

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALFENAS  
CAMPUS POÇOS DE CALDAS**

**DIÓGENES FERREIRA DE ALMEIDA**

**SÍNTESE RÁPIDA POR PRECURSORES POLIMÉRICOS E  
CARACTERIZAÇÃO DE ZnO NANOCRISTALINO DOPADO COM Co  
E Cu**

Poços de Caldas/MG  
2018

# DIÓGENES FERREIRA DE ALMEIDA

## SÍNTESE RÁPIDA POR PRECURSORES POLIMÉRICOS E CARACTERIZAÇÃO DE ZnO NANOCRISTALINO DOPADO COM Co E Cu

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Alfenas *campus* Poços de Caldas. Área de concentração: Desenvolvimento, Aplicação e Caracterização de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Rodolfo Foster Klein-Gunnewiek.

Co-Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Ruth Herta Goldschmidt Aliaga Kiminami

Poços de Caldas/MG

2018

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

A447s Almeida, Diógenes Ferreira de.

Síntese rápida por precursores poliméricos e caracterização de ZnO nanocristalino dopado com Co e Cu / Diógenes Ferreira de Almeida. -- Poços de Caldas/MG, 2018.  
101 f. –

Orientador(a): Rodolfo Foster Klein Gunnewiek.

Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Alfenas, campus Poços de Caldas, 2018.  
Bibliografia.

1. Sinterização. 2. Óxido de zinco. 3. Nanopartículas. 4. Cobre. 5. Cobalto. 6. Semicondutores – Dopagem. 7. Semicondutores - Caracterização. I. Gunnewiek, Rodolfo Foster Klein. II. Título.

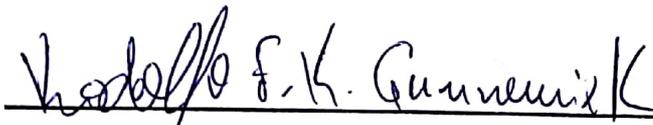
CDD – 620.11

DIÓGENES FERREIRA DE ALMEIDA

**SÍNTESE RÁPIDA POR PRECURSORES POLIMÉRICOS E  
CARACTERIZAÇÃO DE ZNO NANOCRISTALINO DOPADO  
COM Co E Cu**

A banca examinadora abaixo-assinada, aprova a  
Dissertação apresentada como parte dos requisitos  
para obtenção do título de Mestre em Ciência e  
Engenharia de Materiais pela Universidade Federal  
de Alfenas, campus Poços de Caldas. Área de  
concentração: Desenvolvimento, Aplicação e  
Caracterização de Materiais.

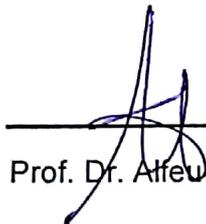
Aprovada em:



Prof. Dr. Rodolfo Foster Klein-Gunnewiek

Orientador

Universidade Federal de Alfenas - MG



Prof. Dr. Afev Saraiva Ramos

Universidade Federal de Alfenas – UNIFAL – MG.



Prof. Dr. Marco Aurélio Liuthevicene Cordeiro

Universidade Federal de São Carlos - UFSCar

Dedico este trabalho ao meu avô, José Carlos de Almeida (*in memoriam*), que com muito amor, dedicação, carinho, auxílio, disciplina e proteção me ensinou e me incentivou a estudar, lutar e trabalhar. E sempre seguir os melhores caminhos com muita honestidade e hombridade. Obrigado por tudo e por todas as horas de conselho e carinho.

## **AGRADECIMENTOS**

Primeiramente à Deus, pelo dom da vida.

Aos meus pais, José Carlos de Almeida Júnior e Rosiléa Chad Ferreira, por todo amor e carinho transmitidos ao longo desses anos, e minha querida irmã Lívia Ferreira de Almeida pelos conselhos transmitidos e apoio incondicional.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Rodolfo Foster Klein-Gunnewiek pela atenção e disposição, pelas dicas, ensinamentos, incentivo e confiança em mim depositada, e uma grande honra em ser seu primeiro orientado.

À minha co-orientadora, Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Ruth Herta Goldschmidt Aliaga Kiminami pelos conselhos e ensinamentos transmitidos.

À Dr<sup>a</sup>. Cláudia, e todos do Laboratório de Materiais da UFSCar (DEMa), São Carlos – SP pela ajuda, paciência e aprendizado a mim repassado.

À todos corpo docente do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da UNIFAL – MG.

À todos os técnicos do Laboratório de Engenharias e ao Laboratório de Materiais da UNIFAL – MG.

Ao Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), Campinas – SP, em especial aos pesquisadores Dr. Alexandre Magnus Gomes Carvalho e Dr. Carlos Alberto Perez, pelo suporte nas análises das amostras.

Ao grupo de pesquisa, Leonardo, Igor e Natã, pelas horas de laboratório sempre bem humoradas e divertidas com muito aprendizado.

À toda minha família, especialmente aos meus avós por todo suporte e amor em mim confiados.

À minha namorada Mariana por todo amor, carinho e paciência em todos os momentos.

Aos meus amigos, Amauri, Bruno, Brenno, Caio, Guilherme, Jorge, Willie, Ramon, Élton, Mateus, Duran, Zago, Túlio, Dimas, Marcela e toda República Caverna pelo apoio e amizade.

## RESUMO

O óxido de zinco (ZnO) é um material altamente atrativo devido as suas propriedades eletrônicas e fotocatalíticas. É um semicondutor versátil com *band gap* de 3,4 eV, o qual pode ser aplicado nas atividades fotovoltaicas, fotocatalíticas, entre outros, além de servir como substrato para o crescimento de outros semicondutores. Dessa forma, o óxido de zinco apresentou muitas aplicações como detector UV, varistor, fotocatalise e sensores de gás. Quando dopados com metais de transição como Ni, Mn e Co, este material exhibe ordenamento ferromagnético à temperatura ambiente. No presente trabalho, foram sintetizadas as composições nanoestruturadas ZnO:Cu e ZnO:Co, em diferentes teores de dopagem, pelo método baseado em precursor polimérico modificado cujo polímero é hidrossolúvel. Este processo permite a síntese de nanopartículas em tempo reduzido de cerca de seis horas, quando comparado aos métodos baseados em precursores poliméricos convencionais como Pechini e sol-gel, além de dispensar a necessidade da etapa de envelhecimento. Os pós sintetizados foram caracterizados quanto à composição química (fluorescência de raios X (FRX)), quanto as fases presentes (difratometria de raios X (DRX)) e morfologicamente (microscopia eletrônica de varredura (MEV) e de transmissão (MET)). Eles apresentaram particulado aglomerado (MEV) comum a esse método. Os difratogramas mostraram alta cristalinidade dos pós e, após refinamento de Rietveld (pelo programa GSAS II), os tamanhos de cristalitos inferidos pela equação de Scherrer, foram inferiores a 50 nm. Estes tamanhos reduzidos de particulado primário foram comprovados por MET, com morfologia semelhante a nanoflores (*nanoflowers*). Constatou-se que a concentração de dopante, bem como a temperatura afetam o tamanho médio de cristalito e os parâmetros de célula unitária, mas não à cristalinidade do material (em temperaturas elevadas de tratamento térmico). O comportamento elétrico dos óxidos de zinco dopados com Co e Cu foram estudados, onde apresentaram alta resistividade elétrica em 1050 °C (sinterização) em altas concentrações de dopante, em maiores temperaturas de sinterização a condutividade é acrescida, porém o material ainda possui comportamento semicondutor, sendo condutivo em elevados campo elétrico.

**Palavras-chave:** Síntese rápida. ZnO nanoestruturado. Dopagem com cobre e com cobalto, precursor polimérico. Caracterização microestrutural. Caracterização elétrica.

## ABSTRACT

Zinc oxide (ZnO) is a highly attractive material due to its electronic and photocatalytic properties. It is a versatile semiconductor with a band gap of 3.4 eV, which can be applied in photovoltaic activities, photocatalytic, among others, besides serving as substrate for the growth of other semiconductors. In this way, zinc oxide has many applications such as UV detector, varistor, photocatalysis and gas sensors. When doped with transition metals such as Ni, Mn and Co, this material exhibits ferromagnetic arrangement at room temperature. In the present work, the nanostructured compositions ZnO: Cu and ZnO: Co were synthesized at different doping levels by the modified polymer precursor based method whose polymer is water soluble. This process allows the synthesis of nanoparticles in reduced time of about six hours when compared to methods based on conventional polymeric precursors such as Pechini and sol-gel, besides dispensing with the need of the aging step. The synthesized powders were characterized in terms of chemical composition (X-ray fluorescence (FRX)) and the present phases (X-ray diffraction (XRD)) and morphologically (scanning electron microscopy (SEM) and transmission (TEM)). They presented agglomerated particulate (SEM) common to this method. The diffractograms showed high crystallinity of the powders and, following Rietveld's refinement (by the GSAS II program), the sizes of crystallites inferred by the Scherrer equation were lower than 50 nm. These reduced sizes of primary particulate were proved by MET, with nanoflowers (nanoflowers) morphology. It was found that the dopant concentration as well as the temperature affect the mean crystallite size and unit cell parameters, but not the crystallinity of the material (at high heat treatment temperatures). The electrical behavior of zinc oxides doped with Co and Cu were studied, where they showed high electrical resistivity at 1050 °C (sintering) at high dopant concentrations, at higher sintering temperatures the conductivity is increased, however the material still has semiconductor behavior, being conductive in high electric field.

**Keywords:** Fast synthesis. Nanostructured ZnO. Copper and cobalt doping. Polymeric precursor. Microstructural characterization. Electrical characterization.

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Matérias-primas utilizadas no procedimento experimental. ....	38
Tabela 2 - Dados do Espectrômetro Cary 630 - FTIR. ....	41
Tabela 3 - Parâmetros utilizados pelo equipamento FRX. ....	44
Tabela 4 - Parâmetros do XRD1 LNLS Síncontron. ....	46
Tabela 5 - Dados das constantes de rede, tamanho de cristalito e volume da célula unitária dos materiais dopados com Cu a 400 °C. ....	65
Tabela 6 - Dados das constantes de rede, tamanho de cristalito e volume da célula unitária dos materiais dopados com Cu a 450 °C. ....	65
Tabela 7 - Dados das constantes de rede, tamanho de cristalito e volume da célula unitária dos materiais dopados com Cu a 500 °C. ....	66
Tabela 8 - Dados das constantes de rede, tamanho de cristalito e volume da célula unitária dos materiais dopados com Cu a 550 °C. ....	66
Tabela 9 - Coeficientes de crescimento preferencial dos planos correspondente as amostras de ZnO dopadas com Cu a 400 °C. ....	67
Tabela 10 - Coeficientes de crescimento preferencial dos planos correspondente as amostras de ZnO dopadas com Cu a 450 °C. ....	68
Tabela 11 - Coeficientes de crescimento preferencial dos planos correspondente as amostras de ZnO dopadas com Cu a 500 °C. ....	68
Tabela 12 - Coeficientes de crescimento preferencial dos planos correspondente as amostras de ZnO dopadas com Cu a 550 °C. ....	68
Tabela 13 - Dados das constantes de rede, tamanho de cristalito e volume da célula unitária dos materiais dopados com Co a 500 °C. ....	76
Tabela 14 - Coeficientes de texturização dos planos correspondente as amostras de ZnO dopadas com Co a 500 °C. ....	77
Tabela 15 - Temperaturas das dilatométrias nas diferentes dopagens com Co. ....	80
Tabela 16 - Propriedades elétricas e microestruturais do ZnO:Cu em diferentes graus de dopagens a 1050 °C. ....	83
Tabela 17 - Propriedades elétricas e microestruturais do ZnO:Cu em diferentes graus de dopagens a 1150 °C. ....	83
Tabela 18 - Propriedades elétricas e microestruturais do ZnO:Cu em diferentes graus de dopagens a 1250 °C. ....	84
Tabela 19 - Propriedades elétricas e microestruturais do ZnO:Co em diferentes graus de dopagens a 1050 °C. ....	87
Tabela 20 - Propriedades elétricas e microestruturais do ZnO:Co em diferentes graus de dopagens a 1150 °C. ....	87
Tabela 21 - Propriedades elétricas e microestruturais do ZnO:Co em diferentes graus de dopagens a 1250 °C. ....	88

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Variação da área superficial em função da diminuição da aresta do cubo .....	18
Figura 2 - Relação energética do confinamento quântico para diferentes sistemas, passando por átomos isolados, clusters, partículas e até o material sólido bulk.....	19
Figura 3 - Estrutura de bandas para sólidos a 0 K. Fonte: GIRALDI, 2016, p. (18). .....	23
Figura 4 - Diagrama de bandas de um semicondutor intrínseco. Onde o elétron é um transportador negativo na BC e o buraco eletrônico é um transportador positivo na BV.....	25
Figura 5 - Representação esquemática da estrutura da wurtzita e os locais preenchidos pelos íons, conseqüentemente ilustrando a forma tetraédrica.. .....	27
Figura 6 - Correlações obtidas experimentalmente entre o tamanho de partículas e o <i>band gap</i> . Valores representados por círculos foram obtidos através da equação 3, quadrados por HRTEM e triângulos através do método proposto por Spanhel.. .....	31
Figura 7 - Fotos das soluções etanólicas (superior) e pós seco (inferior) de amostras obtidas em diferentes intervalos de tempo sob a radiação de luz UV.....	32
Figura 8 - Representação de possíveis alterações dos níveis, notadas no band gap dos semicondutores na presença de dopantes e impurezas. ....	33
Figura 9 - Layout do equipamento FRX do Síncrotron, Campinas - SP.....	44
Figura 10 - Representação do fenômeno de difração dos raios X pelos planos atômicos de uma estrutura.....	45
Figura 11 - Layout do XRD1 LNLS Campinas - SP. Fonte: Acervo digital do CNPEM – LNLS. ....	46
Figura 12 - Representação estrutural esquemática bidimensional e os respectivos padrões de difração para (A) um vidro de mesma composição do (B) cristal do tipo $A_2O_3$ .....	47
Figura 13 - Fluxograma do processo de sinterização.....	52
Figura 14 - Curvas de ATG do ZnO puro (a) e do ZnO:Co (b). .....	53
Figura 15 - Espectros de FTIR das nanopartículas de ZnO calcinadas em diferentes dopagens a 400 °C . .....	55
Figura 16 - Espectros de FTIR das nanopartículas de ZnO calcinadas em diferentes dopagens a 450 °C . .....	56
Figura 17 - Espectros de FTIR das nanopartículas de ZnO calcinadas em diferentes dopagens a 500 °C . .....	56
Figura 18 - Espectros de FTIR das nanopartículas de ZnO calcinadas em diferentes dopagens a 400 °C . .....	57
Figura 19 - Espectros de fluorescência de raios X para as amostras ZnO puro (A), ZnO-0,1%-mol Cu (B), ZnO-0,5%-mol Cu (C), ZnO-1,0%-mol Cu (D) e ZnO-5,0%-mol Cu (E). .....	61
Figura 20 - Difrátogramas das amostras de ZnO dopado com diferentes concentrações de Cu a 400 °C. ....	62
Figura 21 - Difrátogramas das amostras de ZnO dopado com diferentes concentrações de Cu a 450 °C. ....	63
Figura 22 - Difrátogramas das amostras de ZnO dopado com diferentes concentrações de Cu a 500 °C. ....	63
Figura 23 - Difrátogramas das amostras de ZnO dopado com diferentes concentrações de Cu a 550 °C. ....	64
Figura 24 - Micrografias por MEV em diferentes aumentos da amostra de ZnO:0,1%-mol Cu, a 500 °C.....	69

Figura 25 - Micrografias por MEV em diferentes aumentos da amostra de ZnO:5%-mol Cu a 500 °C.....	70
Figura 26 - Micrografias por MEV em diferentes aumentos da amostra de ZnO:10%-mol Cu a 500 °C.....	71
Figura 27 - Detalhamento por MEV da amostra de ZnO nanoestruturado contendo 10%-mol de Cu a 500 °C. ....	71
Figura 28 - Micrografias por MET para amostra de ZnO:0,1%-mol Cu.....	73
Figura 29 - Micrografias por MET para amostra de ZnO:10,0%-mol Cu.....	73
Figura 30 - Difratoogramas das amostras de ZnO dopado com diferentes concentrações de Co a 500 °C. ....	76
Figura 31 - Micrografias por MET para amostra de ZnO:0,1%-mol Co.....	78
Figura 32 - Micrografias por MET para amostra de ZnO:10,0%-mol Co.....	78
Figura 33 - Dilatometria dos óxidos de zinco dopados com cobalto em diferentes concentrações .....	80
Figura 34 – Curvas de campo elétrico em função da densidade de corrente para cada composição do ZnO:Cu a 1050 °C.....	82
Figura 35 - Curvas de campo elétrico em função da densidade de corrente para cada composição do ZnO:Cu a 1150 °C.....	82
Figura 36 - Curvas de campo elétrico em função da densidade de corrente para cada composição do ZnO:Cu a 1250 °C.....	83
Figura 37 - Curvas de campo elétrico em função da densidade de corrente para cada composição do ZnO:Co a 1050 °C.....	86
Figura 38 - Curvas de campo elétrico em função da densidade de corrente para cada composição do ZnO:Co a 1150 °C.....	86
Figura 39 - Curvas de campo elétrico em função da densidade de corrente para cada composição do ZnO:Co a 1250 °C.....	87

## SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	12
2 OBJETIVOS.....	14
2.1 Objetivo geral.....	14
2.2 Objetivo específico.....	14
3 JUSTIFICATIVAS .....	15
4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	16
4.1 Nanotecnologia e Nanomateriais .....	16
4.2 Materiais e o confinamento quântico.....	17
4.3 Aspectos gerais da condutividade elétrica nos sólidos.....	20
4.4 Materiais condutores, semicondutores e isolantes.....	22
4.5 Materiais semicondutores .....	23
4.6 ZnO.....	26
4.7 Nanopartículas de ZnO.....	29
4.8 Dopagem de semicondutores .....	33
4.9 Síntese por precursores poliméricos.....	36
5 MATERIAIS E MÉTODOS .....	38
5.1 Caracterização dos pós sintetizados.....	40
5.1.1 FT-IR ( <i>Fourier Transform Infrared</i> ).....	41
5.1.2 <i>Fluorescência e Difração de raios X</i> .....	42
5.1.3 Difração de raios X .....	44
5.1.4 <i>Microscopia eletrônica de varredura (MEV)</i> .....	48
5.1.5 <i>Microscopia eletrônica de transmissão (MET)</i> .....	49
5.1.6 <i>Sinterização e Caracterização do comportamento elétrico</i> .....	49
6 RESULTADOS E DISCUSSÕES .....	53
6.1 Síntese do ZnO dopado com cobre.....	53
6.1.1 Análise termogravimétrica e calorimetria diferencial de varredura .....	53
6.1.2 FT - IR ( <i>Fourier Transform Infrared Spectroscopy</i> ) – Ligações químicas .....	54
6.1.3 Fluorescência de Raios X e Análise estrutural – Difratoograma de raios X.....	59
6.1.4 Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV.....	69
6.1.5 Microscopia Eletrônica de Transmissão - MET .....	72
6.2 Síntese do ZnO dopado com Co.....	74
6.2.1 Análise estrutural – Difratoograma de raios X.....	75
6.2.2 Microscopia Eletrônica de Transmissão – MET.....	77
6.3 Sinterização por micro-ondas e caracterização elétrica .....	79
6.3.1 Dilatometrias convencionais do ZnO puro e das composições contendo cobalto.....	80

6.3.2 Sinterização por micro-ondas e Caracterização elétrica do ZnO:Cu .....	81
6.3.3 Caracterização elétrica do ZnO:Co .....	85
7 CONCLUSÕES.....	90
7.1 Conclusões para o ZnO:Cu.....	90
7.2 Conclusões para o ZnO:Co.....	91
8 SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS.....	93
REFERÊNCIAS .....	86

## 1 INTRODUÇÃO

Os materiais cerâmicos são compostos químicos de características ímpares que, através da infinidade de combinações de óxidos e de não óxidos, apresentam inúmeras propriedades de interesse científico e tecnológico.

