
Zn _{0,950} Co _{0,050} O	70	25	2,8
Zn _{0,900} Co _{0,100} O	61	24	2,5

Tabela VIII - Razão entre tamanho de partícula por BET e tamanho de cristalito por DRX para as composições de ZnO dopado com Co^{2+} calcinadas na temperatura de $600^\circ\text{C}/1\text{h}$.

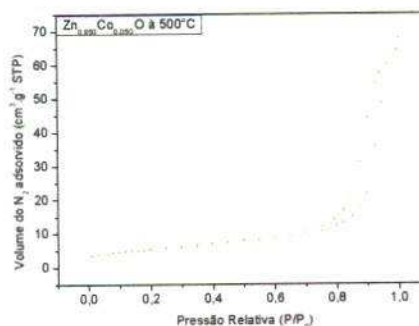
Fase	D_{BET} (nm)	D_{DRX} (nm)	$D_{\text{BET}}/D_{\text{DRX}}$
$\text{Zn}_{0,975}\text{Co}_{0,025}\text{O}$	373	47	7,9
$\text{Zn}_{0,925}\text{Co}_{0,075}\text{O}$	222	46	4,8

Para todas as composições avaliadas em ambas as temperaturas estudadas, as razões entre tamanho de cristalito por BET e tamanho de partícula por DRX foram superior à unidade, logo se tem que os pós são policristalinos e se encontram aglomerados.

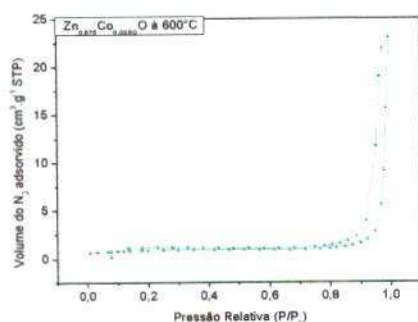
Na Figura 13 estão expostas às curvas de adsorção/dessorção de N_2 para as composições de óxido de zinco dopado com diferentes concentrações de cobalto como agente dopante calcinados a 500°C e $600^\circ\text{C}/1\text{h}$.



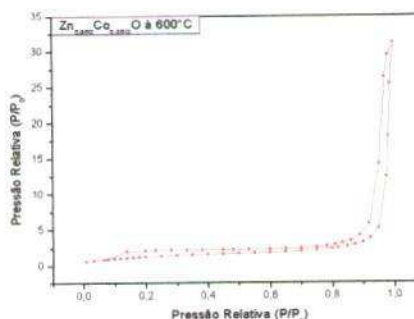
(a)



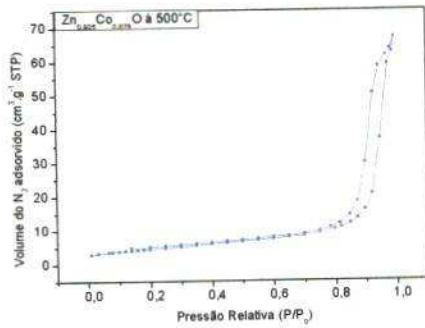
(b)



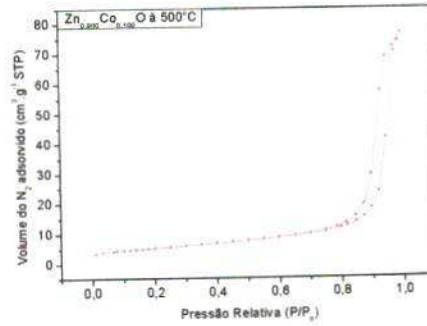
(c)



(d)



(e)



(f)

Figura 13 - Isothermas de adsorção/dessorção de N_2 dos pós de óxido de zinco dopados com diferentes concentrações de cobalto: (a) $Zn_{0,975}Co_{0,025}O$ 500°C; (b) $Zn_{0,950}Co_{0,050}O$ a 500°C; (c) $Zn_{0,975}Co_{0,025}O$ a 600°C; (d) $Zn_{0,950}Co_{0,050}O$ a 600°C; (e) $Zn_{0,925}Co_{0,075}O$ a 500°C; (f) $Zn_{0,900}Co_{0,100}O$ a 500°C.

Por meio da observação das isothermas de adsorção/dessorção apresentadas na Figura 13, constatou-se que todas as composições, em ambas as temperaturas, seguem o perfil apresentado pela curva tipo II de acordo com a classificação do BDDT (BRAUNAUER et al., 1940). Este comportamento é característico de materiais mesoporosos (dimensão dos poros entre 2-50 nm) com “loop” de histerese tipo H1 em materiais cujos poros são regulares, de formato cilíndrico e/ou poliédrico com as extremidades abertas, segundo a classificação IUPAC (GREGG & SING, 1982).

Devido a composição de 0,025 mols de cobalto ter sido a única que se apresentou monofásica, esta foi escolhida para a análise de microscopia eletrônica de varredura. A Figura 14 a e b; 15 a e b e 16 a e b ilustram a análise morfológica obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) para as composições de pós de ZnO dopado com 0,025 mols de cobalto, calcinados na temperatura de 500°C e 600°C/1hora com aumentos de 20000x, 500x, e 50000x, respectivamente. Observamos nas micrografias de menor aumento apresentadas na Figura 15 a e b (500 vezes) que o material é formado por aglomerados na forma de placas separadas umas das outras, mas que esses aglomerados são formados por partículas de pequenos tamanhos, sem pré-sinterização como mostrado na Figura 16 a e b com aumento de 50.000 vezes. Nessas figuras é observado também que o aumento de temperatura ocasionou aumento no tamanho das partículas, porém mantendo a característica nanométrica das mesmas. Na temperatura de 500°C, as partículas são bem menores que as obtidas na temperatura de 600°C, comprovando o efeito da temperatura de calcinação no crescimento das

partículas. Fato que também foi observado nas análises feitas por DRX e adsorção de N_2 , BET.

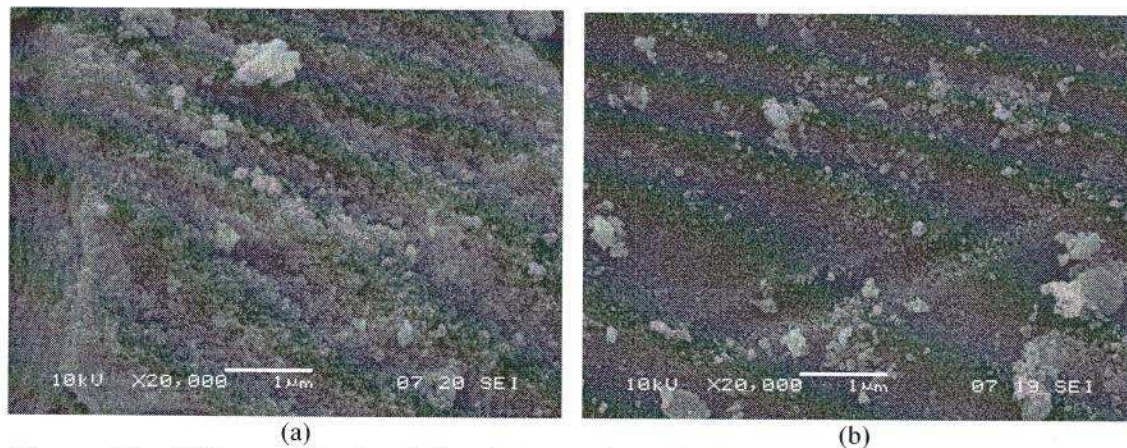


Figura 14 - Micrografia eletrônica de varredura do ZnO dopado com 0,025 mols de cobalto. (a) calcinado a $500^{\circ}C/1h$ e (b) calcinado a $600^{\circ}C$ por 1h com aumento de 20000x.

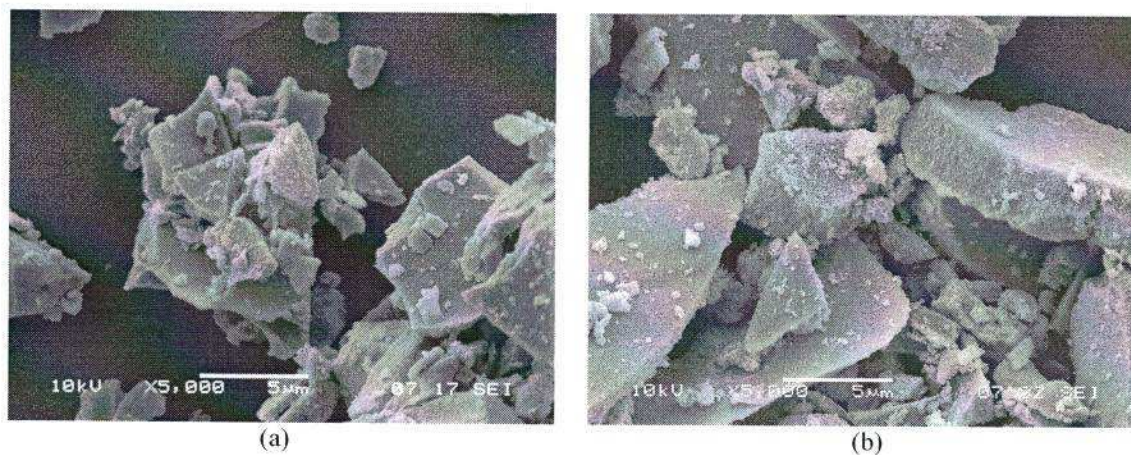


Figura 15 - Micrografia eletrônica de varredura do ZnO dopado com 0,025 mols de cobalto. (a) calcinado a $500^{\circ}C/1h$ e (b) calcinado a $600^{\circ}C$ por 1h com aumento de 500x.

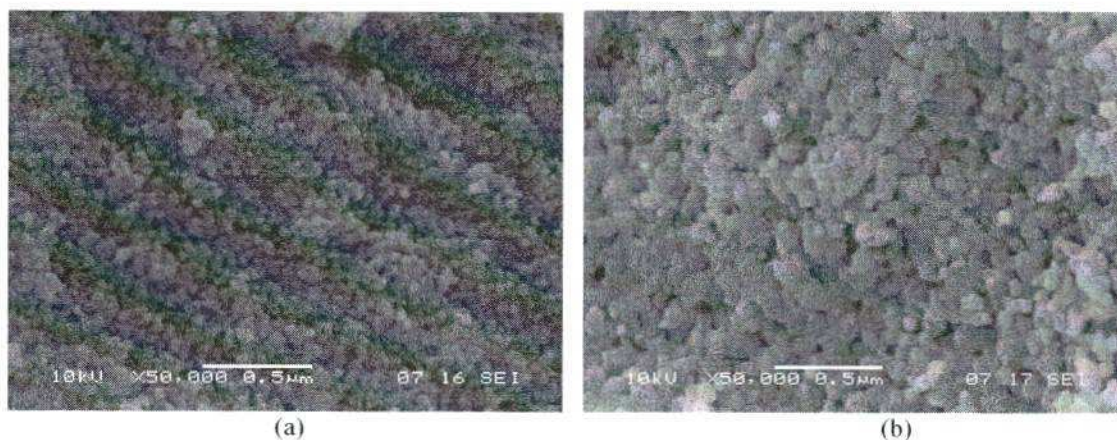


Figura 16 - Micrografia eletrônica de varredura do ZnO dopado com 0,025 mols de cobalto. (a) calcinado a 500°C/1h e (b) calcinado a 600°C por 1h com aumento de 50000x.

Devido a composição de 0,025mols de cobalto ter sido a única que resultou em um pó de ZnO monofásico, esta foi escolhida para a produção dos filmes finos. O pó sintetizado foi novamente calcinado a temperatura de 700°C/1 hora para promover o crescimento das partículas e favorecer uma melhor resposta das propriedades ópticas dos filmes. A Figura 17 ilustra o difratograma de raios-X para o ZnO dopado com 0,025 mols de cobalto calcinado a temperatura de 700°C/1h.

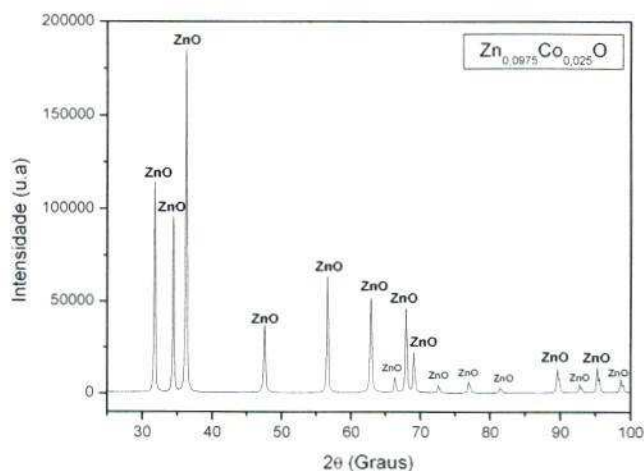


Figura 17 - Difratograma de raios-X do ZnO dopado com 0,025 mols de Co^{2+} calcinado a temperatura de 700°C/1h.