Devido à crescente demanda energética global e o aumento da quantidade de equipamentos eletrônicos, o interesse por óxidos semicondutores tem impulsionado pesquisas tanto de base quanto aplicadas e de cunho tecnológico, cujo foco é no desenvolvimento de dispositivos com propriedades otimizadas (GUNNEWIEK; MENDES; KIMINAMI, 2014, 2016).

Dentre os inúmeros materiais cerâmicos, destaca-se o ZnO, material que vem sendo aplicado em diversas situações devido à versatilidade das suas propriedades devido ao seu caráter semicondutor. Este material é um semicondutor com um *band gap* de 3,4 eV. Devido especialmente a tal propriedade, o ZnO nanoestruturado tem sido aplicado na fabricação de uma grande variedade de dispositivos, incluindo emissores de luz, lasers, dispositivos piezoelétricos, dispositivos fotovoltaicos, catálise, sensores de gás, entre outros (AL-GAASHANI et al., 2013). Além disso, pode ser utilizado como substrato para o crescimento de outros semicondutores, como por exemplo, o GaN e SiC, facilmente aplicáveis à área fotoeletrônica.

Diante desta demanda, diferentes técnicas são utilizadas para a síntese do ZnO nanoestruturado. Muitos trabalhos focaram na obtenção do ZnO nanocristalino utilizando a síntese por sol-gel e Pechini (BARROS et al., 2006; LAKSHMI; DORHOUT; MARTIN, 1997). Porém, essas rotas demandam muito tempo para o procedimento, cerca de 20 horas em alguns casos, e também exigem o uso especialmente de reagentes mais custosos, no caso do método sol-gel. Visando a otimização desses procedimentos, o presente método de síntese baseado em precursores poliméricos foi modificado para torná-lo mais ágil. Resumidamente, o método consiste na complexação de íons metálicos dissolvidos em água por um agente quelante (ácido poliacrílico ou poliacrilatos), seguido da decomposição térmica que resulta na síntese de vários óxidos com partículas primárias finas (cristalitos), como óxido de cério (ROMA; MORCELLET; SARRAF, 2005), óxido de

cobalto (GUNNEWIEK; MENDES; KIMINAMI, 2016), e óxido de cromo (GUNNEWIEK; MENDES; KIMINAMI, 2014).

Recentemente, GUNNEWIEK *et al.* (2014, 2016) realizaram a síntese rápida de nanopartículas de óxido de cromo e de cobalto muito finas (tamanhos de cristalitos de 16 nm e 29,7 respectivamente). Embora esta técnica seja muito útil e rápida, existem poucos trabalhos relativos aos estudos da complexação aquosa do poliacrilato para sintetizar óxidos metálicos nanoestruturados. As principais vantagens da utilização deste método são: não demandar o uso de equipamentos complexos, uso de reagentes simples como o poliacrilato de amônio, que é amplamente utilizado como dispersante em suspensões cerâmicas, não havendo a necessidade da etapa de envelhecimento e, destacadamente, o tempo de síntese.

Diante disso, esse projeto visa o estudo da formação do ZnO nanoestruturado com diferentes tipos e quantidades de dopantes. Também variou-se as temperaturas de síntese, utilizando uma técnica mais rápida, eficiente e simples baseada em precursor polimérico, e caracterização microestrutural, de fases, da sinterabilidade e das propriedades elétricas.

## **2 OBJETIVOS**

O presente trabalho é composto de objetivos gerais e específicos, detalhados nas seções a seguir.

### **2.1 Objetivo geral**

Sintetizar e caracterizar os ZnO:Cu e ZnO:Co nanoestruturados, obtidos através da síntese otimizada, a qual utiliza precursores poliméricos no processo, a fim de obter o material relativamente mais rápido que em outros métodos encontrados na literatura.

### **2.2 Objetivo específico**

Verificar os efeitos dos dopantes e suas quantidades em diferentes temperaturas, nas fases formadas, suas morfologias e propriedades elétricas dos pós obtidos de ZnO sintetizados. E com isso espera-se obter um material nanoestruturado de modo mais rápido que os métodos convencionais baseados em precursores poliméricos. O material obtido foi devidamente caracterizado quanto a sua morfologia, fases presentes, suas sinterabilidades e as propriedades elétricas.

### 3 JUSTIFICATIVAS

A importância de se estudar os semicondutores magnéticos diluídos *Diluted Magnetic Semiconductor* (DMS) à base de ZnO dopado com Co e Cu deve-se ao fato destes materiais apresentarem propriedades ferromagnéticas a temperatura ambiente, além de propriedades magneto-ópticas e magnetoelétricas, sendo promissores como materiais para a fabricação de sensores, atuadores e possivelmente memórias RAM, e também na spintrônica. Os aspectos relativos à síntese e suas variáveis também são importantes, visto que o controle estequiométrico é primordial em se falando nas propriedades citadas, além de possibilitar o controle morfológico tanto no tamanho de partículas quanto em sua geometria.

Poucos são os trabalhos registrados na literatura utilizando a técnica de síntese proposta e não há, até o momento, nenhum trabalho cujo DMS foi sintetizado a partir dessa rota. Dessa forma, propõe-se sintetizar e caracterizar materiais DMS à base de ZnO com diferentes dopantes e caracterizar o processo de formação dos nanopós e morfológicamente, quanto às fases presentes, além das sinterabilidades e suas propriedades elétricas.

## 4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Nesta seção serão relatados todos os tópicos relacionados com os assuntos abordados neste estudo.

### 4.1 Nanotecnologia e Nanomateriais

O termo nanotecnologia tem como definição o estudo, caracterização, produção e aplicação de estruturas e sistemas significativos em uma escala conhecida, denominada *nano* ( $1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$ ), onde as dimensões não sejam superiores a 100 nm em, pelo menos, uma dimensão. Desta maneira, nanopartículas (NPs) são definidas como compostos formados por átomos ou moléculas ou partículas que apresentam dimensão entre 1 e 100 nm. Atualmente, o segmento de nanotecnologia tem sido um dos principais focos das atividades de pesquisa, desenvolvimento e inovação em todos os países industrializados (POOLE; OWENS, 2003).

Este segmento possui uma nova importância na ciência, sendo uma área de estudo de cunho multidisciplinar resultante das interações de diversas áreas do conhecimento, tais como física, química, biologia, ciência dos materiais, medicina, engenharias e computação. E como principal função desta área de estudo é a plena capacidade de produzir, manusear e compreender a matéria em nanoescala, visando aplicações em praticamente todos os setores industriais e de serviços (ZOCCAL, 2010).

As transformações de materiais de escalas macrométricas para escalas nanométricas podem acarretar em alterações extremas em suas propriedades, como a dureza, a área de superfície, magnéticas, ópticas, entre outras, além de aparecimento de novas propriedades e estabilização de fases não possíveis normalmente (ALLAKER, 2010).

Dentre as diversas aplicações de nanopartículas, destaca-se o desenvolvimento de nanopartículas semicondutoras com propriedades específicas, cujas rotas de síntese e processamento inovadores vêm conseguindo otimizar as

propriedades almeçadas para determinadas aplicações, como no caso da fotocatalise (REHMAN et al., 2009).

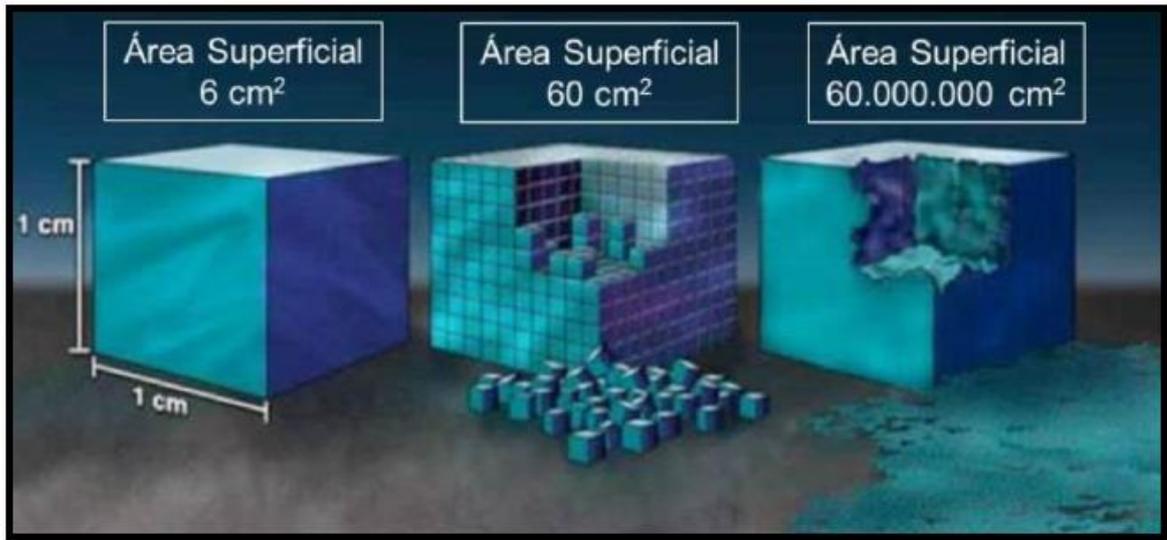
Devido ao forte apelo ambiental, com o desenvolvimento de métodos de tratamentos de águas e descartes industriais, esses materiais vêm sendo muito estudados. O ZnO surge como uma alternativa de fotocatalisador em potencial, mais especificamente como agente degradador de diversos compostos orgânicos, além de apresentar elevada luminescência devido à alta eficiência quântica, que nada mais é que a razão de fótons absorvidos e emitidos a partir de uma radiação incidente (REHMAN et al., 2009).

#### **4.2 Materiais e o confinamento quântico**

Recentemente, muitos pesquisadores têm se dedicado a estudar as mudanças das propriedades fundamentais de materiais em função do tamanho de partícula, englobando desde átomos isolados ou moléculas pequenas até o material *bulk*.

Particularmente, as mudanças são significativas nos semicondutores, tomando-se como exemplo o CdS (sulfeto de cádmio) que, em escala macrométrica, possui *band gap* de ~2,5 eV e, em escala nanométrica, apresentam valores da ordem de ~4,5 eV. (TOBERGTE; CURTIS, 2013).

Além disso, quando ocorre a redução de um cristal para a escala nanométrica, mudanças notáveis surgem neste material, especialmente devido ao aumento considerável na área superficial específica. A Figura 1 ilustra uma analogia entre uma partícula e um cubo. Na ilustração, nota-se que a área superficial de um cubo de 1 cm de lado é 6 cm<sup>2</sup> com volume de 1 cm<sup>3</sup>. Reduzindo-se a aresta desse cubo para 1 mm, tem-se que para o volume de 1 cm<sup>3</sup> há 1000 cubos cuja a área superficial é de 60 cm<sup>2</sup>. Se a redução for maior ainda, em escala nanométrica, ou seja, admitindo que cada cubo tenha 1 nm de lado, existem 10<sup>21</sup> cubos para o volume de 1 cm<sup>3</sup>, com a área superficial resultante igual a 60.000.000 cm<sup>2</sup>. Assim, este aumento significativo determina as diversas propriedades dos nanomateriais (MARTINS; TRINDADE, 2012).



**Figura 1** - Variação da área superficial em função da diminuição da aresta do cubo.  
 Fonte: MARTINS; TRINDADE, 2012, p.1435.

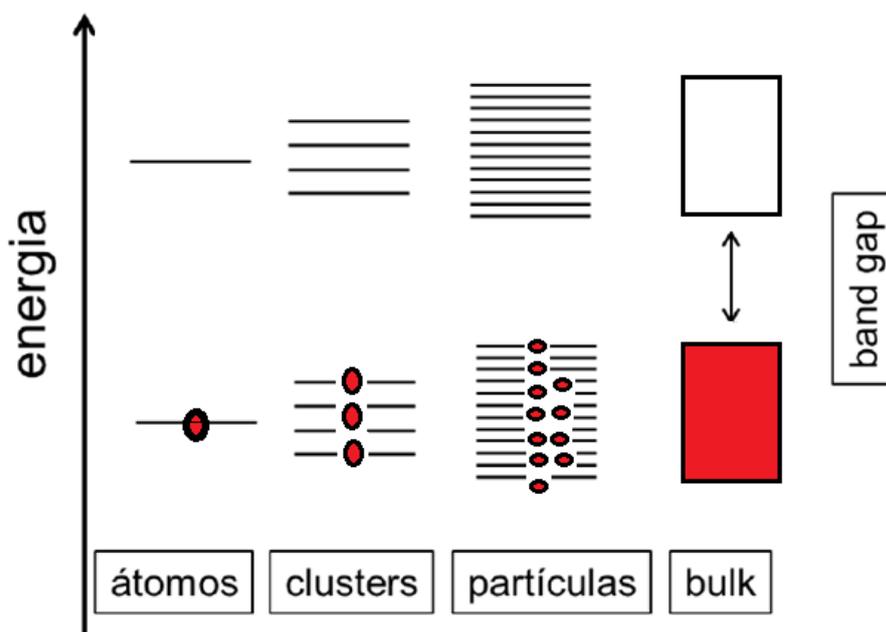
Outra consequência deste processo de redução escalar é quando as dimensões do cristal são diminuídas para valores inferiores do comprimento de onda de De Broglie para o elétron, resultando em alterações em níveis energéticos, o que possibilita o aparecimento de novas propriedades físico-químicas devido aos efeitos quânticos induzidos pelo confinamento dos portadores de carga, diferenciando em vários aspectos dos materiais em escala macrométrica. O comprimento de onda de De Broglie possui valor na ordem de dezenas de nanômetros, fazendo-se necessário a produção de estruturas nessas dimensões para que seja possível a observação dos efeitos do confinamento quântico presente (EKIMOV; EFROS; ONUSHCHENKO, 1985; SMITH; NIE, 2010).

Quando ocorre o confinamento quântico, ou seja, quando um elétron é confinado em um volume do espaço, pode-se observar dois efeitos: o primeiro efeito é o aumento da energia cinética, cuja refere-se ao confinamento; o outro efeito é em relação ao espectro de energia que passa a ser discreto. Sendo assim, torna-se possível a emissão e/ou a absorção de energia em comprimentos de onda específicos. A partir dessa observação, a dinâmica das partículas neste cristal não pode mais ser tratada de forma clássica e, sim de acordo com as leis da mecânica quântica que irão descrever tais comportamentos.

Na literatura encontra-se uma relação do *band gap* dos materiais semicondutores com o tamanho de partícula, predizendo que há um aumento

energético do *band gap* nas transições eletrônicas quando se diminui as partículas. Esta dependência do tamanho acarreta grandes efeitos tanto em relação a absorção eletrônica quanto relativo a fotoluminescência de pontos quânticos (*quantum dots*), mais especificamente quando o tamanho das partículas é menor que o raio de Bohr do éxciton (TOBERGTE; CURTIS, 2013).

Na Figura 2 está esquematizado tal fenômeno de redução do *band gap* em função do aumento do tamanho das partículas, ou seja, partindo de átomos, passando por *clusters*, depois partículas e por último o material macroscópico, o bulk, o qual não está em confinamento quântico, permanecendo o seu *band gap* inalterável com o aumento da partícula. Quando um semiconductor é exposto a absorção de fóton de luz, é gerado instantaneamente um éxciton, sendo assim, as propriedades ópticas estão diretamente relacionadas com as propriedades neste fenômeno.



**Figura 2** - Relação energética do confinamento quântico para diferentes sistemas, passando por átomos isolados, clusters, partículas e até o material sólido bulk.

Fonte: Elaborada pelo autor.

A absorção óptica em semicondutores é determinada através da estrutura eletrônica do material, e assim se tornando uma ferramenta de investigação para determinar as propriedades ópticas e eletrônicas dos semicondutores nanométricos.

Para o auxílio do cálculo da estimativa do raio médio das partículas esféricas do material em escala nanométrica utiliza-se o método desenvolvido por Brus (1984), o qual utiliza da análise de espectros de absorção eletrônica, obtida experimentalmente pela equação 1:

$$Eg_{cluster} = Eg_{bulk} + \frac{h^2\pi^2}{2\mu R^2} - \frac{1,8 e^2}{\epsilon R} \quad (1)$$

nesta equação  $Eg_{cluster}$  é o valor do *band gap* que aumenta em relação ao valor do material macroscópico ( $Eg_{bulk}$ );  $h$  é a constante de Planck;  $R$  é o raio da partícula;  $e$  é a carga elementar;  $\epsilon$  é a constante dielétrica do semiconductor e  $\mu$  é a massa reduzida do éxciton, calculada através da equação 2, onde  $me^*$  e  $mh^*$  são as massas efetivas do elétron e do buraco, respectivamente.

$$\mu = \frac{me^* \cdot mh^*}{me^* + mh^*} \quad (2)$$

As nanopartículas podem ser sintetizadas por vários métodos e, no caso de rotas químicas, o tamanho médio das partículas pode ser controlado usando a concentração bem conhecida dos precursores. Sabe-se que as nanopartículas de ZnO têm sido estudadas e sintetizadas inicialmente por Spanhel e Anderson, (1991) no início dos anos 90 por uma rota de síntese mais simplificada em relação ao procedimento experimental (BAHNEMANN; KORMANN; HOFFMANN, 1987; GUO et al., 2000; MAROTTI et al., 2004).

### 4.3 Aspectos gerais da condutividade elétrica nos sólidos

Em 1897, J. J. Thomson descobriu o elétron, tal fenômeno impactou imediatamente todas as teorias da época até então sabida sobre a estrutura da matéria e assim sugeriu um mecanismo aparentemente óbvio, para a condução nos materiais metálicos (NUSSENZVEIG, 1998). Alguns anos depois, em 1900, Drude (ASHCROFT; MERMIM, 2011) desenvolveu a teoria sobre a condução elétrica e térmica dos metais, aplicando a teoria cinética dos gases a um metal.

De maneira mais explícita, Drude afirmou que os átomos dos metais se comportam como um gás, considerando as moléculas dos gases como esferas, que se movimentam linearmente, até colidirem umas com as outras. Considerando as

colisões instantâneas, e também as forças que imperam neste sistema agem momentaneamente na colisão, não há outras forças agindo entre as partículas. De maneira geral, Drude considerou o metal contendo um gás composto de elétrons livres, de tal modo que quando os átomos dos elementos metálicos ligam-se para a formação do metal; assim os elétrons fracamente ligados aos átomos (elétrons de valência) começam imediatamente a se movimentar livremente através do material. Enquanto isso, os íons positivos se mantêm relativamente fixos, formando uma rede cristalina. Em suma, material metálico é descrito como um arranjo tridimensional regular de átomos ou íons com um elevado número de elétrons livres, os quais se movem por todo material, se comportando similarmente a um gás (ASHCROFT; MERMIM, 2011).

O modelo descrito por Drude descreve o processo da condução elétrica nos metais, o qual obedece a relação estabelecida pela Lei de Ohm (equação 3), que afirma que a densidade da corrente ( $\vec{J}$ ) e o campo elétrico aplicado, à temperatura constante, estão relacionados por um fator de proporcionalidade, definido como condutividade elétrica  $\sigma$ . De acordo com o modelo, a movimentação dos elétrons livres ocorre de maneira aleatória em um metal, comportamento igual de um gás ideal (ASHCROFT; MERMIM, 2011; PÉREZ, 2000)

$$\vec{J} = \sigma \vec{E} \quad (3)$$

O modelo de Drude descreve microscopicamente a condução nos metais, o que significou um grande avanço na época; porém, este modelo não era totalmente válido para explicar algumas propriedades observadas nos materiais metálicos como, por exemplo, as propriedades eletrônicas. Tendo em vista este impasse, Sommerfeld (KITTEL, 1978) foi o pioneiro em considerar propriedades quânticas dos elétrons em um metal. Como ponto de partida, ele considerou que os sólidos são constituídos por um arranjo ordenado e periódico de átomos, e isentos de qualquer espalhamento eletrônico. Este modelo complementou a teoria de Drude, porém ainda não é possível detalhar as diferenças entre os demais materiais, tais como os condutores, semicondutores e isolantes (BERENGUE, 2007; KITTEL, 1978).

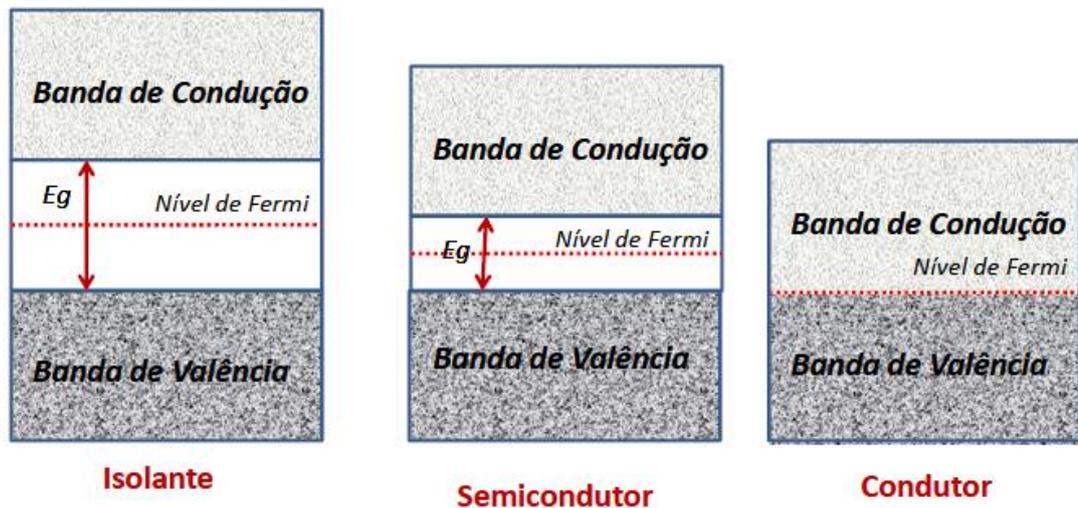
Para o maior detalhamento sobre as principais diferenças entre os materiais, faz-se necessário um tratamento quântico, o qual considera que os elétrons sofrem

uma determinada influência de um fraco potencial periódico devido a rede cristalina, em outras palavras, os elétrons são quase livres. Com isso, Bloch assumiu então que os elétrons se movem sob a ação de um potencial periódico unidimensional e demonstrou que a função de onda do elétron, em um autoestado de energia, pertencente a uma rede perfeitamente periódica, tem a forma do produto de uma onda plana por uma função periódica, com o período da rede. Sendo assim, o elétron poderia se mover livremente através da rede cristalina, obedecendo a teoria aplicada por Sommerfeld, resultando em uma condutividade infinita. Sabendo desse importante resultado, a condutividade finita observada experimentalmente nos materiais se dá pelo fato de haver imperfeições no interior do cristal (ASHCROFT; MERMIM, 2011; BASSALO, 1994).

Através das observações descritas por Bloch, pode-se afirmar que há veracidade, devido que na prática a periodicidade perfeita nunca é observada, devido à presença de impurezas, defeitos no cristal, fônons (vibrações elásticas da rede), entre outros (BERENGUE, 2007).

#### **4.4 Materiais condutores, semicondutores e isolantes**

De maneira geral, as propriedades elétricas do material são consequências da estrutura da banda eletrônica, ou seja, a banda que contiver os elétrons de maior energia ou elétrons de valência é denominada banda de valência (BV), e a banda de condução (BC) é a banda seguinte de nível energética, a qual, sob diversas circunstâncias, estarão desprovidas de elétrons a 0K. A diferença de potencial entre estas bandas é chamado de intervalo de banda (*band gap*), ou banda proibida. Desta forma, são encontrados três diferentes tipos de estruturas de bandas possíveis a 0 K, ilustradas na Figura 3 (CALLISTER, 2008; FUZARI, 2014).



**Figura 3** - Estrutura de bandas para sólidos a 0 K.  
Fonte: GIRALDI, 2016, p.18.

Como notado, materiais condutores (Figura 3, à direita), há sobreposição das bandas de valência e de condução, que em potenciais elétricos extremamente baixos ocorre à condução entres os elétrons das bandas (FUZARI, 2014). Nos demais materiais, isolantes (Figura 3, à esquerda) e semicondutores (Figura 3, ao centro), a banda de valência está completamente preenchida ou semi preenchida através das bandas sobrepostas, como é o caso do Mg e Be. Entretanto, há um espaço energético entre essas bandas, o que desfavorece ou impede a promoção de elétrons da banda de valência para à banda de condução. Este nível energético é denominado Energia de Fermi ( $E_g$ ), ou seja, os estados com energia menor que a energia de Fermi estão ocupados, e todos os estados com maior energia que a de Fermi estão vazios. Em materiais metálicos, por exemplo, as bandas fazem com que a  $E_g$  fique dentro da banda de condução, tornando-se parcialmente preenchida. Nos isolantes e nos semicondutores, a  $E_g$  fica entre as bandas existindo um intervalo (*gap*) entre as bandas. Em materiais isolantes, o *gap* é na ordem de 6 a 8 eV e em semicondutores na ordem de 1 a 4 eV (PÉREZ, 2000).

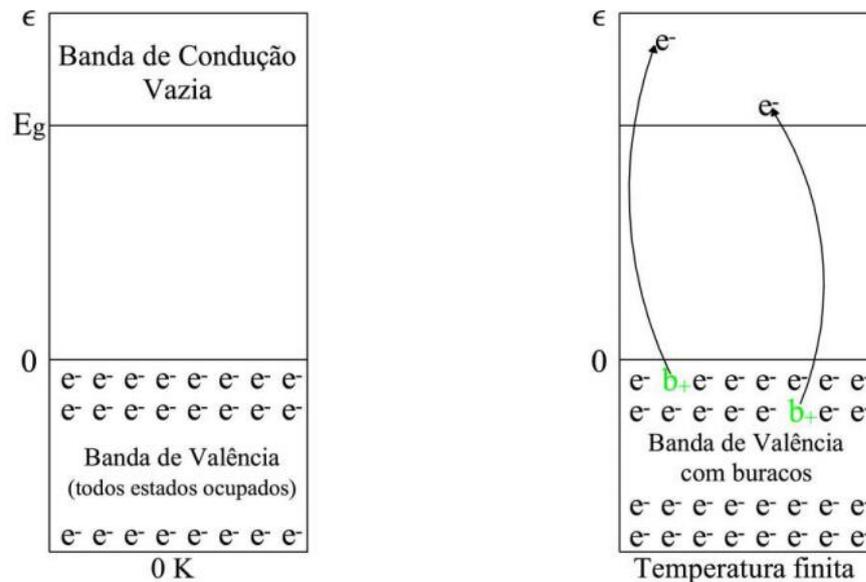
#### 4.5 Materiais semicondutores

Semicondutores são materiais que possuem a banda de valência (BV) preenchida totalmente, e a banda de condução (BC) vazia a zero Kelvin (0 K),

exercendo a função de isolante nessas condições. Entretanto, este espaçamento entre bandas (*gap*) destes materiais é estreito, por exemplo, assumindo valores de 1,1 eV e 0,72 eV, para o Si e Ge respectivamente. Esses elétrons podem ser excitados termicamente para a BC, deixando lacunas na BV, as quais possuem comportamento de partículas positivas. A partir desse fenômeno, cada excitação térmica que promove um elétron para a BC forma dois portadores de carga, no caso o elétron e a lacuna (buraco ou *hole*). Para a promoção do elétron pode-se utilizar também de fótons com diferentes comprimentos de onda (luz, raios gama), além de elétrons. (LEE *et al.*, 2002).

Os materiais semicondutores possuem características elétricas interessantes, porém sua condutividade normalmente não é mais alta do que as dos materiais condutores (metais). Essas características são especiais e extremamente sensíveis à presença de impurezas, mesmo que em pequenas concentrações. Dentro do universo dos semicondutores e baseado na presença das impurezas, classificam-se os semicondutores como intrínsecos e extrínsecos. Os intrínsecos são aqueles em que o comportamento elétrico está baseado na estrutura eletrônica inerente ao material puro; já os extrínsecos são os que possuem características elétricas determinadas por átomos de impurezas (FRANCO *et al.*, 2017).

A 0 K, tanto os semicondutores quanto os isolantes se comportam como isolantes. Quando se aumenta a temperatura de um semicondutor (acima de 0 K), alguns elétrons da BV adquirem energia térmica e podem saltar dos seus estados da BV para os estados vazios da BC (Figura 4). Desta maneira, tem-se uma nova condição para materiais intrínsecos, em que a BV não está mais totalmente preenchida e a BC está parcialmente preenchida.



**Figura 4** - Diagrama de bandas de um semicondutor intrínseco. Onde o elétron é um transportador negativo na BC e o buraco eletrônico é um transportador positivo na BV.

Fonte: FUZARI, 2014, p 36.

Nos materiais semicondutores, a resistividade se encontra na faixa de  $10^{-4}$  a  $10^{-10} \Omega \cdot \text{cm}$ , e possuem propriedades elétricas e magnéticas que são facilmente modificadas com a presença de impurezas ou de defeitos na estrutura do material. Os elementos químicos que apresentam a característica de semicondutores são os elementos pertencentes ao Grupo 14 ou 4A da tabela periódica (C, Si e Ge), que possuem estruturas cristalinas semelhantes, números de coordenação igual a 4 e cada par de átomos compartilha um par de elétrons.

Semicondutores, em geral, possuem alta sensibilidade à presença de impurezas, afetando a condutividade do material. No processo de dopagem, típico exemplo dos semicondutores extrínsecos, elementos com diferentes valências são incorporados a materiais que possuem elevada pureza. Existem dois tipos de semicondutores extrínsecos, tipo n e tipo p. A diferença básica entre os semicondutores extrínsecos é que o tipo n possui em sua estrutura um elétron a mais, advindo da adição de um elemento de maior valência. Já o tipo p possui uma vacância eletrônica na estrutura, ocasionado pela inserção de um elemento de menor valência (boro incorporado ao silício, por exemplo), criando um estado propício a receber elétrons. Em ambos os casos há uma distorção no intervalo de banda, reduzindo-a. Esta dopagem se dá para aperfeiçoamento específico do material que se pretende obter, para uma específica aplicabilidade (CALLISTER,

2008). Normalmente o ZnO é um semicondutor intrínseco do tipo n, pela não estequiometria causada por vacâncias de oxigênio no sistema (MCCLUSKEY; JOKELA, 2009; ISHERWOOD, 2017).

Com a dopagem do material, é possível controlar o tamanho das partículas além de ser uma forma de ajustar as propriedades dos óxidos funcionais, alterando sua estrutura física e eletrônica. Este procedimento gera a possibilidade de incorporação de novos elementos na estrutura, ou seja, alterando os posicionamentos das bandas de condução e de valência (havendo variação do *band gap*), modificando os mecanismos de difusão, crescimento de grão e sinterização, modificando características químicas como acidez da superfície e criando sítios de adsorção. A dopagem também possibilita que o semicondutor tenha sua absorção estendida de comprimentos de onda da região do UV para a região do visível.

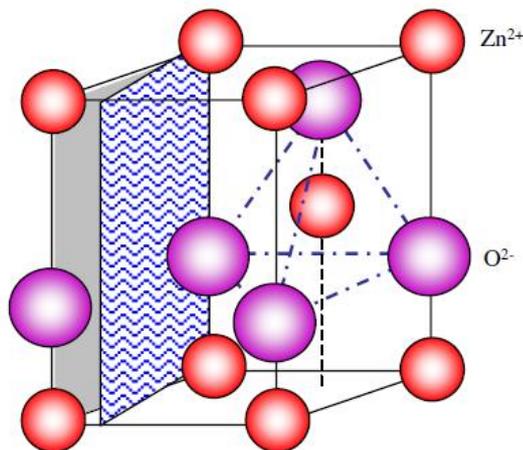
Mukhtar, Munisa e Saleh, (2012) prepararam nanopartículas, com diâmetro de 10 a 16 nm, de ZnO dopado com cobre ( $Zn_{1-x}Cu_xO$ ) com porcentagens de Cu iguais a 0, 6, 11, 18 e 23%, pela reação de co-precipitação. Os autores relatam que as amostras com 6 e 11% de Cu apresentaram curva de histerese e característica de comportamento ferromagnético, à temperatura ambiente. Este comportamento ferromagnético foi associado, de acordo com os autores, a presença de defeitos intrínsecos, presentes no ZnO. Os defeitos intrínsecos podem ser formados pelo processo de migração de átomos do próprio composto para os interstícios do reticulado cristalino sendo, desta maneira, originados pela perda de oxigênio com a formação de vacâncias de oxigênio ou pela migração de zinco para o interstício do retículo cristalino, deixando em seu lugar uma vacância de zinco (ÖZGÜR et al., 2005). Estes defeitos atuariam como portadores de carga presentes na estrutura do ZnO, podendo induzir a uma ordenação ferromagnética dos spins dos íons dopantes, vizinhos ao defeito (LIU; YUN; MORKOC, 2005).

#### 4.6 ZnO

Dentro do universo dos materiais semicondutores, destaca-se o óxido de zinco que é amplamente pesquisado e utilizado para inúmeras aplicações, devido ao fato de apresentar alto valor de *band gap* entre 3,1 eV e 3,4 eV à temperatura

ambiente (MAROTTI et al., 2004). Ele pode ser utilizado em dispositivos, tais como: óticos e eletroóticos, catalíticos, sensores, dentre outros (HONG et al., 2009). Tais dispositivos são encontrados na forma de filmes finos, que são considerados materiais bidimensionais (2D) devido sua espessura reduzida quase ao extremo, ou são encontrados comumente em peças tridimensionais, com espessuras maiores, chamadas de *bulks* 3D. Entretanto, vale ressaltar o grande desafio de controlar o tamanho final de grãos durante a etapa de sinterização de nanopartículas de ZnO ou sem os dopantes (GUNNEWIEK, 2014).