A análise do padrão de difração de raios-X para a amostra de ZnO dopado com 0,025mols de cobalto (Co^{2+}), mostra picos característicos da fase ZnO de estrutura hexagonal típico da wurtzita foram evidenciados (JCPDS 79-0205 e 79-2205) sem a

presença de segunda fase, como o que foi verificado nas composições dopadas com 0,025mols de Co^{2+} e calcinadas a 500°C e 600°C . Com relação ao tamanho de cristalito este foi de 48 para a composição 0,025 mols de cobalto o que evidencia o caráter nanométrico do pó.

A curva de análise termogravimétrica para o pó precursor de ZnO dopado com 0,025 mols de cobalto (Co^{2+}) está ilustrada na Figura 18.

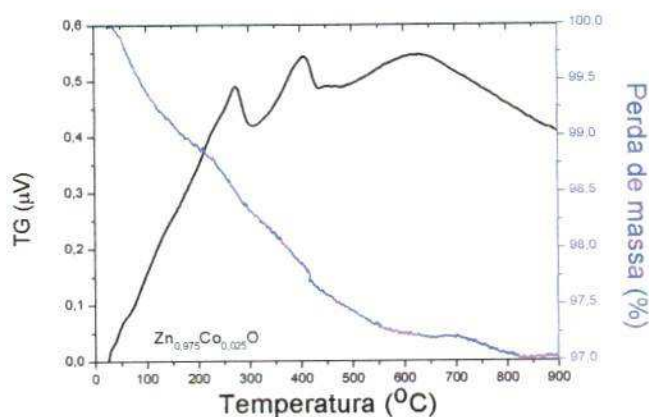


Figura 18 - Curva termogravimétrica para o pó precursor de ZnO dopado com 0,025 mols de cobalto.

A curva de TG apresentada na Figura 18 acima, mostra uma perda de massa até 200°C proveniente da evaporação da água adsorvida na superfície. Uma outra perda entre 200°C e 450°C , é proveniente da pirólise do material orgânico (CO_2 , Co e H_2O). O platô formado entre 250°C e 900°C na curva de TG indica a formação de nanocristais de ZnO como produto da decomposição, como foi evidenciado no padrão de DRX mostrado na Figura 17. Na curva de TG um efeito exotérmico foi observado entre 250 e 450°C com um máximo acima de 430°C indicando que o evento térmico pode estar associado com a queima da espécie orgânica envolvida nos pós precursores, bem como do resíduo de carbono ou devido a cristalização direta dos nanocristais de ZnO do componente amorfo. Podemos também observar que nenhuma perda de massa e nenhum efeito térmico foram observados acima de 450°C , indicando que não ocorre decomposição acima desta temperatura. MEANSIRI et al (2006) quando estudaram a dopagem do ZnO com 0,1 mols de cobalto pelo método Pechini com a finalidade de determinar o comportamento magnético dos pós nanocristalinos para aplicação em DMS também evidência este comportamento da curva de TG da composição de ZnO dopado com cobalto.

A Figura 19 ilustra a microscopia eletrônica de varredura para o pó de ZnO dopado com 0,025 mols de cobalto.

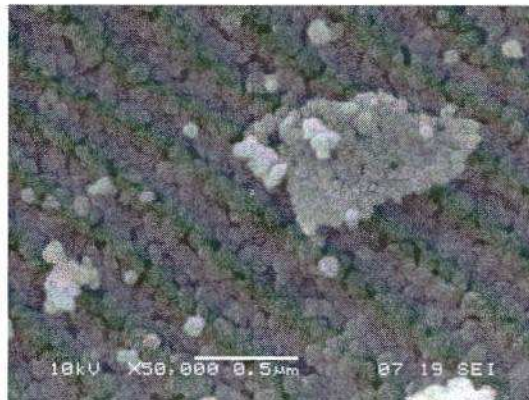
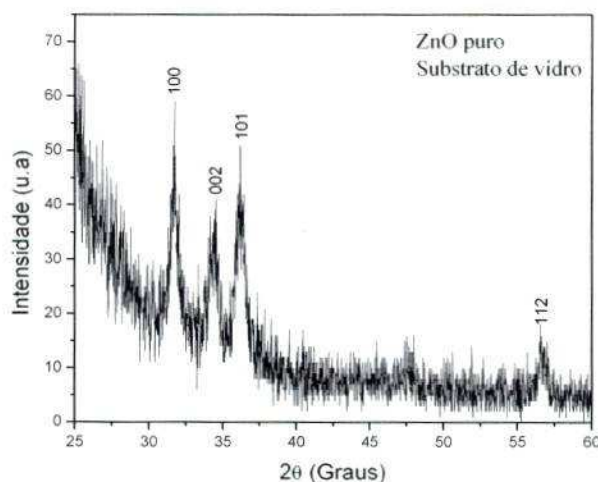


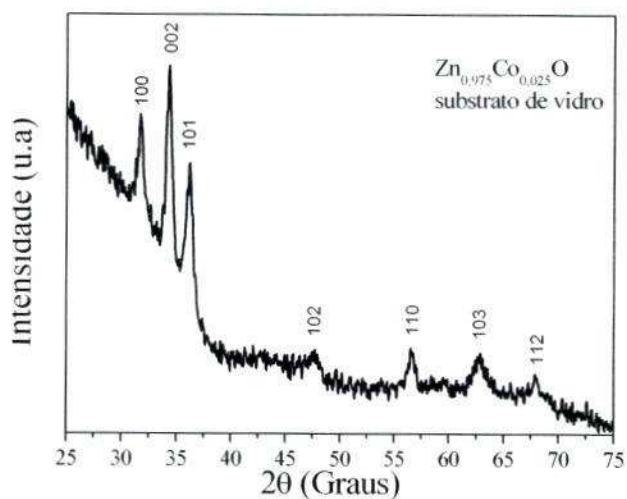
Figura 19 - MEV do pó de óxido de zinco dopado com 0,025 mols de cobalto e calcinado a temperatura de 700°C/1h com um aumento de 50000x.