O óxido de zinco possui célula unitária do tipo wurtzita com estrutura hexagonal compacta, cujos parâmetros de rede são  $a = 0,3296$  e  $c = 0,5207$  nm, sendo a relação  $c/a$  igual a 1,58 nm, pertencendo ao grupo espacial  $P6_3mc$ . A célula unitária do ZnO (Figura 5) pode ser simplesmente descrita como uma série de planos alternados compostos por íons  $O^{2-}$  e  $Zn^{2+}$ , os quais estão empilhados alternadamente de forma tetraédrica ao longo de todo o eixo  $c$ . A coordenação tetraédrica no material agrega ao ZnO, de forma geral, propriedades piezoelétricas e uma característica polar da superfície (WANG, 2004a).



**Figura 5** - Representação esquemática da estrutura da wurtzita e os locais preenchidos pelos íons, consequentemente ilustrando a forma tetraédrica.

Fonte: WANG, 2004, p. 831.

O óxido de zinco na forma pura possui densidade teórica descrita na literatura de  $5,606$  g/cm<sup>3</sup> e alto ponto de fusão ( $\sim 1975$  °C). Entretanto, em temperaturas na faixa de  $1200$  °C, pode ocorrer a sublimação do óxido. O Zn ocupante dos interstícios tetraedrais resultam em uma estrutura simétrica não centrada, que ocasiona um vetor de polarização espontâneo, exibindo, assim, tensor piezoelétrico equivalente. O ZnO por não ser estequiométrico e conter cátions intersticiais em

excesso, ou seja,  $Zn_{(1+x)}O$ , onde  $x$  pode variar até  $\sim 0,07$ , dependendo da pressão parcial do oxigênio, se caracteriza como um semiconductor intrínseco do tipo  $n$  (JAGADISH; PEARTON, 2006).

Naturalmente esse material apresenta propriedades fotocatalíticas devido principalmente ao seu *band gap*. Entretanto, a dopagem com alguns cátions (Mn, Cu, Co e Ni) pode favorecer tal propriedade bem como possibilitar o aparecimento de ordenamento ferromagnético à temperatura ambiente, ou seja, materiais chamados de semicondutores magnéticos diluídos (DMS) (BIAN et al., 2012; WANG, 2004a).

Semicondutores magnéticos diluídos vêm sendo estudados ativamente com o objetivo de usar a carga e a rotação dos elétrons dentro da estrutura dos semicondutores. Dessa forma, DMS são os semicondutores em que os íons de transição do metal substituem os cátions do semiconductor hospedeiro. Os elétrons advindos de íons magnéticos se acoplam com os elétrons estendidos na banda dos semicondutores. Este acoplamento acarreta uma gama de propriedades peculiares e interessantes ao material, como os efeitos magneto-elétrico e magneto-óptico (LEE et al., 2002).

Curiosamente, Buchholz et al. (2005) previram que o óxido de zinco dopado com cobre (ZnO:Cu) pode ser ferromagnético e alguns estudos iniciais mostraram sinais de comportamento magnético. Como o cobre metálico não é magnético, e nem um dos óxidos ( $Cu_2O$  e  $CuO$ ) são ferromagnéticos ou ferrimagnéticos, ZnO:Cu tem a possibilidade de estar livre de precipitados ferromagnéticos e, portanto, formar um DMS.

Sabe-se então que estes metais de transição (Cu e Co) podem ser inseridos na estrutura cristalina do material, no caso, ocupando interstícios. Por exemplo, o cobalto metálico é inserido na estrutura como  $Co^{2+}$  em vez de formar *clusters* metálicos, conseqüentemente não formando fases secundárias. Dependendo deste local que o Co ocupa determina-se o tipo de semiconductor o material representa, obtendo um comportamento ferromagnético (FITZGERALD et al., 2005).

Em virtude das características atribuídas ao ZnO é possível a sua aplicação em diversos campos e estas aplicações são otimizadas quando se reduz a escala do material, reduzindo-o a tamanhos nanométricos, no regime de confinamento quântico. Quando este fenômeno ocorre, podem ser encontradas novas

propriedades físico-químicas, fazendo com que o material tenha características distintas do mesmo material, porém, em escala macrométrica (BRUS, 1984). Desta maneira, o ZnO vem se mostrando um material de grande versatilidade, tanto pelas várias propriedades e tanto pelas diferentes morfologias (nanofios, filmes porosos, nanoesferas, nanoflores, entre outras). As propriedades do ZnO são prioritariamente dependentes da sua morfologia e do arranjo estrutural, sendo de suma importância o controle da síntese para a exploração por completo do potencial deste material (WANG, 2004b; WANG, 2009).

#### 4.7 Nanopartículas de ZnO

O estudo da obtenção nanopartículas de ZnO foi primeiramente investigada por Sphanel e Anderson, como mencionado anteriormente, o qual consiste basicamente em duas etapas. A primeira etapa visa a preparação do precursor oxiacetato de zinco  $[Zn_4O(Ac)_6]$  a partir da ebulição de uma solução etanólica de acetato de zinco dihidratado  $[Zn(Ac)_2 \cdot 2H_2O]$ . E a segunda etapa ocorre com a adição  $[LiOH]$  como catalisador ao precursor, o que resulta na formação do ZnO com tamanho nanométrico através de reações de hidrólise e condensação.

A partir deste marco com relação as nanopartículas de ZnO, diversos estudos e pesquisas vêm sendo aplicados com ênfase nas propriedades, aplicações e os fatores que influenciam no processo de sínteses do material. Dentre os estudos vale ressaltar alguns autores, que utilizaram de métodos diferenciados com impactos positivos no resultado final, como: Meulenkamp, 1998 que realizou estudos utilizando etapa de envelhecimento das nanopartículas, Tokumoto et al., 2003 que dentre todos os ótimos resultados caracterizaram o reagente, Pesika; Stebe; Searson, 2003 que abordaram os mecanismos de formação e crescimento e Caetano et al., 2011 que conseguiram identificar as etapas durante todo o processo de crescimento do semicondutor.

É de suma importância controlar o processo de síntese do material, pois qualquer mudança na metodologia acarreta em alterações significativas nos mecanismos de nucleação e crescimento. A chave para compreender os mecanismos que regem a formação das nanoestruturas está nas etapas primárias

de crescimento do ZnO, ou seja, compreender o destino e a origem das primeiras partículas, como, quando, e onde a nucleação e o crescimento têm início e fim.

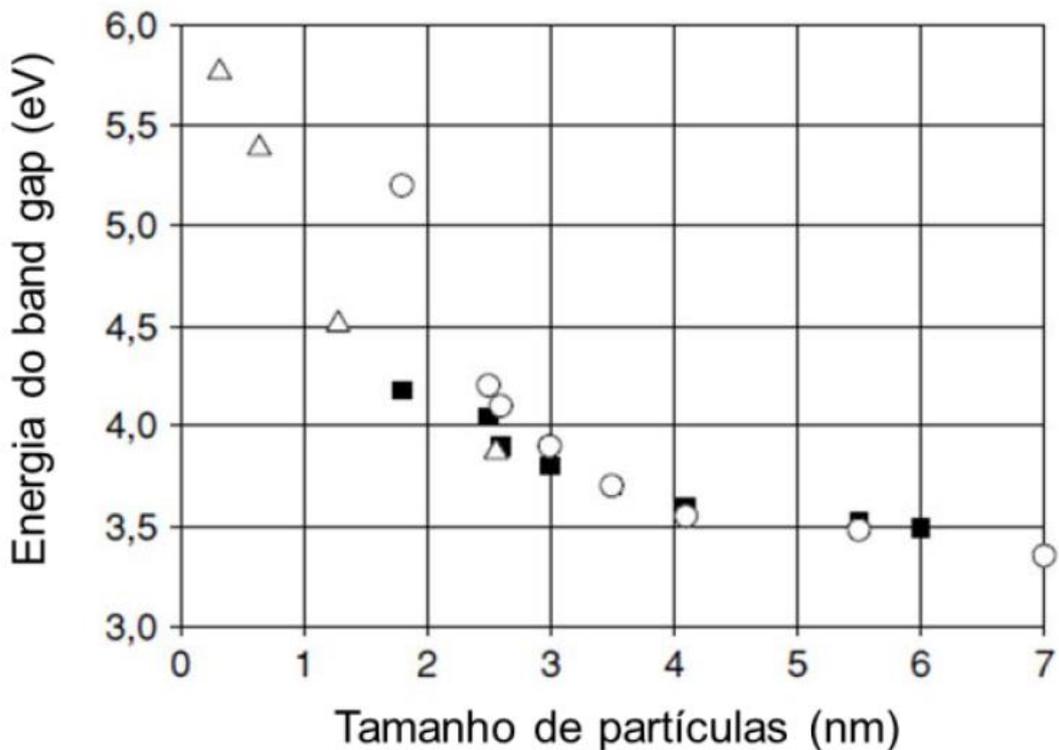
Tendo em vista todas essas observações com relação ao processo de crescimento, nucleação e formação inicial das partículas, é possível obter uma relação entre o *band gap* e o tamanho da partícula; ou seja, é uma etapa fundamental para o total controle sobre os mecanismos de síntese (SPANHEL, 2006).

Adaptando-se a equação proposta por Brurs anteriormente, e mais especificamente para o ZnO, é possível obter o *band gap* óptico do cluster (*Egcluster*) com partícula de diâmetro médio D, através da equação 4.

$$Egcluster = Egbulk + \left( \frac{1,504}{\mu D^2 [nm]} \right) - \left( \frac{5,184}{\epsilon D} \right) \quad (4)$$

onde *Egbulk* é o *band gap* de ZnO em escala macroscópica (3,37 eV),  $\mu$  é a massa efetiva do éxciton (0,1775) e  $\epsilon$  é a constante dielétrica (3,82).

A partir destes dados, Spanhel, 2006 ilustrou através da Figura 6 os métodos distintos de obter a relação entre o *band gap* e o tamanho de partículas para o ZnO. Os resultados demonstrados foram obtidos a partir da equação 4 proposta por Brus, pela técnica de microscopia eletrônica de transmissão (HRTEM) e pelo método proposto por Spanhel, levando em consideração os quatro primeiros níveis hierárquicos através da agregação de estruturas fractais; estes métodos estão simbolizados por círculos, quadrados e triângulos, respectivamente.



**Figura 6** -Correlações obtidas experimentalmente entre o tamanho de partículas e o *band gap*. Valores representados por círculos foram obtidos através da equação 4, quadrados por HRTEM e triângulos através do método proposto por Spanhel.  
Fonte: Adaptado de SPANHEL, 2006.

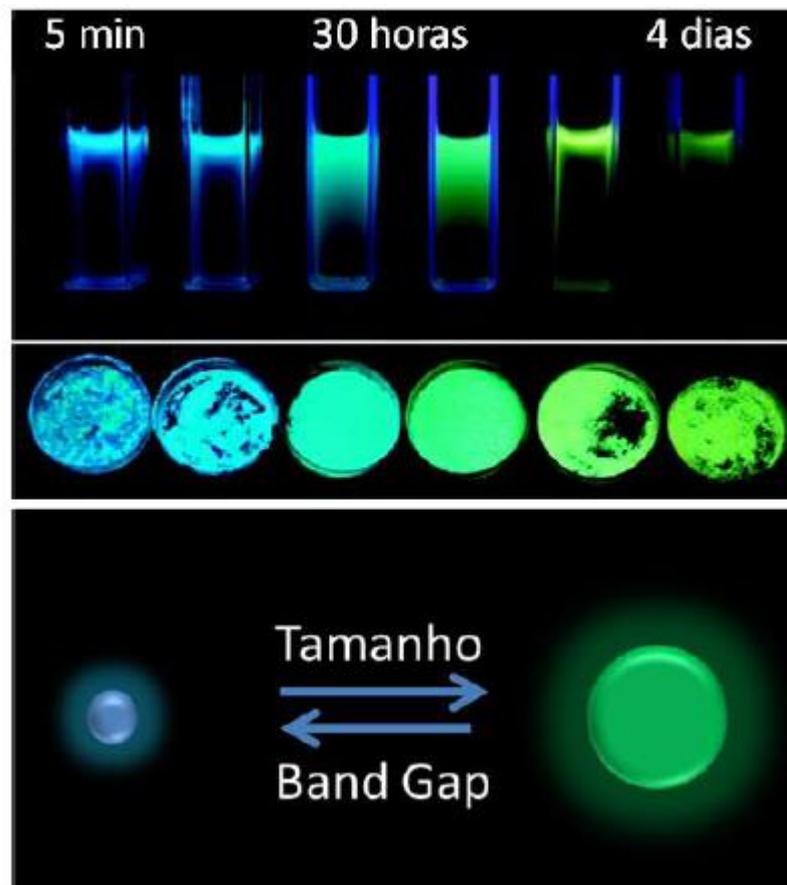
Com as informações obtidas através da Figura 6, é possível observar que para as partículas com tamanhos entre 2,5 nm e 7,0 nm o modelo de Brus possui resultados satisfatórios. Por outro lado, valores que não estão presentes neste intervalo sofrem um grande desvio do valor previsto encontrado na teoria, o que fica em evidência no círculo isolado para partículas menores de 2,0 nm. Para partículas menores que 2,5 nm, a atribuição de valores de *band gap* requerem trabalho estrutural e cálculos teóricos mais avançados.

Foi-se estudado também a influência e os efeitos da fotoluminescência em quantum *dots* do ZnO com relação ao tamanho das partículas e os defeitos do cristal. Foi utilizado um método de síntese que permitiu a obtenção das partículas com tamanhos isolados, variando em uma faixa de 2,2 nm a 7,0 nm em função do tempo de cada reação. Os tempos adotados foram variados de 5 minutos até 4 dias. Os estudos foram realizados em solução e em pós, sem que tivesse ocorrido qualquer mudança nas propriedades, o que poderia acarretar em aglomerações e/ou crescimento de partículas, sendo que os resultados demonstram as reações das

amostras quando incididas por UV. As emissões observadas são as mesmas para soluções e para os pós (Figura 7) (ZHANG et al., 2010).

É possível então concluir que em 5 minutos, tanto pó, quanto solução emitem luz cujo comprimento de onda está na região de 470 nm na coloração azul. Decorrendo do tempo da reação, nota-se uma mudança de coloração da luz emitida no tempo de 30 horas, ocorrendo um deslocamento para maiores comprimentos de onda passando por ciano, chegando até a emissão da luz verde, que possui comprimento de onda na faixa de 530 nm (ZHANG et al., 2010).

Com isso, os autores chegaram a uma conclusão que o deslocamento ocorrido é consequência da variação de tamanho das partículas, ou seja, variação de *band gap* das partículas sinterizadas. Então é possível afirmar que o aumento do tamanho da partícula leva a uma diminuição energética de seu *band gap* e vice-versa. Ideia contrária ao do autor Van Dijken et al., 2000 que atribui a fotoluminescência aos defeitos presentes na estrutura do ZnO, sendo causado pela recombinação elétron/buraco.



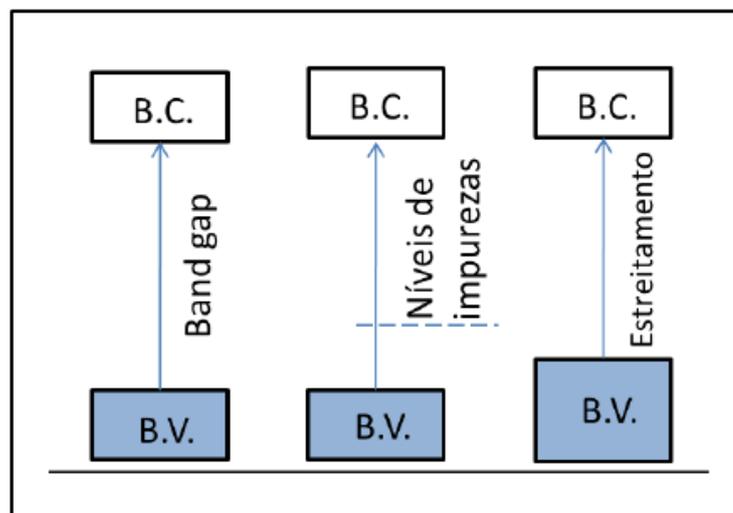
**Figura 7** - Fotos das soluções etanólicas (superior) e pós seco (inferior) de amostras obtidas em diferentes intervalos de tempo sob a radiação de luz UV.

Fonte: ZHANG et al., 2010, p. 9651.

Estudos que possibilitam a maior compreensão quanto ao controle adequado da morfologia, do tamanho e da distribuição de tamanhos das partículas, são impulsionados pelo maior esclarecimento de todos os mecanismos envolvidos no processo cinético e termodinâmico do material. E este controle pode ser obtido através das variáveis experimentais, tais como: temperatura, pH, presença de aditivos, concentração dos reagentes, propriedades do solvente, entre outros (CAETANO et al., 2011; TOKUMOTO et al., 1999, 2000, 2003a, 2003b).

#### 4.8 Dopagem de semicondutores

A dopagem em materiais semicondutores consiste em uma maneira de alterar a estrutura eletrônica do material e, conseqüentemente, suas propriedades. Esta dopagem é capaz de produzir níveis de impurezas no *band gap* do material (semicondutores), ilustrado na Figura 8. Se os níveis de energia se posicionarem nas proximidades das bandas, os mesmos podem se sobrepor diminuindo o *band gap*, levando a um incremento na absorção de luz por parte do material semicondutor (TEH; MOHAMED, 2011).



**Figura 8** - Representação de possíveis alterações dos níveis, notadas no band gap dos semicondutores na presença de dopantes e impurezas.

Fonte: SILVA, 2015, p. 24.