Observando a microscopia eletrônica de varredura acima para a amostra de ZnO dopado com 0,025mols de cobalto (Co^{2+}) e calcinado a temperatura de 700°C por 1h temos que esta é constituída de partículas de aspecto homogêneo e porosos de tamanhos uniformes e de fácil desaglomeração.

Com esta concentração de cobalto (0,025 mols) foi preparado o filme fino de ZnO puro e dopado usando o método dos precursores poliméricos e a técnica de dip-coating. A Figura 20 a e b ilustra o padrão de difração de raios-X ($\theta^\circ-2\theta^\circ$) do filme fino de ZnO puro e dopado com 0,025 mols de cobalto (Co^{2+}) depositado pela técnica de dip-coating sobre substrato de vidro.



(a)

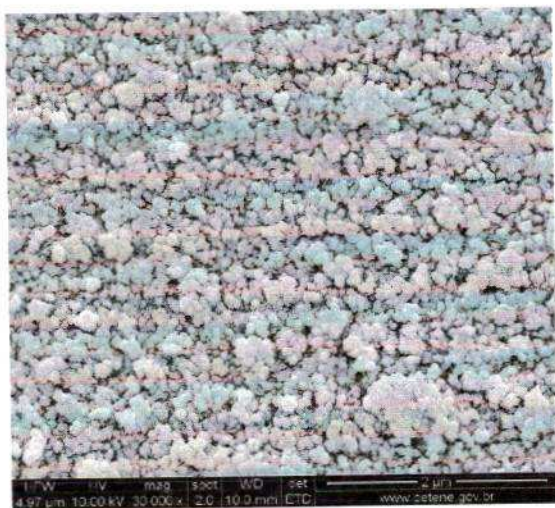


(b)

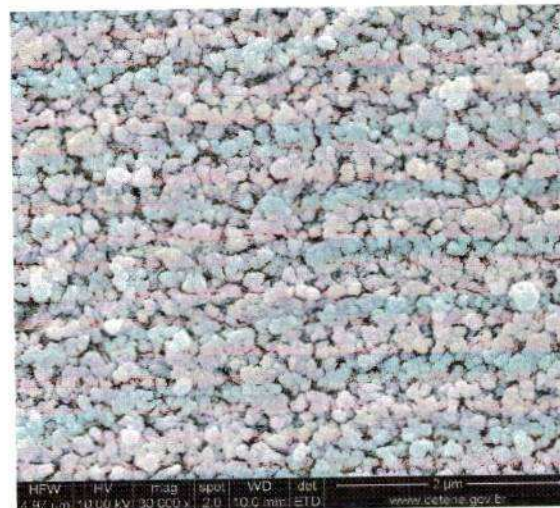
Figura 20 - Padrão de difração de raios-X dos filmes finos de ZnO depositado sobre substrato de vidro pelo método Pechini, (a) ZnO puro;(b) ZnO dopado com 0,025mols de cobalto (Co^{2+}).

Os planos cristalográficos da fase ZnO de estrutura hexagonal estão identificados no padrão de difração de raios-X da Figura 20a e 20b acima. Como base deste resultado podemos dizer que a estrutura dos filmes finos de ZnO puro e dopado com 0,025 mols de cobalto (Co^{2+}) é hexagonal com uma forte orientação preferencial na direção (002), onde nenhum pico de difração de Co^{2+} ou outra fase espúria é observado. O ângulo do pico dominante correspondente ao plano (002) é $2\theta = 34,55^\circ$. Os outros dois picos, menos intensos, foram atribuídos aos planos cristalográficos (100) e (101) para os filmes finos de ZnO puro e dopado com 0,025mols de cobalto. BACAKSIZ et al (2008) utilizando o método de spray pirólise obteve resultados semelhantes para o padrão de difração de raios-X quando preparou filmes finos de ZnO com diferentes concentrações de cobalto ($x = 0,01$ a $0,05$ mols).

A figura 21 a e 21b ilustram as micrografias da superfície dos filmes depositados em um substrato de vidro comum, respectivamente. A caracterização dos filmes finos por microscopia eletrônica de varredura (MEV) permitiu observar que a morfologia das partículas que compõem o filme de ZnO puro e dopado é aproximadamente esférica, com distribuição de tamanho de partícula bastante uniforme.



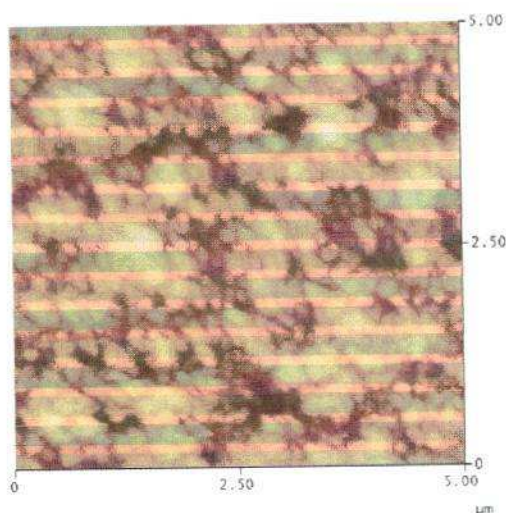
(a)



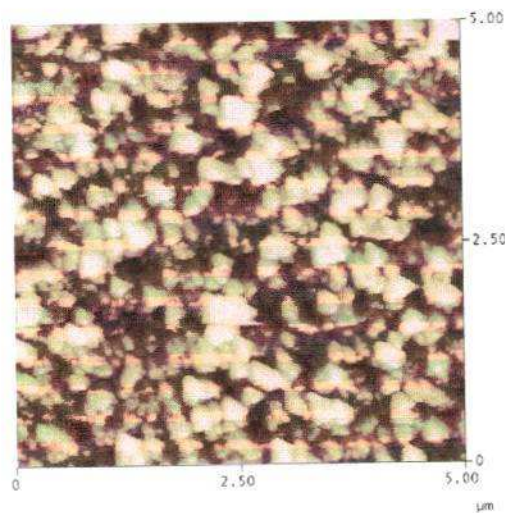
(b)

Figura 21 - Microscopia eletrônica de varredura da superfície do filme de ZnO depositados em um substrato de vidro pelo método Pechini e submetidos a tratamento térmico a 550°C/2h, (a) ZnO puro; (b) ZnO dopado com 0,025mols de cobalto (Co^{2+}).

A Figura 22 apresenta as imagens de microscopia de força atômica (AFM) para os filmes finos de ZnO puro e dopado com 0,025mols de cobalto.



(a)



(b)

Figura 22 - Superfície dos filmes de ZnO puro e ZnO dopado com cobalto produzidos pelo método Pechini depositados em um substrato de vidro e submetidos a tratamento térmico a 550°C/2h. (a) ZnO puro e (b) $\text{Zn}_{0,975}\text{Co}_{0,025}\text{O}$

As análises das imagens de AFM revelaram que a adição de cobalto (Co^{2+}) não influenciou na microestrutura dos filmes finos, que apresentou grãos esféricos. No entanto, a granulometria diminuiu com a adição de dopante. A rugosidade dos filmes finos depositados em substratos de vidro foi de 73 nm para o filme de ZnO puro e de 43 nm para o filme de ZnO dopado com cobalto. A redução do tamanho do grão durante a etapa de síntese promoveu filmes finos mais compactos, reduzindo assim a aspereza.

A Figura 23 ilustra os espectros de transmissão óptica do ZnO puro e dopado-CoO para os filmes finos cristalizados a temperatura de $550^\circ\text{C}/2\text{h}$.

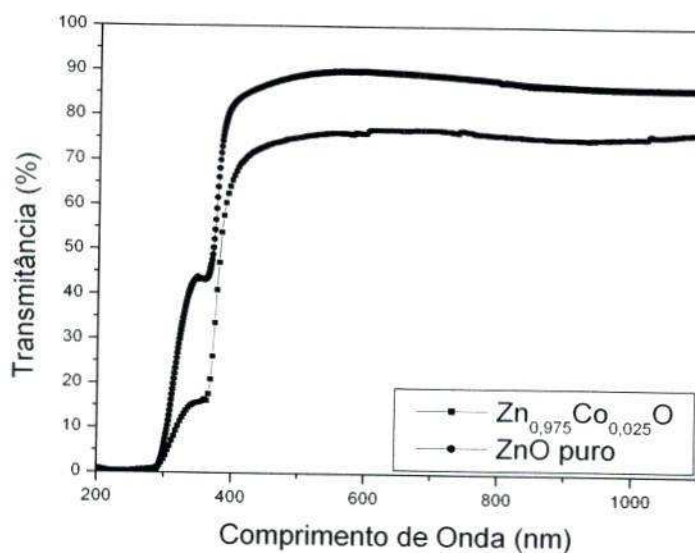


Figura 23 - Espectros de transmissão para os filmes finos de ZnO puro e ZnO dopado com cobalto (Co^{2+}) depositados sobre substratos de vidro e submetidos a tratamento térmico a $550^\circ\text{C}/2\text{h}$.

Através do espectro de transmissão da Figura 23 acima observamos que a fase pura apresentou um “gap” bem definido em torno de 4,8eV para o filme de ZnO puro e 3,25eV para o filme de ZnO dopado com cobalto (Co^{2+}). Com a inclusão do cobalto observamos uma absorção em torno de 630 nm, indicando, no material dopado, a presença de níveis internos dentro do “gap” da fase pura, onde as transições ocorrem. Além disso, à medida que o cobalto vai sendo adicionado na estrutura há uma diminuição da transmitância do material de 90 para 77%, provavelmente ocasionada por uma maior desordenação do mesmo.

A Figura 24 apresenta os espectros de refletância difusa para os filmes finos de ZnO puro e dopados com cobalto, e submetidos a tratamento térmico a 550°C/2h.

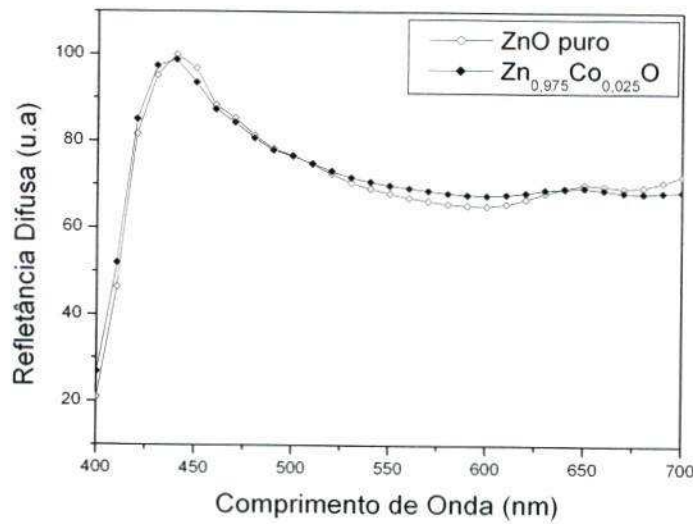


Figura 24 - Espectros de refletância difusa dos filmes finos de ZnO puro e dopado com 0,025mols de cobalto (Co^{+2}) depositados sobre substrato de vidro e submetidos a tratamento térmico a 550°C/2h.

A análise de refletância difusa das amostras de ZnO puro e dopado com 0,025 mols de cobalto apresentados na Figura 24 têm bandas característica de Co^{2+} , que possui configuração eletrônica $3d^7$. Existe uma banda de absorção de cerca de 590 nm de cobalto no sítio tetraédrico (2E), e uma outra banda de cerca de 510 nm de cobalto no sítio octaédrico (4T_1), e outro a 650 nm, a qual é responsável pela cor verde dos filmes finos. Podemos então afirmar que os filmes finos de ZnO dopado com cobalto e sintetizados pelo método Pechini, têm aplicação como atenuadores no visível e regiões próximas do infravermelho. Além disso, eles podem ser usados como filtros UV.

CONCLUSÕES

A síntese de pós de ZnO dopados com cobalto obtidos pelo método Pechini produziu pós cristalinos, nanométricos, homogêneos e com alta qualidade.

A difração de raios-X das composições dopadas com várias composições de cobalto apresentou picos característicos da fase ZnO de estrutura hexagonal. Porém, para composições superiores a 0,05 mols de cobalto, picos de segunda fase são evidenciados no padrão de raios-X, provavelmente por ter excedido o limite de solubilidade do dopante no ZnO. O aumento da quantidade de dopante contribuiu para a diminuição no tamanho de cristalito e cristalinidade.

A composição com 0,025mols de cobalto se apresentou monofásica nas temperaturas estudadas. Com o aumento de temperatura, as partículas se aglomeram mais devido a alta reatividade superficial dos pós nanoestruturados. A cristalinidade, por sua vez, também aumentou, pois o tamanho de cristais formados é bem maior devido ao crescimento difusivo. Além do mais, os picos nos difratogramas se tornam mais intensos, estreitos e bem definidos. O aumento da quantidade de dopante levou a uma diminuição da cristalinidade devido a formação de segunda fase de óxido de zinco.