Em materiais semicondutores intrínsecos a condutividade é baixa e é altamente dependente da temperatura, devido a isso, são pouco utilizados em dispositivos. A fim de mudar esta restrição são adicionados no cristal, de forma proposital, quantidades de impurezas de tipo e concentração controladas (AKPAN; HAMEED, 2010). São adicionadas impurezas contidas no cristal podem substituir os átomos da rede cristalina, denominadas de impurezas substitucionais, ou ocupar posições entre os átomos da rede cristalina (interstício), denominadas impurezas intersticiais. Dessa forma, semicondutores extrínsecos são aqueles que são “dopados” ou contendo impurezas, e de uma maneira macroscópica em relação aos semicondutores extrínsecos, o número de elétrons livres disponíveis na banda de condução pode ser alterado de forma controlada a fim de se obter um semicondutor com as propriedades almejadas. Há dois tipos de impurezas em semicondutores, impurezas do tipo n são as impurezas doadoras, ou seja, disponibilizam elétrons livres, negativamente carregados na banda de condução. As impurezas do tipo p são as impurezas aceitadoras, ou seja, geram “buracos” na banda de valência e são dotadas de cargas positivas (ÖZGÜR et al., 2005).

Fazendo-se uma analogia entre os semicondutores de maneira macroscópica e os nanocristais de semicondutores dopados, podem ser do tipo n e do tipo p (ANDRADE, 2011). Em materiais nanocristalinos a dopagem tem como objetivo aperfeiçoar as propriedades ópticas destes materiais como, por exemplo, fazer com que os semicondutores que emitem intrinsecamente no ultravioleta passem a emitir na região do visível do espectro magnético. Isso é possível devido aos orbitais atômicos atuarem como níveis de energia no *band gap* do semicondutor, alterando por completo a taxa de recombinação elétron/buraco. Ao excitar um semicondutor nanocristalino dopado, os pares elétrons/buracos móveis gerados a partir da excitação inicial da BV para a BC podem excitar o íon dopante presente na rede cristalina através da transferência de energia. Este procedimento de excitação produz processos internos de emissão, com características do dopante como, por exemplo, a emissão d-d ou f-f (NASCIMENTO, 2011).

A dopagem em semicondutores vem sendo bastante estudada nos últimos anos, mais especificamente o óxido de zinco, o qual vem sendo dopado sistematicamente com diferentes metais de transição, dentre eles o cobre e o cobalto (FITZGERALD et al., 2005; MAENSIRI et al., 2006). A dopagem com cobre é

de grande valia para este material devido a similaridade da estrutura eletrônica do zinco e do cobre e, por isso, algumas propriedades similares. Porém, quando o cobre é utilizado como dopante nesta estrutura, há a alteração nas propriedades deste material. As alterações modificam as propriedades do cristal do ZnO, fazendo com que o semicondutor seja ativado em meio a luz visível, já que é praticamente inerte sob essas condições. A ativação desse material produz portadores de cargas, ou seja, pares de elétrons/buracos em sua rede cristalina. Entretanto, esse processo não ocorre sempre da melhor maneira possível, promovendo eventos durante o processo que decorrem na presença de dopantes. Como consequência da dopagem pode acontecer perda da cristalinidade do material, transformações de fases e aumento da taxa de recombinação elétron/buraco. Através desse processo é possível salientar que se a taxa de recombinação for muito alta, o material semicondutor ficará extremamente limitado a aplicações em que essas situações são demandadas (AKPAN; HAMEED, 2010; REHMAN et al., 2009).

Os semicondutores ativados por luz vêm sendo bastante investigados quanto a sua aplicabilidade em fotocatalisadores em reação de degradação de poluentes orgânicos contidos em água. Em particular, o óxido de zinco tem demonstrado grande eficiência neste procedimento por ter a capacidade de degradar grandes quantidades de compostos (ANANDAN et al., 2007; GOUVÊA et al., 2000). Isso se dá através da grande faixa de absorção do ZnO do espectro de luz ultravioleta que absorve grande quantidade de fótons, e, conseqüentemente, há uma maior geração de pares de elétrons/buracos, os quais irão reagir na superfície do semicondutor produzindo radical hidroxila, que são as espécies ativas na reação de fotodegradação. O maior empecilho nesta reação é a taxa de recombinação dos elétrons/buraco, que necessitam ser retardados para uma maior eficiência das ações fotocatalíticas. Sendo assim, a dopagem visa propiciar esta redução da recombinação separando estas espécies. Dopantes como cobre, cobalto, manganês, ferro e bismuto têm sido estudados para o aumento da eficiência fotocatalíticas em óxidos de zinco, e mais especificamente o cobre e o cobalto têm mostrados resultados promissores para aplicações em reações fotocatalíticas (BAI; LIU; SUN, 2011; COLÓN et al., 2006).

#### 4.9 Síntese por precursores poliméricos

Diversos trabalhos vêm difundindo várias técnicas de síntese de materiais nanoestruturados, dentre eles os óxidos e, mais especificamente, óxido de zinco. Os métodos mais utilizados para a síntese desses óxidos são: hidrotérmico e solvotérmico convencional ou por micro-ondas, síntese por precipitação, síntese baseada em precursores poliméricos (sol-gel e Pechini), entre outras. Vale ressaltar que a maioria dos métodos utilizados demandam tempo elevado de síntese, equipamentos complexos, reagentes caros e também etapas adicionais no processo para a obtenção do semicondutor. (AL-GAASHANI et al., 2013).

Entretanto, apesar das diversas vantagens dos métodos de síntese baseado em precursores poliméricos, eles demandam um tempo razoavelmente longo em uma das etapas, a de envelhecimento. Diante disso, foi desenvolvido um método também baseado em precursores poliméricos, tornando desnecessária etapas que demandam elevado tempo de realização. Este método baseia-se no uso de polímeros hidrossolúveis como o poliácido acrílico de amônio (PA-NH<sub>4</sub>), em que ocorre uma etapa de complexação entre os grupos carboxílicos da cadeia polimérica e os cátions em solução. Essa modificação torna o método mais rápido e eficiente. Após a complexação, a resina formada é seca e procede-se, por fim, a decomposição térmica, obtendo-se partículas muito finas. Este método de síntese de partículas nanoestruturadas é novo e pouco estudado na literatura, cuja principal aplicação destes polímeros amoniacais com meros que contenham grupos carboxílicos são como dispersante em suspensões cerâmicas (SIRIAM; LALITHAMBIKA; THAYUMANAVA, 2017).

A síntese por precursor polimérico modificada é uma técnica que consiste em uma reação de complexação à base de água entre os ânions do PA-NH<sub>4</sub> e os cátions dos metais (Cu, Co e Zn). Esta etapa dura cerca de dez minutos e, após isso, ocorre a liofilização e a rápida decomposição térmica em temperaturas relativamente baixas, resultando assim em um material nanoestruturado altamente cristalino. Para melhor procedimento na obtenção do material, as condições ideais de temperatura são obtidas e implementadas para a otimização da etapa da decomposição térmica, obtendo assim um índice maior de cristalinidade do material (GUNNEWIEK; MENDES; KIMINAMI, 2014, 2016).

O método dos precursores poliméricos foi utilizado a fim de preparar amostras nanoestruturadas de ZnO na forma de pó, visto que este é um método amplamente usado para a obtenção de materiais nanométricos e para a facilidade de inserção de dopantes nesta síntese. O método proposto por Pechini (1967) consiste na formação de uma rede polimérica orgânica obtida através da preparação de uma solução viscosa que é convertida em um gel termoplástico, com a concentração dessa solução. Neste modelo de síntese, ocorre a redução da mobilidade dos cátions e a sua distribuição homogênea na cadeia polimérica, baseando-se na quelação ou complexação dos cátions por um ácido hidrocarboxílico.

O processo de complexação ocorre em solução aquosa, através da reação dos sais metálicos e o ácido carboxílico, geralmente ácido cítrico, formando assim um citrato metálico. Nesta solução é adicionado um diálcool, o qual fornece o grupo hidroxila (-OH), que reage com o grupo carboxila (-COOH) do ácido cítrico, resultando em um produto com caráter de dímero de éster. Esta reação ocorre de maneira sucessiva, formando então a cadeia polimérica através de uma reação de esterificação. Nesse procedimento o ácido cítrico é o agente quelante da reação e o diálcool é o agente polimerizante. Posterior a este procedimento, o poliéster é exposto a tratamento térmico para que seja possível a reação de pirólise, a qual resulta na eliminação do material orgânico e da água que ainda podem estar presentes no material. Para a obtenção da fase inorgânica estequiométrica específica, fazem-se necessários tratamentos térmicos acordados com os cátions que constituem o óxido metálico desejado.

## 5 MATERIAIS E MÉTODOS

Para a obtenção do óxido de zinco nanoestruturado e dopado com Cu e Co foi utilizada a técnica de síntese rápida através do precursor polimérico. Os reagentes utilizados (Tabela 1) foram acetato de zinco diidratado ( $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), com peso molecular igual a  $219,5 \text{ g.mol}^{-1}$  da marca Vetec, nitrato de cobre trihidratado ( $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ), com peso molecular igual a  $241,6 \text{ g.mol}^{-1}$  da marca Merck, nitrato de cobalto hexaidratado ( $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) que possui peso molecular igual a  $241,04 \text{ g.cm}^{-1}$  fabricado pela Merck, e o poliacrilato de amônio (PA-NH<sub>4</sub>), com peso molecular igual a  $4500 \text{ g.cm}^{-1}$  com 30 %wt, fabricado pela Lambert. Além destes reagentes, foi utilizado também no procedimento o ácido nítrico (densidade =  $1,41 \text{ g.cm}^{-3}$ , com 65 %wt) com finalidade de deslocar o equilíbrio da reação, fazendo com que haja a liberação do íon amônio criando sítios ativos, tornando possível a captura dos cátions metálicos através do poliacrilato, sofrendo assim dissolução.

**Tabela 1** – Matérias-primas utilizadas no procedimento experimental.

Matérias-primas	Marca	Massa Molecular ( $\text{g.cm}^{-1}$ )	Pureza (%.wt)
Acetato de Zinco Diidratado	Vetec	219,5	99,0
Nitrato de Cobre Trihidratado	Merck	241,6	99,0
Nitrato de Cobalto Hexaidratado	Merck	244,04	99,0
Poliacrilato de Amônio	Lamberti	4500	-

Fonte: Elaborado pelo autor.

Calculou-se as massas de cada um dos reagentes e também do polímero precursor para obtenção inicialmente de 1g de pó de ZnO dopado:  $\text{Zn}_{(1-x)}\text{Cu}_x\text{O}$ , sendo x variando de 0,01 a 0,1 em proporção atômica. Para o cálculo da massa de poliacrilato a ser utilizada no processo, levou-se em consideração o número de sítios ativos (grupos carboxílicos) deste polímero, pois é necessário calcular a quantidade de átomos que irão ser capturados pelos próprios sítios ativos do poliacrilato. O poliacrilato possui 63 sítios ativos para cada molécula. Como cada átomo de Zn e Cu possuem número de coordenação igual a 4, ou seja, cada átomo de Zn e Cu irá se ligar somente a 4 sítios ativos, e considerando também que todos os cátions irão se ligar, e foi possível obter o número necessário de sítios ativos do poliacrilato para capturar todos os cátions metálicos.

Este roteiro experimental, foi realizado da mesma maneira para a produção do composto  $Zn_{(1-x)}Co_xO$ , com uma única ressalva, pois o número de coordenação é 6. Sendo assim cada átomo de Zn e Co irá se ligar com 6 sítios ativos do poliacrilato. As porcentagens de dopantes utilizadas foram as mesmas, tanto para Cu e Co.

Após a realização dos cálculos necessários, deu-se início ao procedimento experimental para a produção do ZnO puro (apenas como referência para algumas análises) e dopado com Cu.

Inicialmente, realizou-se a aferição das massas dos acetatos de zinco, nitrato de cobre, e nitrato de cobalto, nas quantidades calculadas para cada uma das dopagens. O acetato de zinco foi solubilizado em 100 mL de água destilada em um béquer de 500 mL, sob uma placa aquecida a 80°C e constante agitação magnética. Logo após a solubilização, adicionou-se o nitrato de cobre trihidratado para a quantidade desejada de dopagem, até sua dissolução total. Após este procedimento, e quando a placa alcançou a temperatura necessária, cerca de 80°C, o PA-NH<sub>4</sub> é adicionado em excesso à solução, garantindo que todos os cátions metálicos sejam capturados pelo polímero. Imediatamente, a solução se torna turva, com a formação de uma resina de elevada viscosidade. Nesta etapa é possível observar facilmente a mudança de cor do PA-NH<sub>4</sub> em função dos cátions em solução. Quando se procede a complexação em solução contendo cobre, a resina torna-se esverdeada.

Embora haja a formação de uma resina insolúvel em pH básico a neutro durante o preparo da solução, parte pequena do PA-NH<sub>4</sub> dissolve-se. Para promover dissolução do polímero e garantir a homogeneidade do sistema, eleva-se a temperatura do sistema para um pouco mais de 100 °C (cerca de 110~120°C) e adiciona-se pequenos volumes de ácido nítrico diluído a cerca de 35%. Com essa adição, observa-se a diluição do complexo viscoso PA-NH<sub>4</sub>-cátions. Nesta etapa, toma-se a precaução de acidificar a solução com a menor quantidade de ácido, com auxílio do aumento da temperatura, que também promoverá a secagem do sistema e evaporação posterior de voláteis (ácido nítrico e amônia). De forma geral, o volume adicionado da solução ácida não ultrapassa cerca de 10 mL, que favorece a redução do pH do sistema até cerca de 3,0.

A solução é então secada na placa aquecida até a formação de uma resina bem viscosa e homogênea. Esse processo ocorre em cerca de 3h, dependendo da quantidade de ácido adicionado anteriormente e da concentração de sais.

Para determinar a temperatura ideal de calcinação, procedeu-se uma análise térmica diferencial (ATG) e sua derivada (DTG), além da calorimetria diferencial de varredura (DSC) da resina contendo apenas ZnO, realizado no Laboratório de Materiais da UNIFAL – MG no equipamento da marca NETZSCH, modelo 449 F3 Jupiter. Como as quantidades de dopagem foram limitados até 10% de fração molar, inferiu-se que tais temperaturas de calcinação para quaisquer composições estariam próximas às do ZnO puro. A taxa de aquecimento utilizada para as análises foi de 3°C/min, em atmosfera ambiente.

Após secada completamente, a resina foi calcinada em forno mufla modelo EDG 3000, em temperaturas variando de 350 °C a 550 °C, sob taxa de aquecimento de 3 °C/min e patamar de 120 minutos para garantir que todo o material orgânico fosse total ou parcialmente decomposto. As amostras foram resfriadas naturalmente, segundo a capacidade da mufla. Estas temperaturas foram previamente definidas levando em consideração análises termogravimétricas e de calorimetria diferencial de varredura anteriores efetuadas para ZnO puro.

Esse procedimento é o mesmo para diferentes dopagens. Além disso, o procedimento é o mesmo para o óxido de zinco dopado com Co. Após a calcinação, obtém-se um pó muito fino.

## **5.1 Caracterização dos pós sintetizados**

Os pós sintetizados foram desaglomerados e separados em peneira de malha 300(*mesh*). As análises foram efetuadas em parte ou todo das amostras, por fluorescência de raios X (FRX) e difratometria de raios X (DRX) no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), microscopia eletrônica de transmissão (MET) no CNPEM LNNano e microscopia eletrônica de varredura na UFSCar (MEV).

Testes de sinterabilidade foram efetuados por dilatometria convencional. Para os ensaios de caracterização elétrica, amostras foram sinterizadas por micro-ondas após devido processamento, cujos detalhes são descritos nesta seção.

### 5.1.1 FT-IR (*Fourier Transform Infrared*)

A espectroscopia de infravermelho é um método de caracterização físico para análises qualitativas e determinações quantitativas de traços de elementos. Isto é possível devido aos átomos que formam as moléculas possuírem frequências específicas de vibrações da amostra. E para varrer essa gama de frequências utiliza-se o infravermelho (SMITH, 2011).

Esta análise é primordial para o entendimento de ligações químicas e fornece informações em relação a estrutura molecular dos compostos. Os compostos são quantificados e dependentes dos grupos químicos presentes na amostra, portanto, a análise e interpretação do espectro de infravermelho fornece em detalhe os grupamentos químicos introduzidos estruturalmente no material analisado.

As análises foram realizadas no Laboratório de Engenharia de Materiais da UNIFAL – MG, no espectrômetro Cary 630 Spectrometer, acoplado ao ATR (diamond Attenuated Total Reflectance) como acessório, auxiliando no tempo de análise sendo facilmente operável. O equipamento fornece informações qualitativas para análises de sólidos, líquidos e gases. Os espectros resultantes podem ser usados para a identificação qualitativa do tipo do material por referência cruzada com bancos de dados teóricos.

Esta análise consiste em realizar uma varredura completa da faixa espectral, permitindo uma maior mensuração da amostra sem que haja uma detalhada preparação da amostra, sendo que o tempo de análise é cerca de 15 a 20 segundos por amostra. As informações sobre o equipamento estão descritas na Tabela 2.

**Tabela 2** - Dados do Espectrômetro Cary 630 - FTIR.

<b>Faixa Espectral</b>	4000-400 $\text{cm}^{-1}$
<b>Nº de Varreduras</b>	32 (aproximadamente 15 s/amostra)
<b>Resolução Espectral</b>	4 $\text{cm}^{-1}$
<b>Apodização</b>	Happ-Genzel

Fonte: Elaborado pelo autor.

### 5.1.2 Fluorescência e Difração de raios X

A espectroscopia de fotoluminescência de raios X foi utilizada para determinar se o grau de dopagem nos pós sintetizados estavam de acordo com a estequiometria prevista. Esta técnica apresenta alta sensibilidade que é proveniente do fato que os fótons emitidos da amostra serem observados diretamente, e um elevado número de detectores podem compreender a um pequeno número de fótons.

A fotoluminescência consiste na emissão de radiação eletromagnética (fótons) de um material após o material ter sido incidido a uma excitação luminosa, sendo que a frequência do fóton emitido está diretamente relacionada com o material que é composto, por se tratar de uma transição eletrônica. A excitação do material é primordial para ocorrência da luminescência. Sendo assim, o material excitado apresenta energias altas, de equilíbrio instável o que favorece a estes elétrons a transferência para níveis com energias mais baixas para assim encontrarem o equilíbrio. Com isso, pode-se eliminar toda a diferença de energia que está presente entre os níveis na forma de radiação eletromagnética. Este fenômeno envolve transições entre estados energéticos que é característico de cada material radiante.

Materiais sólidos semicondutores o fenômeno de fotoluminescência é produzido através da absorção de um fóton da luz de excitação, resultando na criação de um par elétron/buraco (éxciton), que posteriormente se recombina gerando um novo fóton.

O fóton absorvido em sua maioria possui uma energia superior do que a energia da banda proibida do semicondutor, desta forma os portadores são excitados de maneira que fiquem acima da banda proibida do material, e tendem a entrar em equilíbrio energético com a rede cristalina até que os elétrons possuam a menor energia possível da banda de condução, isto é feito por meio da emissão de fónons. Após este processo, o tempo de vida de um par elétron-lacuna fora das condições de equilíbrio é relativamente elevado, e ao se recombinar emite radiação eletromagnética de acordo com a diferença de energética entre os estados ocupados pelo par elétron/buraco. O elétron e/ou lacuna também podem ser

capturados por impurezas do cristal e em seguida se recombinarem emitindo fótons com menor energia do que o resultante de uma transição direta.

A energia emitida através de um fóton numa transição direta, na qual o momento é conservado, é dada pela equação 5:

$$h\nu = E_g - E_x \quad (5)$$

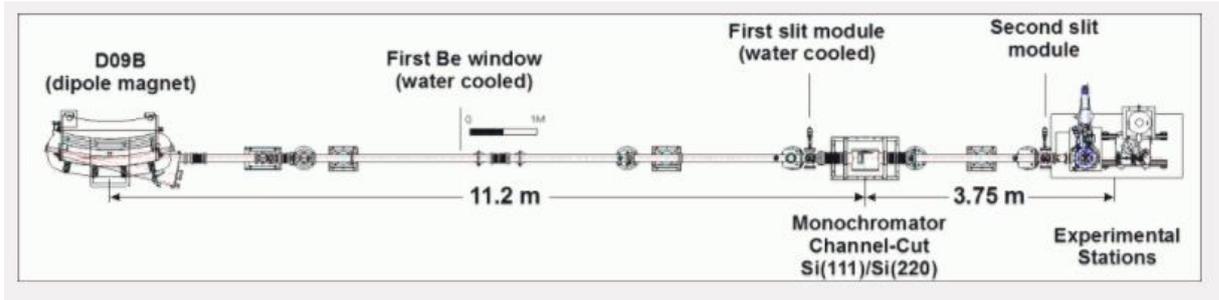
onde  $E_g$  é a energia que corresponde a largura da banda proibida do semiconductor e  $E_x$  é a energia de ligação do par elétron/buraco (éxciton). A presença de impurezas no material contribui para uma transição indireta do éxciton a partir da banda proibida, sendo necessário a conservação do momento que um ou mais fônons emitidos para complementar a transição energética, sendo assim a energia do fóton emitido é complementado de acordo com a equação 6:

$$h\nu = E_g - E_x - mE_p \quad (6)$$

onde  $E_p$  é a energia do fônon e  $m$  é o número de fônons de uma mesma espécie envolvida.

As análises foram realizadas no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron, em Campinas – SP, onde opera com faixa de energia dos raios X entre 5 e 20keV. O instrumento visa prioritariamente a determinação e o mapeamento dos elementos químicos presentes nas amostras com diversas aplicações, como: química analítica, biomedicina, geoquímica ambiental e ciência dos materiais. No caso da análise dos compostos de ZnO, a radiação foi ajustada a cerca de 8 KeV.

Este instrumento opera de forma semelhante ao descrito anteriormente para o DRX, possuindo um magneto de 1,67 T. Possui um monocromador em uma câmara de vácuo o qual pode se locomover lateralmente, de maneira que todo o espectro seja utilizado para a excitação. A estação é constituída de uma câmara de alto vácuo, primordial para a realização da incidência de fluorescência dos raios X. A câmara esta equipada.



**Figura 9** - Layout do equipamento FRX do Síncrotron, Campinas - SP.  
Fonte: Acervo digital CNPEM – LNLS, 2017.

Os parâmetros do equipamento estão descritos na Tabela 3.

**Tabela 3** - Parâmetros utilizados pelo equipamento FRX.

PARÂMETROS	VALOR	OBS/CONDIÇÃO
Faixa de Energia [keV]	5-20	Si(111) / Si(220)
Resolução EM Energia [ $\Delta E/E$ ]	$10^{-4}$	Si(111)
Tamanho de feixe na amostra [ $\mu\text{m}^2$ , FWHM]	22 x 12	em 10 keV
Diferença de feixe na amostra [mrad <sup>2</sup> , FWHM]	10 x 1	em 10 keV
Densidade de fluxo da amostra [ph/s/mm <sup>2</sup> /100 mA]	$2 \times 10^8$	em 10 keV
Densidade de fluxo na área focal [ph/s/100mA]	$2 \times 10^{12}$	Feixe branco

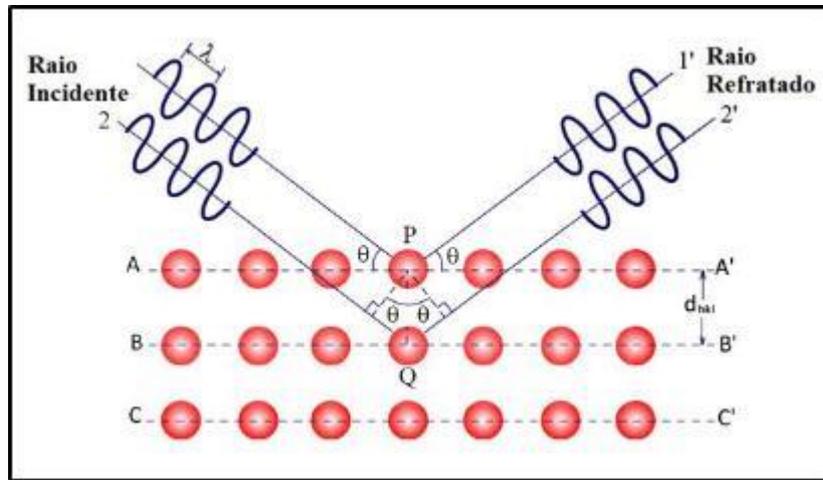
Fonte: Acervo digital CNPEM – LNLS, 2017.

### 5.1.3 Difração de raios X

A técnica de difração de raios X é utilizada para a caracterização estrutural de materiais cristalinos, a qual consiste na interação das ondas eletromagnéticas na faixa dos raios X com os planos atômicos de uma estrutura cristalina. Os planos interatômicos conseguem difratar o feixe dos raios devido ao comprimento de onda dos raios X serem de grandeza interplanar, sendo assim é possível à criação de um padrão de difração construído a partir das ondas construtivas e destrutivas entre as ondas eletromagnéticas (Figura 10), fenômeno regido pela Lei de Bragg (Equação 5). (CULLITY, 1956).

$$n \cdot \lambda = 2d \cdot \sin \theta \quad (7)$$

onde  $n$  é a ordem da reflexão,  $\lambda$  é o comprimento de onda dos raios X,  $d$  é a distância interplanar e  $\theta$  é o ângulo de difração.



**Figura 10** - Representação do fenômeno de difração dos raios X pelos planos atômicos de uma estrutura.

Fonte: Acervo digital do GOOGLE.

Esta técnica consiste então na incidência da radiação de comprimento de onda definido  $\lambda$  em uma amostra e conseqüentemente irá ocorrer a detecção dos fótons difratados quando a equação de Bragg é satisfeita para determinado ângulos de incidência.

As análises de difração de raios X foram realizadas no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron, localizado em Campinas – SP, o qual é operado na linha de Luz XRD1, que é uma estação experimental dedicadas a estas análises em policristais na faixa de energia dos raios X duros (de 5,5 a 14 keV). Para a análise destes materiais, operou-se em nível de energia de 9 KeV, cujo comprimento de onda é de 0,1033 nm. A linha é dedicada à determinação de parâmetros estruturais de amostras policristalinas com diversas áreas do conhecimento, tais como: física, química, ciência e engenharia de materiais, geociências e ciências do ambiente, farmacologia e biologia, sendo que também permite estudos em um amplo espectro de temperaturas, variando de 100 a 1070 K. (CARVALHO et al., 2016).

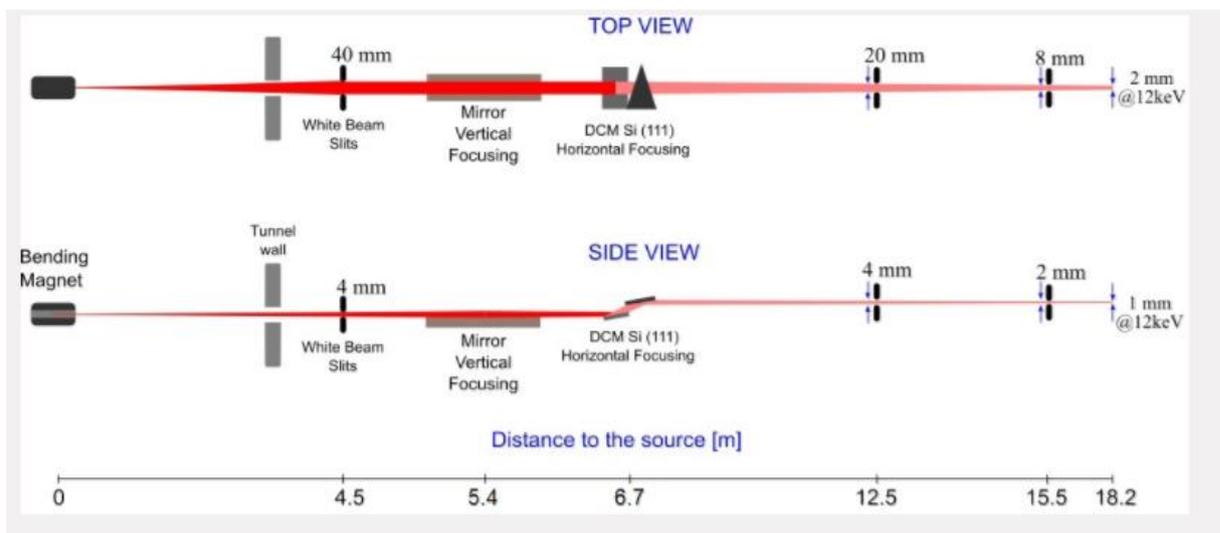
Esta linha, a XRD1 está instalada em um magneto de 1,67 T, possuindo duas estações experimentais, sendo a segunda instalação, XRD2, capaz de que o material de interesse seja sujeito a uma vasta faixa de condições termomecânicas. Os parâmetros do instrumento utilizado estão descritos na Tabela 4.

**Tabela 4** - Parâmetros do XRD1 LNL Síncontron.

PARÂMETROS	VALOR	OBS/CONDIÇÃO
Faixa de Energia [keV]	5,5 – 14	Si (111)
Resolução em Energia [ $\Delta E/E$ ]	$3 \times 10^{-4}$	Si (111)
Tamanho do Feixe na Amostra [mm <sup>2</sup> , FWHM]	2,0 x 0,7	em 12 keV
Divergência Vertical do Feixe na Amostra [ $\mu$ rad, FWHM]	116	em 8 keV
Densidade de Fluxo na Amostra [ph/s/mm <sup>2</sup> ]	$2,4 \times 10^{10}$	em 8 keV

Fonte: Acervo digital CNPEM – LNL S, 2017.

Todos os controles da linha de luz são feitos através do EPICS (Experimental Physics Industrial Control System), rodando em um PXI da National Instruments. A aquisição de dados é feita usando uma estação de trabalho Red Hat com o Py4Syn, desenvolvido no LNL S pelo grupo SOL. CSS (Control System Studio) é usado como uma interface gráfica para exibir e controlar os dispositivos da linha de luz. (CARVALHO; NUNES; COELHO, 2017).

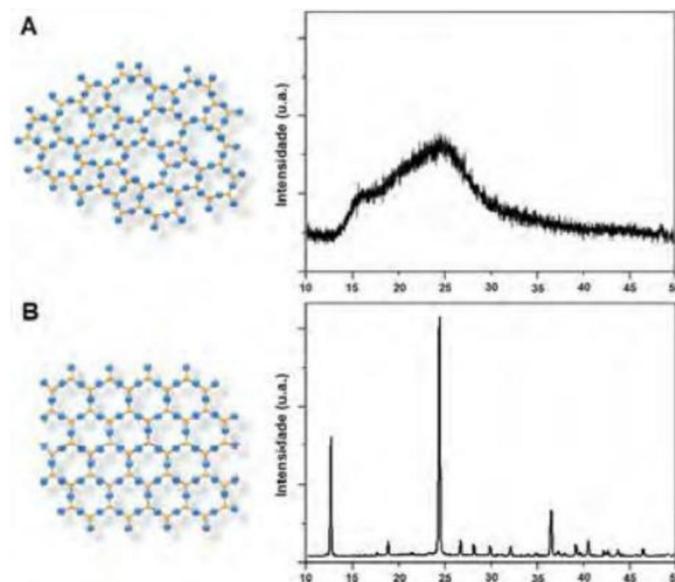
**Figura 11** - Layout do XRD1 LNL S Campinas - SP.

Fonte: Acervo digital do CNPEM – LNL S.

O instrumento em si é constituído por um difratômetro modelo N3050-P1 do tipo 3 círculos, com  $2\theta_{max} = 150^\circ$  fabricado pela Newport. Os detectores utilizados

são lineares modelo Mythen24K constituída de 50µm de pixel em 24 módulos e fabricados pela Dectris. Para as análises das amostras são utilizadas celas de capilares de até 2 mm de diâmetro que são desenvolvidas pelo próprio LNLS. Os tubos são preenchidos com os pós e levados para a análise, cujo método de difração é o Debye-Scherrer (CARVALHO et al., 2016).

A Figura 12, ilustra os difratogramas de um material cristalino e um amorfo de mesma composição.



**Figura 12** - Representação estrutural esquemática bidimensional e os respectivos padrões de difração para (A) um vidro de mesma composição do (B) cristal do tipo  $A_2O_3$ .  
Fonte: MANZANI, 2011, pag. 81.

Os planos relativos a cada um dos picos de difração serão devidamente identificados e indexados. Os parâmetros de célula unitária e tamanho médio de cristalitos por inferência de Scherrer serão obtidos após o devido refinamento por Rietveld, utilizando o programa GSAS. Além disso, os coeficientes de texturização foram calculados.

Para o cálculo do tamanho do cristalito utilizou-se da metade da largura do maior pico (101), utilizando a equação de Scherrer (AL-GAASHANI et al., 2013).

$$t = \frac{0,9 \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (8)$$

onde  $\Theta$  é o ângulo de difração,  $\beta$  o alargamento do pico a meia altura (em radianos) e  $\lambda$  é o comprimento de onda (nesse caso, devido à radiação utilizada no LNLS, o comprimento de onda é de 0,1033 nm). A preferência de crescimento e orientação dos planos cristalinos (hkl) foram analisados em basados no coeficiente de texturização definidos por Barret e Massalki, 1980.

$$T_{c(hkl)} = \left( \frac{I_{(hkl)}}{I_{0(hkl)}} \right) / \left[ 1/n \sum \left( \frac{I_{(hkl)}}{I_{0(hkl)}} \right) \right] \quad (9)$$

Na equação acima  $I_{(hkl)}$  é a intensidade medida pelo DRX dos planos correspondentes (hkl) e o  $I_{0(hkl)}$  é a intensidade padrão do DRX.

O volume das células unitárias também foi calculado de acordo com a equação 8 (AL-GAASHANI et al., 2013):

$$V = \frac{\sqrt{3}a^2c}{2} \quad (10)$$

Onde o a e o c são os parâmetros de rede do material.

#### 5.1.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) fornece imagens com resolução comumente em torno de 50 nm. Esta técnica não permite distinguir os átomos individuais, pois possuem diâmetros em torno de 0,1 nm. Em contrapartida o MEV é especialmente útil para estudar as estruturas superficiais das amostras secas, e principalmente das amostras policristalinas, sendo esta técnica de suma importância para a avaliação do estado físico e tamanho das nanopartículas do sistema (MALISKA, 2000).

As amostras para a caracterização morfológica no MEV foram preparadas especificamente da seguinte maneira: os pós foram dispersos em acetona com o auxílio de um ultrassom de imersão, sendo utilizada uma potência de saída igual a 12 W, durante 5 minutos. As suspensões geradas foram gotejadas no porta amostras de alumínio. Depois de secas foram devidamente polidas e recobertos com uma fina camada de ouro depositado por *sputtering* (MALISKA, 2000).

As análises para a caracterização morfológica dos óxidos sintetizados foram obtidas por microscopia *field emission gun* Phillips XL30 FEG, utilizando-se o detector de elétrons secundários (SE). A diferença de potencial usada na coluna para a aceleração dos elétrons foi de 20 a 25 kV, os tamanhos de aberturas usuais foram 3 a 4 e a distância de trabalho (Work distance - WD) de 10 mm. Todas as análises foram realizadas na Universidade Federal de São Carlos, no Laboratório de Caracterização Estrutural do DEMa na cidade de São Carlos – SP.

#### *5.1.5 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)*

Para a caracterização morfológica por microscopia eletrônica de transmissão (MET) foram preparadas as amostras como descrito a seguir.

As grades de cobre (malha 200) recobertas com carbono amorfo foram preparadas da seguinte forma: uma a uma elas foram mergulhadas em clorofórmio, com auxílio de uma pinça anticapilaridade, para remoção do filme de formação, obtendo assim uma grade ótima para proceder a microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM).