Com relação ao tamanho de cristalito, este variou de 24-28 nm para 500°C e 42-48 nm para 600°C nas várias composições de ZnO dopado com cobalto, o que evidencia a natureza nanométrica dos pós.

Os parâmetros de rede **a**, **b** e **c** do óxido de zinco se mantiveram constantes com relação as diferentes quantidades de dopante. Quando este foi calcinado a diferentes temperaturas os parâmetros de rede também não variaram

A análise dos pós por BET mostrou que as partículas variaram de 59nm a 373 nm e que as composições se situaram numa classificação de mesoporosidade, característica esta também confirmada pelas curvas de adsorção/dessorção.

A análise morfológica dos pós dopados com 0,025mols de cobalto e calcinados a temperatura de 500°C, 600°C e 700°C mostrou que estes são formados por partículas de pequenos tamanhos, alta porosidade, aglomeradas e sem pré-sinterização.

A análise de TG mostrou que o pó precursor dopado com 0,025mols de cobalto apresentou uma perda de massa a 200°C, proveniente da perda de água adsorvida na superfície. Uma outra perda de massa foi observada entre 200°C e 450°C, proveniente

da pirólise da matéria orgânica. Entre 250°C e 900°C observa-se a formação de nanocristais de ZnO como produto da decomposição.

A análise de difração dos filmes mostrou que estes apresentam estrutura hexagonal típica da wurtzita com forte orientação preferencial na direção (002), sem nenhum pico de difração de Co^{+2} ou outra fase espúria.

As micrografias dos filmes puro e dopado com 0,025 mols mostraram partículas aproximadamente esféricas, com distribuição do tamanho bastante uniforme.

A análise de AFM mostrou que a adição de cobalto (Co^{2+}) não influenciou na microestrutura dos filmes finos, que apresentou grãos esféricos. No entanto, a granulometria diminuiu com a adição de dopante. A rugosidade dos filmes finos depositados em substratos de vidro foi de 73 nm para o filme de ZnO puro e de 43 nm para o filme de ZnO dopado com cobalto.

O espectro de transmitância mostrou que a fase pura apresentou um “gap” bem definido em torno de 4,8eV para o filme de ZnO puro e de 3,25eV para o filme de ZnO dopado com 0,025mols de cobalto (Co^{2+}). Com a inclusão do cobalto observamos uma absorção em torno de 630 nm, indicando, no material dopado, a presença de níveis internos dentro do “gap” da fase pura, onde as transições ocorrem.

A refletância difusa mostra banda de absorção de cerca de 590 nm de cobalto no sítio tetraédrico (${}^2\text{E}$), e uma outra banda de cerca de 510 nm de cobalto no sítio octaédrico (${}^4\text{T}_1$), e outro a 650 nm, as quais são responsáveis pela cor verde dos filmes finos.

Os filmes finos de ZnO dopados com cobalto e sintetizados pelo método Pechini têm aplicação como atenuadores no visível e regiões próximas do infravermelho. Além disso, eles podem ser usados como filtros UV.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- 1- Implementar novos estudos na síntese Pechini para obtenção de pós de ZnO dopados com cobalto com maior limite de solubilidade; Para isso um estudo sistemático na síntese como por exemplo, ordem de colocação de reagentes, tempo de calcinação, tamanho de rede polimérica, etc, serão estudados.
- 2- Estudar essa síntese para aplicação em pós de ZnO dopados com outros metais de transição como níquel e manganês;
- 3- Produzir filmes finos com outras dopagens de cobalto além da já estudada neste trabalho.

REFERÊNCIAS

- ◆ ARIAS, S.E.G., “Nanoestruturas de ZnO altamente luminescentes: Síntese e Caracterização”, Dissertação, Rio de Janeiro 2007.
- ◆ BACAŞIZ, E., AKSU, S., BASOL, B.M., ALTUNBA, M., PARLAK, M., YANMAZ, E., “Structural, optical and magnetic properties of $Zn_{1-x}Co_xO$ thin films prepared by spray pyrolysis”, *Thin Solid Films*, v.516, p.7899–7902, 2008.
- ◆ BORG, R.J.; DIENES, G.J.; “The Physical Chemistry of Solids”, Academic Press, San Diego, 1992.
- ◆ BLAZANT, B.; BOEHM, L.; JORGENSEN, C.K.; REISFELD, R. AND SPECTOR, R., “Application of an Optical Beam Condenser for UV-Vis Spectral Studies on Monoclinic $LnPO_4$ Single Crystals”, *Society for Applied Spectroscopy*, v. 32, p. 185, 1980.
- ◆ BRAUNAUER, S.; DEMIS, L. S.; DEMING, W. S.; TELLER, E. On a theory of the van der Waals adsorption of gases, *Journal of the American Chemical Society*, v. 62, p. 1723 -1732 ,1940.
- ◆ CALLISTER, Jr., *Materials Science and Engineering an Introduction*, New York, NY, 1991.
- ◆ CARRENO, N. L. V.; LEITE, E. R.; SANTOS, L. P. S.; LISBOA-FILHO, P. N.; LONGO, E.; ARAÚJO, G. C. L.; BARISON, A.; FERREIRA, A. G.; VALENTINE, A.; PROBST, L. F. D. Sintetização, caracterização e Estudo das Propriedades Catalíticas e Magnéticas de Nanopartículas de Ni dispersas em matriz Mesoporosa de SiO_2 , *Química Nova*, v. 25, n. 6, p. 935-942, 2002.
- ◆ COSTA, A.C.F.M., RAMALHO, M.A.F., NEIVA, L.S., ALVES-JR, S., KIMINAMI, R.H.G.A., GAMA, L., “Avaliação do tamanho da partícula do ZnO obtido pelo método Pechini”, *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, 2.3, p. 14-19, 2007.
- ◆ CULLITY, B. D. *Elements of X-ray Diffraction*. 2° ed. USA, Addison-Wesley Publishing Company, 1978.

- ◆ DEKA, S.; JOY, P. A., “Electronic structure and ferromagnetic properties of polycrystalline $Zn_{1-x}Co_xO$ ($0 \leq x \leq 0.15$)”, *Solid State Communications*, v. 665-669, p. 134, 2005.
- ◆ DUARTE, F. C., “Microscópio de Tunelamento Com Varredura (STM) e Microscópio de Força Atômica (AFM)”, medidas para caracterização e análise de materiais, 2005.
- ◆ E. R. LEITE, M. I. B. BERNARDI, E. LONGO, J. A. VARELA, C. A. PASKOCIMAS., “Enhanced electrical property of nanostructured Sb-doped SnO_2 thin film processed by soft chemical method” *Thin Solid Films*, v.449, p. 67-72, 2004.
- ◆ EISENSCHITZ, E. and F. LONDON, “Teoria Quântica para as Forças de Van der Waals”. *Zs.Phys.* v.60, p.491, 1930.
- ◆ ESAKI, L., “Highlights in Condensed Matter Physics and Future Prospects”, Series B: Physics Vol. 285, ASI Science Forum, 2000.
- ◆ FUKUMURA, T.; YAMADA, Y.; TOYOSAKI, H.; HASEGAWA, T., KOINUMA, H.; KAWASAKI, M. “Exploration of oxide-based diluted magnetic semiconductors toward transparent spintronics”, *Applied Surface Science*, v.2, e.1-2, p. 62-67, 1994.
- ◆ FUKUI, M., “Técnicas de Microscopia de Tunelamento de Elétrons (MTE) e Microscopia de Força Atômica (MFA) aplicadas ao estudo de superfícies de grafite e diamante”, BAE/22623, T/UNICAMP, Apr 1992.
- ◆ FURDYNA, J. K.; KOSSUT, J. “Diluted magnetic semiconductors”. New York: Academic Press, v.25, p. 470, 1988.
- ◆ FLORY, P. J., “Principles of Polymer Chemistry” - Cornell University Press: Ithaca, NY, Chapter IX; 1953.
- ◆ GAMA, L., “Estudo e Caracterização da Síntese do Espinélio $Zn_7Sb_2O_{12}$ com Níquel Pelo Método Pechini”, São Carlos, Programa de pós-Graduação em Química – UFSCar, 2000. Tese de Doutorado.
- ◆ GARCÍA-HIPOLITO, M.; HERNÁNDEZ-PÉREZ, C. D.; ALVAREZ-FREGOSO, O.; MARTINEZ, E.; GUZMÁN-MENDOZA, J.; FALCONY, C. “Optical Material. V.22,p.345-351, 2003.
- ◆ GILLILAND, G. D., “Photoluminescence spectroscopy of crystalline semiconductor”. *Materials Science and Engineering*, R 18, p. 99-400, 1997.

- ◆ GHOSH, C.K., DAS, S., CHATTOPADHYAY, K.K.; “Enhancement of thermopower of Mn doped ZnO thin film”; *Physica B*, v.399, p. 38–46, 2007.
- ◆ GREGG, S. J.; SING, K. S. W., “Adsorption, Surface Area and Porosity”, 2^a Edition, Academic Press, London, 1982.
- ◆ H. KLUG, L. ALEXANDER, “X-Ray Powder Procedures” (Wiley, New York, 1962) p.491.
- ◆ HU, Y. & CHEN, H.J., “Preparation and characterization of nanocrystalline ZnO particles from a hydrothermal process”, *Journal Nanopart Res*, 2007.
- ◆ IRIMPAN, L., KRISHNAN, B., NAMPOORI, V.P.N., RADHAKRISHNAN, P., “Luminescence tuning and enhanced nonlinear optical properties of nanocomposites of ZnO–TiO₂”, *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 324, p. 99–104, 2008.
- ◆ JAE, H., HYOJIN, K., DOJIN, K., SOON, G., WOONG, K. C., “Optical and magnetic properties of laser-deposited Co-doped ZnO thin films” *Solid State Communications*, v.131,p.677-680, 2004.
- ◆ J. H. G. RANGEL, M. I. B. BERNARDI, C A PASKOCIMAS, E LONGO, J A VARELA., “Study on the orientation degree of Pb_{1-x}La_xTiO₃ thin films by the rocking curve technique and its morphological aspects”, *Surface and Coatings Technology*, v. 201, p. 6345-6351, 2007.
- ◆ KAKIHANA, M.; OKUBO, T.; ARIMA, M.; NAKAMURA, Y.; YASHIMA, M.; & YOSHIMURA, M., Polymerized Complex Route to the Synthesis of Pure SrTiO₃ at Reduced Temperatures: Implication for Formation of Sr-Ti Heterometallic Citric Acid Complex, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, v.12, n.2, p. 95-109, 1998.
- ◆ KIM, H.K., LEE, K.S., KANG, H.A., “Characteristics of Indium Zinc Oxide Top Cathode Layers Grown by Box Cathode Sputtering for Top-Emitting Organic Light-Emitting Diodes”, *Journal Electrochemical Society*,v.153, p. H29-H33, 2006.
- ◆ KWON, Y.J.; KIM, K.H. ; LIM, C.S.; SHIM, K.B. Characterization of ZnO nanopowders synthesized by the polymerized complex method via an organochemical route, *Journal Ceramic Processing Research*, v.3, p.146-149,2002.

- ◆ LEITE, E. R.; SOUZA, C. M. G.; LONGO, E.; VARELA, J.A. "Influence of Polymerization on pH Synthesis of SrTiO₃: Part I, Characteristics of the Polymeric Precursors and Thermal Composition", *Cerâmica International*, 1995.
- ◆ LEE, C.T., YU, Q.X., TANG, B.T., LEE, H.Y., HWANG, F.T., "Investigation of indium tin oxide/zinc oxide multilayer ohmic contacts to *n*-type GaN isotype conjunction" *Applied Physics Letter*, v.78, p. 3412, 2001.
- ◆ LESSING, P.A. "Mixed-cation oxide powders via polymerization precursors", *Ceram. Bull.*; p.785, 1989.
- ◆ LI, F., JIANG, Y., HU, L., LIU, L., LI, Z., HUANG, X., "Structural and luminescent properties of ZnO nanorods and ZnO/ZnS nanocomposites", *Journal of Alloys and Compounds*, 2008.
- ◆ LOUER, D.; ROISNEL, T. *Dicvol91 For Windows*, Laboratoire de Cristalochimie, Université de Rennes I, Campus de Beaulieu, France, 1993.
- ◆ LOMMENS, P., SMET, P. F., DONEGA, C.M., MEIJERINK, A., PIRAUX, L., MOCHOTTE, S., TEMPFIT, S. M., POELMAN, D., HENS, Z., "Photoluminescence properties of Co⁺²-doped ZnO nanocrystals", *Journal of Luminescence*, v.118, p. 245-250, 2006.
- ◆ MAENSIRI, S.; SREESONGMUONG, J.; THOMAS, C.; KLINKAEWNARONG, J. Magnetic behavior of nanocrystalline powders of Co-doped ZnO diluted magnetic semiconductors synthesized by polymerizable precursor method, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v.301, p.422-432, 2006.
- ◆ MARTINS, J. B. L.; SAMBRANO, J. R.; VASCONCELLOS, L. A. S.; LONGO, E.; TAFT, C. A. "Análise Teórica a Interação de CO, CO₂ e NH₃ com ZNO", *Química Nova*, v. 27, n. 1, p.10-16, 2004.
- ◆ MOBALLEGH, A., SHAHVERDI, H. R., AGHABABAZADEH, R. A., MIRHABIBI, A. R., "ZnO nanoparticles obtained mechanochemical technique and the optical properties", *Surface Science*, v.601, p.2850-2854, 2007.
- ◆ MOTHE, C. G.; AZEVEDO, A. D.; *Análise Térmica de Materiais*, Ed. iEditora, São Paulo, 2002.