Alíquotas de cada um dos óxidos foram suspensas em isopropanol e desaglomeradas em banho de ultrassom por 10 minutos. Uma gota do sobrenadante foi depositada em malha de cobre para MET e devidamente secada à temperatura ambiente. As amostras foram acondicionadas no porta amostra e inseridas no microscópio JEOL 2100 (LNANO). Micrografias de campo claro de alta resolução foram tomadas. Com as micrografias possibilitou-se o cálculo do tamanho médio de partículas, com o auxílio do software MediaCybernetics Image-Pro Plus – v. 6.0.

#### *5.1.6 Sinterização e Caracterização do comportamento elétrico*

As amostras contendo cobalto foram prensadas em forma de barras de seção quadrada, de cerca de 10 mm de comprimento e 4 mm de espessura e subsequentemente submetidas à análise dilatométrica convencional, no intuito de verificar as temperaturas ótimas de sinterização. O equipamento utilizado foi um

dilatômetro NETZSCH DIL 402C, com taxa de aquecimento de 5 °C/min, até 1200 °C, sem isoterma. Com tal análise é possível determinar a retração linear (RL) da peça pela relação da variação linear ( $\Delta l$ ) entre o comprimento final ( $l_f$ ) e o inicial ( $l_0$ ) e o comprimento inicial ( $l_0$ ), segundo a equação 11:

$$RL = \frac{\Delta l}{l_0} \quad (11)$$

A temperatura ótima de início de sinterização foi determinada na inflexão da primeira derivada da curva de retração linear. É importante ressaltar que tal temperatura não é necessariamente a ótima para sinterização, visto que possivelmente não alcança-se densificação razoável para as próximas etapas.

Após a análise dilatométricas, pastilhas de 5 mm de diâmetro e aproximadamente 0,01 mm de espessura foram prensadas com o pó restante. As pastilhas foram então sinterizadas por micro-ondas semi-industrial do LADPROMM – UFSCar (COBER ELETRONICS MS6K) para possibilitar controle microestrutural (GUNNEWIEK, 2014; INADA et al., 1971). A potência máxima inserida na cavidade multimodal foi de 2,1 kW, cujo controle eletrônico de mensuração térmica (com uso de termopar tipo K blindado), possibilitou o controle da temperatura. As temperaturas de sinterização foram 1050 °C, 1150 °C e 1250 °C, mantidas nelas por 10 minutos apenas e aquecidas a uma taxa de 100 °C/min. O tempo total de corrida térmica foi de 20 minutos, incluindo a rampa de aquecimento e o patamar. As pastilhas foram resfriadas naturalmente segundo a capacidade de troca de calor do forno.

Para a caracterização elétrica, as pastilhas sinterizadas de 5 mm foram desgastadas nas duas superfícies com lixa 600 para a deposição dos eletrodos. Elas foram devidamente limpas em banho de ultrassom e deixadas secar por 48 horas em estufa a 80 °C. Após resfriadas, suas espessuras foram aferidas. As superfícies das pastilhas foram limpas com acetona, e os eletrodos foram aplicados em uma área de aproximadamente 2,8 mm a partir de tinta condutora à base de prata (MhCondux – MY203, resistividade superficial de 0,001  $\Omega$ m) sobre as pastilhas e deixados a secar em temperatura ambiente.

A caracterização elétrica das pastilhas deu-se em fonte de alta tensão de 5 kV e corrente limitada a 5 mA (KEITHLEY modelo 248 High Voltage Supply). Variou-se a tensão nas amostras até o máximo (quando atingido) de 5 kV, e a resposta de

corrente foi coletada através de uma interface GPIB, até o limite do equipamento de 5 mA. Para suprimir o fator geométrico das pastilhas (variações da espessura e do diâmetro) e possibilitar a comparação de suas características elétricas, foram calculados o campo elétrico (V/cm) dividindo-se a tensão pela espessura da pastilha, e a densidade de corrente (A/cm<sup>2</sup>) dividindo-se a corrente pela área do eletrodo aplicado. Com os dados calculados, foi possível traçar as curvas E-J de campo elétrico por densidade de corrente.

O coeficiente de não linearidade  $\alpha$  foi calculado na faixa de densidade de corrente de 1 a 5 mA/cm<sup>2</sup> através da 12, substituindo-se I por J e V por E.

$$\alpha = \frac{\log \frac{I_2}{I_1}}{\log \frac{V_2}{V_1}} \quad (12)$$

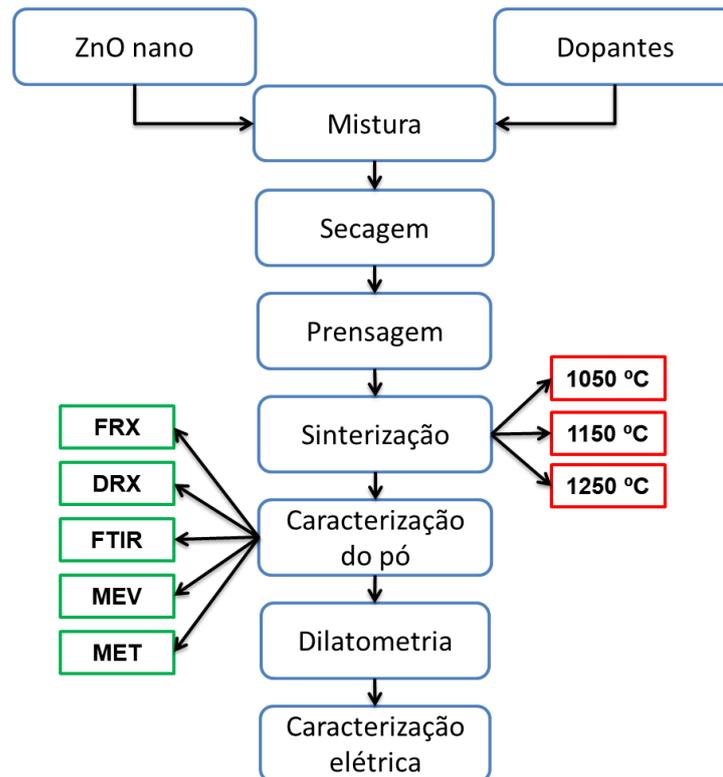
Onde  $V_1$  e  $V_2$  são as voltagens nas correntes  $I_1$  e  $I_2$  respectivamente  $I_1 < I_2$ . Visto que tais dispositivos podem ser produzidos com diferentes geometrias, e que a diferença de potencial e a corrente são sensíveis a essas configurações, a normalização de tais efeitos possibilita a comparação dos parâmetros sem a interferência geométrica deles. A normalização é feita calculando-se  $\alpha$  em função do campo elétrico E e da densidade de corrente J, que nada mais são do que a diferença de potencial aplicada à espessura do dispositivo, dada em volts por centímetro (V/cm), e a corrente aplicada em uma certa área, que corresponde à área do eletrodo, dada em Ampères por centímetro quadrado (A/cm<sup>2</sup>), respectivamente.

Não há uma faixa específica determinada de densidade de corrente ( $J_1$  e  $J_2$ ) para os cálculos das propriedades do material, já que ele depende da composição e do processamento dos materiais, porém são assumidos valores entre 0,1 e 10 mA/cm<sup>2</sup>, sendo os mais usuais as faixas de 1 a 5 mA/cm<sup>2</sup> e de 1 a 10 mA/cm<sup>2</sup>.

Outro parâmetro importante é a determinação da voltagem em que o dispositivo deixa de ser resistivo e torna-se condutivo, ou seja, o início de operação de um possível varistor. A voltagem não-linear (ou o campo elétrico não linear), também um parâmetro calculado a partir da curva I-V (ou J-E), é definida como a voltagem inicial de não linearidade ou voltagem de ruptura, calculado logo acima da região de transição (INADA et al., 1971)

O campo elétrico de ruptura  $E_r$  foi calculado na densidade de corrente de 1 mA/cm<sup>2</sup>, e a corrente de fuga foi calculada em 0,8 de  $E_r$ . Foram também calculadas a resistividade  $\rho$  do material na região linear até 0,8 $E_r$  (BUCHANAN, 1986; HOZER, 1994).

O fluxograma da Figura 13 ilustram, de forma sucinta, o procedimento experimental adotado no presente projeto.



**Figura 13** - Fluxograma do processo de sinterização.  
Fonte: Elaborada pelo autor.

## 6 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados apresentados a seguir foram divididos em seções para melhor apresentação e discussão dos resultados.

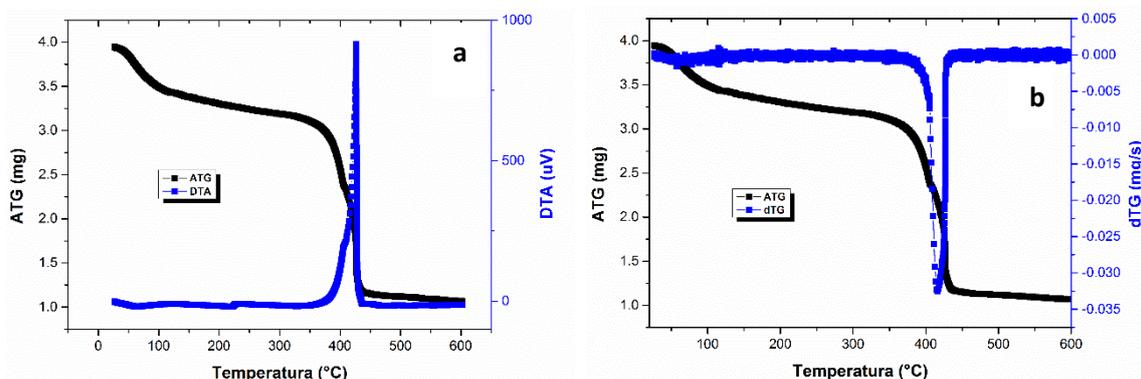
### 6.1 Síntese do ZnO dopado com cobre

Nas seções a seguir estão todas as análises e os devidos resultados para as amostras de óxido de zinco dopadas com cobre.

#### 6.1.1 Análise termogravimétrica e calorimetria diferencial de varredura

A análise do perfil de decomposição térmica foi efetuada em um precursor para a formação do ZnO puro. Acredita-se que, devido à dopagem inicial não ser superior a 10%-mol e que a formação de ZnO dopado ou não ocorre devido à decomposição térmica do polímero, não formando fases intermediárias durante o processo, qualquer uma das composições deverá apresentar um perfil muito similar ao do ZnO puro. Além disso, em trabalhos anteriores (GUNNEWIEK; MENDES; KIMINAMI, 2014; GUNNEWIEK; MENDES; KIMINAMI, 2016) verifica-se formação dos respectivos óxidos em temperaturas muito similares às discutidas à seguir.

As curvas de termogravimetria (ATG), análise térmica diferencial (DTA) e a primeira derivada da ATG são apresentadas nas Figura 14 a e b.



**Figura 14** - Curvas de ATG do ZnO puro (a) e do ZnO:Co (b).  
Fonte: Elaborada pelo autor com auxílio do Origin 8.0

Verifica-se na curva ATG (Figura 14) a) duas regiões de perda de massa acentuada: a primeira que inicia-se a cerca de 50°C e a segunda a aproximadamente 380°C. A primeira queda acentuada de massa está associada à evaporação de água adsorvida no sistema. Tal perda é justificada pela formação de um patamar em temperatura acima de 100 °C, indicando que essa primeira etapa finalizou. Além disso, o polímero contém basicamente ligações do tipo C-C, C-H e grupos carboxílicos, cujas energias de ligação são da ordem de 346 kJ/mol para C-C, 411 kJ/mol para C-H e 358 kJ/mol para C-O e 799 kJ/mol para C=O, que torna inviável a decomposição do polímero a 100 °C (LIPPERT, 1960). Analisando a curva calorimétrica diferencial, nenhum pico relevante nessa primeira faixa, indicando que nenhuma reação considerável ocorreu. Já a cerca de 380 °C há início de formação de um pico exotérmico, cujo máximo dá-se a 427°C. Tal máximo exotérmico está muito próximo ao mínimo da derivada da ATG, indicando que a maior taxa de perda de massa e o máximo da reação ocorre nessa temperatura.

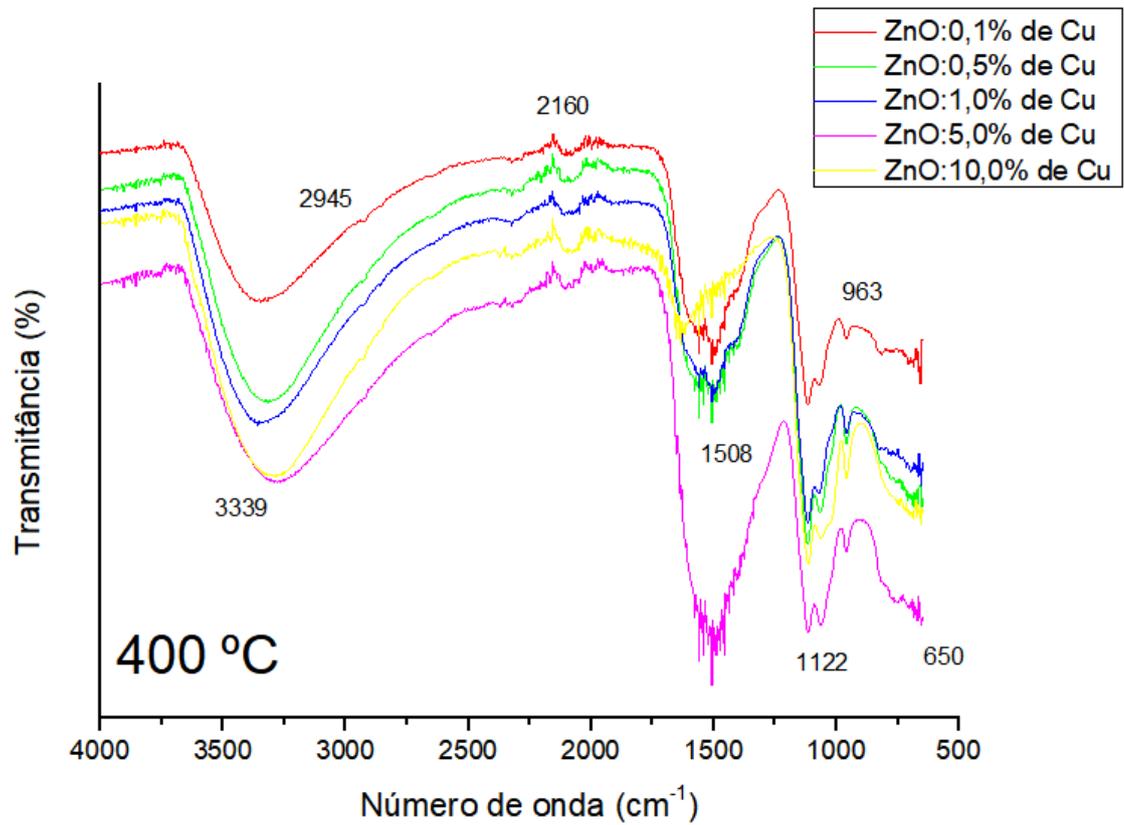
Acima de 427 ° até cerca de 500 °C verifica-se continua perda de massa na curva ATG, até aproximadamente 500 °C, prosseguindo a estabilização na variação de massa em temperaturas superiores. Isso indica que a decomposição foi completa em temperaturas superiores a aproximadamente 500°C.

Dessa forma, estabeleceu-se quatro temperaturas de decomposição para os estudos: 400, 450, 500 e 550 °C.

### 6.1.2 FT - IR (*Fourier Transform Infrared Spectroscopy*) – *Ligações químicas*

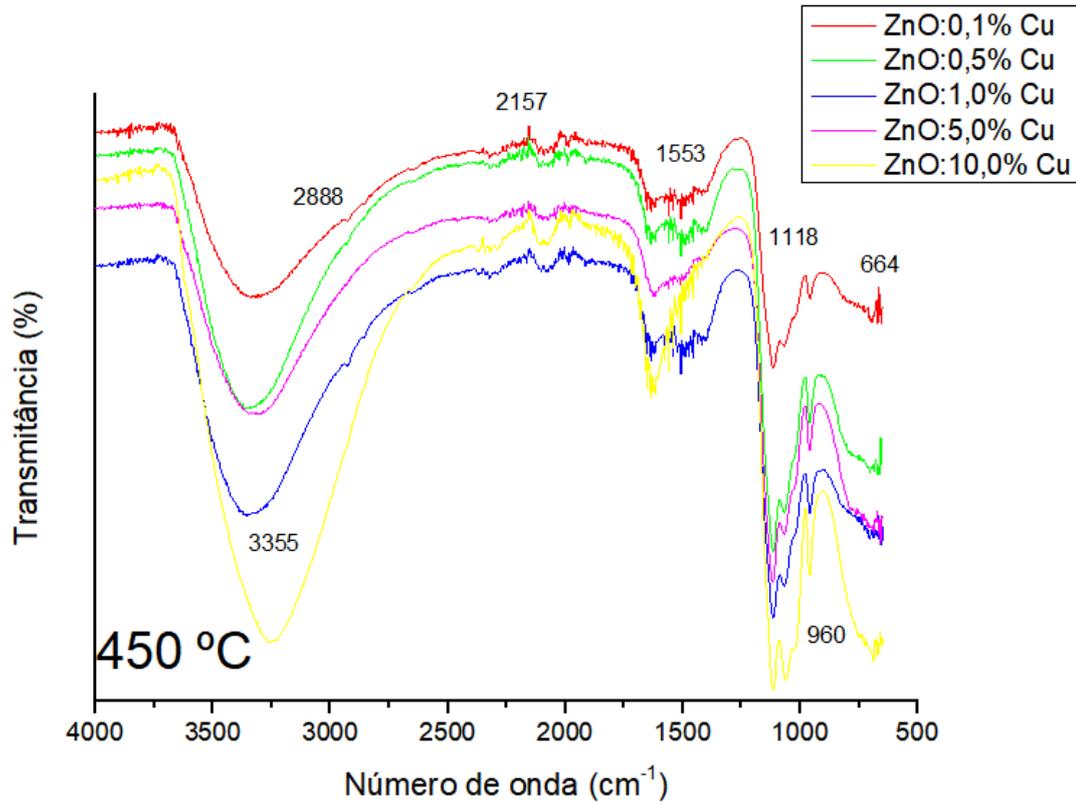
Foram realizados as análises espectroscópicas de infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR) das amostras de ZnO contendo cobre no caso todas as amostras com dopagem de Cu, para a melhor compreensão das ligações químicas presentes nos materiais, bem como todas as interações de acordo com o comprimento de onda relacionando com a transmitância do material. As imagens a seguir ilustram esses os resultados das análises, de acordo com as temperaturas de calcinação as quais foram utilizadas para a otimização do processo e as respectivas

dopagens. Para as análises gráficas foi utilizado o software Origin 8.0 como ferramenta matemática e plotagem dos resultados. (GUNNEWIEK, 2014).