- ◆ MCKITTRICK, J.; SHEA, L. E.; BACALSKI, C. F.; BOSZE, E. J., “Displays”, v.19,p.169-172, 1999.
- ◆ OZGUR,U.;ALIVOV,Y.;LIU,C.;TEKE,A.;RESHCHIKOV,M.;DOGAN,S.; AVRUTIN,V.;CHO,S.;MORKOÇ,H.; “A comprehensive review of ZnO materials and devices”. Journal of Applied Physics, AIP, v.98, p.041301, 2005.
- ◆ PADILHA, A. F.; FILHO, F. A. “Técnicas de Análise Micro Estrutural”. Ed. hemus, Cap. 6 – Análise Química de Micro-regiões, p 143-161, 1985.
- ◆ PARK, S.H., KIM, S.H., HAN, S.W., “Growth of homoepitaxial ZnO film on ZnO nanorods and light emitting diode applications”, Nanotechnology, v.8, p.055608, 2007.
- ◆ PECHINI, M. P. ; Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating methods using the same form a capacitor. U.S. 1967.
- ◆ PIANARO, S. A., “Varistores de ZnO: Fatores Detreminantes em suas Propriedades Elétricas”. São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais – UFSCar, 1990.
- ◆ Q. H., LIAO, Y., WANG, G. Z., FANG, R.C., LEE, H.Y., LEE, C.T., “ZnO-based homojunction light-emitting diodes fabricated by MOCVD”, Applied Physics Letter, v. 23, p.4713, 2003.
- ◆ RACK, P.D. & HOLLOWAY, P. H., “The structure, device physics and material properties of thim film electroluminescent displays”. Materials Science and Engineering, R 21, P. 171-219, 1998.
- ◆ REED, J. S. “*Principles of Ceramics Processing*”, 1996, New York; John Wiley & Sons.
- ◆ REZENDE. S.M.; Materiais e dispositivos eletrônicos, 2ª ed, Ed. Livraria da Física, São Paulo, 2004.
- ◆ REYNOLDS, D.C., LOOK, D.C., JOGAI, B., “Fine structure on the green band in ZnO”. Journal Applied Physics, v.89, p. 6189-6191, 2001.
- ◆ ROCO, M.C., “Nanoscale Science and Engineering: Unifying and Transforming Tools”, American Institute of Chemical Engineers, v.50, n.05, 2004

- ◆ RODRIGUEZ-CARVAJAL, J.; “Recent Advances in Magnetic Structure Determination by Neutron Powder Diffraction”. *Physica B: Condensed Matter*, v.192, n.1-2, p. 55-69, 1993.
- ◆ ROMANO, R., “Estrutura e Modelos de Ligação Química Para Semicondutores III-V e II-VI” Campinas, Programa de Pós-graduação do Instituto de Química da UNICAMP, 2003.
- ◆ SANTILLI, C. V.; PULCINELLI, S. H. Análise de textura de materiais cerâmicos a partir das isotermas de adsorção de gases. *Cerâmica*, v. 39, No. 11, p. 259, 1993.
- ◆ SIGAUD, L. M., “Caracterização da emissão de radiação na faixa de UV induzida por elétrons em materiais em forma de filmes finos”. Rio de Janeiro, Programa de Pós-Graduação em Física - PUC-Rio, 2005. Dissertação de Mestrado.
- ◆ SILVA, R. F., “Filmes de Óxido de Zinco dopado com alumínio ou európio: Preparação e Caracterização”, Tese Doutorado, 2001.
- ◆ SOUZA SANTOS, P., “Ciência e tecnologia de argilas v. 1”. Ed. Edgard Blücher Ltd. (1989).
- ◆ SUWANBOON, S., AMORNPITOKSUK, P., HAIDOUX, A., TEDENAC, J.C., “Structural and optical properties of undoped and aluminium doped zinc oxide nanoparticles via precipitation method at low temperature”, *Journal of Alloys and Compounds*, v.462, p. 335–339, 2008.
- ◆ SKOOG, D. A., LEARY, J.J., “Principles of Instrumental Analysis”, Sauer college publishing, 1992.
- ◆ SMITH, D. L., *Thin-Film deposition*. McGraw-Hill. 1995. p. 1
- ◆ STORCK, S; BRETINGER, HELMUT; MAIER, W. F. Characterization of micro- and mesoporous solids by physisorption methods and pore-size analysis, *Applied Catalysis A: General*, v.174, p. 137-146, 1998.
- ◆ VILA, C., LISBOA-FILHO, P.N., GAMA, L., ORTIZ, W.A., LEITE, E.R., LONGO, E., “Structural and magnetic properties of $Zn_4Ni_3Sb_2O_{12}$ thin films deposited by spin coating”, *Thin Solid Films*, v. 414, p. 270–274, 2002.
- ◆ WANG, J. & GAO, L., “Wet chemical synthesis of ultralong and straight single-crystalline ZnO nanowires and their excellent UV emission properties”, *Journal Materials Chemicals*, v.13, p. 2551-2554, 2003.

- ◆ WU, C., QIAO, X., CHEN, J., WANG, H., TAN, F., LI, S., “A novel chemical route to prepare ZnO nanoparticles”, *Materials Letters*, 60 (2006) 1828-1832. YU, Q. X., WU,