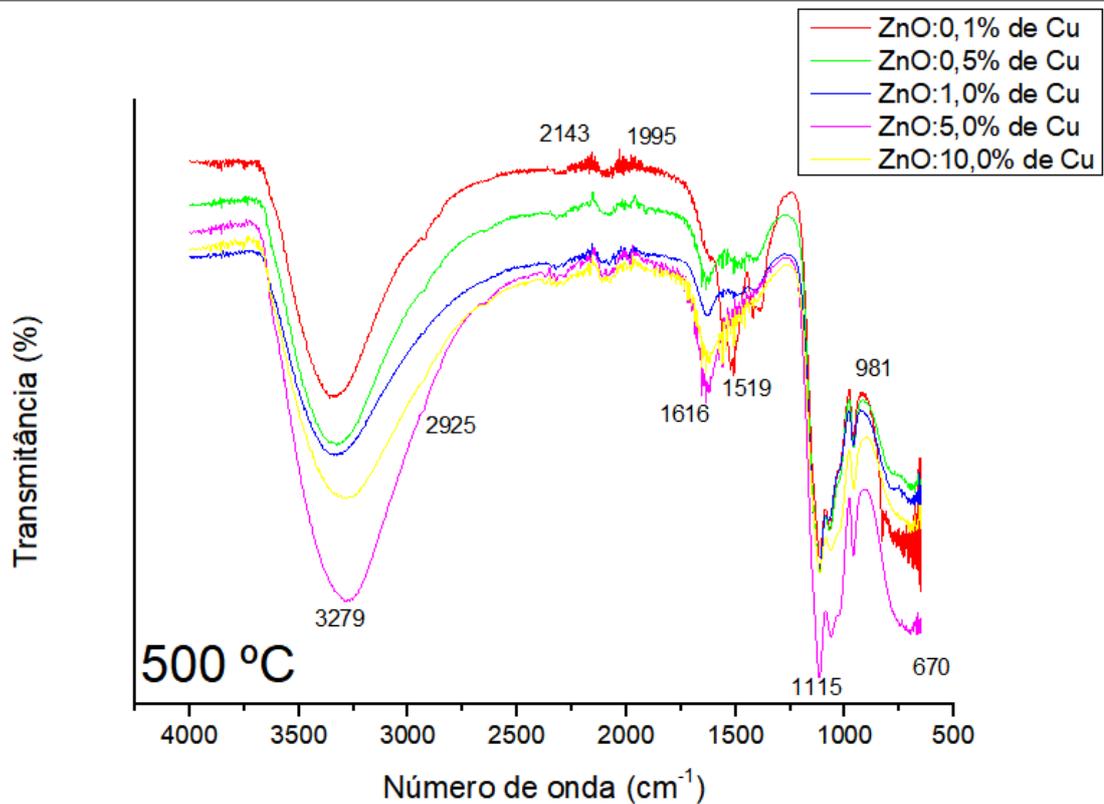
**Figura 15** - Espectros de FTIR das nanopartículas de ZnO calcinadas em diferentes dopagens a 400 °C .

Fonte: Elaborada pelo autor com auxílio do Origin 8.0



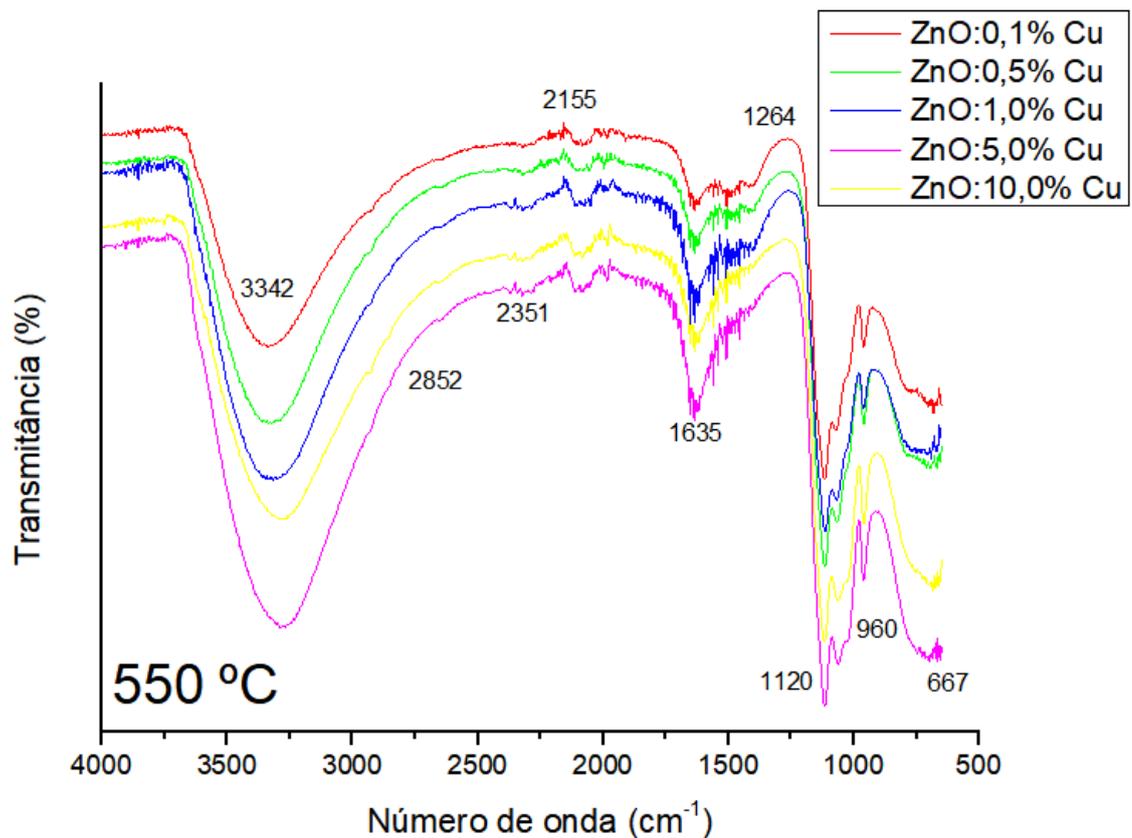
**Figura 16** - Espectros de FTIR das nanopartículas de ZnO calcinadas em diferentes dopagens a 450 °C .

Fonte: Elaborada pelo autor com auxílio do Origin 8.0



**Figura 17** - Espectros de FTIR das nanopartículas de ZnO calcinadas em diferentes dopagens a 500 °C .

Fonte: Elaborada pelo autor com auxílio do Origin 8.0



**Figura 18** - Espectros de FTIR das nanopartículas de ZnO calcinadas em diferentes dopagens a 400 °C.

Fonte: Elaborada pelo autor com auxílio do Origin 8.0

Através dos espectros realizados nas amostras, foi possível obter algumas informações importantes quanto às ligações químicas inerentes no material. Pelos espectros das Figuras 15 a 18, percebe-se uma clara evolução relativa à melhoria do processo; todo o processo de calcinação e síntese ocorreram de maneira eficaz devido a normalidade ocorrida quanto as ligações químicas presentes nos espectros de IR, no caso são as ligações da água, causadas devido ao procedimento feito, e demonstrando ocorrência normal durante todo o procedimento com todas as amostras dopadas com Cu e também para o ZnO puro a 500 °C.

Porém, os modos vibracionais correspondentes às ligações entre o zinco (Zn) e oxigênio (O) não foram observadas pela técnica de FT-IR, cujo número de onda é limitado a 650  $\text{cm}^{-1}$ , necessitando, dessa forma, para uma maior compreensão das propriedades do material, equipamentos capazes de varrer maiores faixas de comprimento de onda, para então poder observar o comportamento deste material quando submetidos a números de comprimento de onda menores. Entretanto, as

ligações presentes em comprimentos de ondas maiores que  $650\text{ cm}^{-1}$  são detectados e identificados nas Figuras 15 a 18. De acordo com estudos sobre este material, é possível identificar alguns picos característicos obtidos do FTIR (MUTHUKUMARAN; GOPALAKRISHNAN, 2012).

Em relação às bandas, a primeira que se encontra em valores superiores a  $3200\text{ cm}^{-1}$  está relacionado com o alongamento da ligação entre o O-H (NAKAMOTO, 2009). Foi possível também notar a presença de uma banda mais fraca em número de onda na faixa de  $2900\text{ cm}^{-1}$ . Em número de onda próximos a  $1600\text{ cm}^{-1}$  é possível relacioná-los com a flexão vibracional das ligações do H com o O, no caso H-O-H (REDDY et al., 2011). Estes tipos de bandas correspondem a grupos funcionais -OH coordenados aos íons metálicos, indicando a ausência de água ligada fortemente (ou água estrutural), mas sim a fracamente adsorvida na superfície do particulado. Observam-se ainda outros picos no espectro de FTIR. Os picos a  $1508$  e  $1264\text{ cm}^{-1}$  podem ser atribuídos ao modo de vibração  $\nu_3$  do grupo funcional carbonato. Já os picos a  $1120$ ,  $960$  e  $667$  também são atribuídos ao carbonato, sendo este último associado especificamente ao modo de vibração  $\nu_4$  (KANARI et al., 2004; SOCRATES, 2004)

Embora se observe uma pequena banda atribuída a ligações carbônicas na faixa de  $2100\text{ cm}^{-1}$ , não há tanta relevância assim devido a presença minoritária deste material, atribuído em pequena parcela do precursor polimérico, no caso o poliacrilato de amônio. Outra presença é com relação aos carbonatos, indicando a formação de carbonato de Zn no sistema. A presença dele é confirmada nas difrações de raios X em sessão posterior.

Acredita-se que a formação deste carbonato de zinco dá-se pela captura e reação do gás carbônico liberado durante o processo com zinco iônico ( $\text{Zn}^{2+}$ ). Isso ocorre devido a uma atmosfera muito saturada de  $\text{CO}_2$  pela decomposição do polímero. Essa captura e formação de carbonato é muito comum quando há bário e cálcio no sistema, por exemplo na síntese de titanato de bário por exemplo. Outro sistema que promove a formação é a síntese de óxido de bismuto, em que o subcarbonato de bismuto pode ser formado quando há  $\text{CO}_2$  presente (CERON, 2015).

A presença do carbonato não é algo crítico para etapas posteriores, visto que um tratamento térmico em atmosfera pobre em  $\text{CO}_2$  a  $250^\circ\text{C}$  favorece sua

eliminação completa e pouca variação morfológica, segundo (KANARI et al., 2004). Além disso, como será observado em seção posterior, os difratogramas de raios X confirmam a presença dessa fase em todas as composições, incluindo as de cobalto, em todas as temperaturas de calcinação, porém, pela intensidade dos picos de difração principais relativos a cada uma das fases mostra que tal fase é minoritária.

Ressalta-se que não procedeu uma posterior calcinação no intuito de preservar o particulado primário com menor tamanho possível.

Não foi realizado FTIR com as amostras de Co pois os dopantes cobre e cobalto possuem números atômicos muito próximos, ou seja, supõe-se que os comportamentos do ponto de vista do FTIR seriam muito similares. Além disso, nos níveis de dopagem e pelos difratogramas, a formação de fases secundárias é limitada ao carbonato de zinco, como já relatado

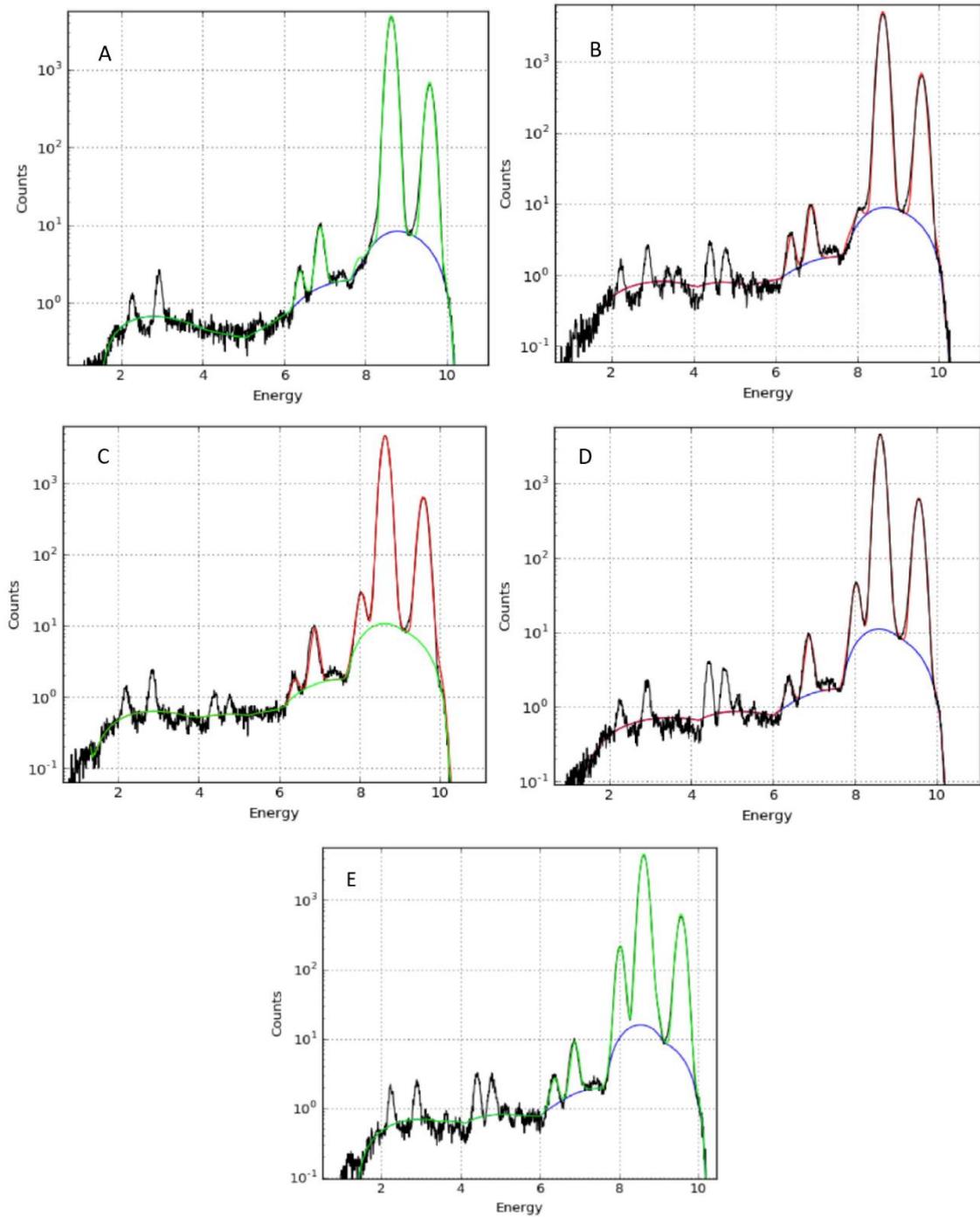
### *6.1.3 Fluorescência de Raios X e Análise estrutural – Difratograma de raios X*

As análises de fluorescência de raios X tiveram como motivação a comprovação da eficácia do método em manter a estequiometria calculada. Os espectros de fluorescência podem ser vistos na Figura 19 de A a E. A energia de radiação advinda do anel do LNLS foi ajustada em 10 keV, próximo à energia de fluorescência da camada K do Zn. Esse ajuste de energia de radiação impossibilita a análise de elementos mais leves, como é o caso do oxigênio, cuja fluorescência da camada K dá-se a aproximadamente 0,52 keV.

Analisando as figuras, observam-se picos característicos relativos aos elementos zinco, cobre e ferro. Com relação ao zinco, observam-se em todas as figuras dois picos acentuados: um a cerca de 8,62 keV que corresponde a transição da camada K-L, e o outro a aproximadamente 9,57 keV que corresponde à transição K-M. Também em todas as figuras observam-se um pico a 6,40 keV e outro a 7,0 keV, que correspondem às energias de transição das camadas K-L e K-M do ferro, respectivamente. Isso indica contaminação de ferro. Entretanto a proporção estimada de ferro nas composições é de cerca de 5ppm, teor apontado pelo

fabricante. Dessa forma, a fonte de contaminação é advinda justamente da matéria - prima para síntese (acetato de ferro da VETEC).

Na Figura 19 A não se observa nenhum pico a 8,03 keV, que corresponde à energia de transição da camada K-L do cobre. Essa ausência era esperada visto que essa composição corresponde justamente ao ZnO puro. Observa-se um pico crescente nesse nível energético (8,03 keV) nas figuras B a E, que corresponde ao aumento do grau de dopagem do cobre, de 0,1 a 5,0%-mol. Segundo os cálculos do programa PyMca, que contém algoritmos para o cálculo das porcentagens molares elementares de fluorescência de raios X, as amostras B a E contém aproximadamente os valores previstos de graus de dopagem do cobre, ou seja, 0,1%-mol, 0,5%-mol, 1,0%-mol e 5,0%-mol respectivamente, cujos desvios são da ordem de  $\pm 0,01\%$ -mol, reduzindo com o aumento do grau de dopagem (Figura 19).

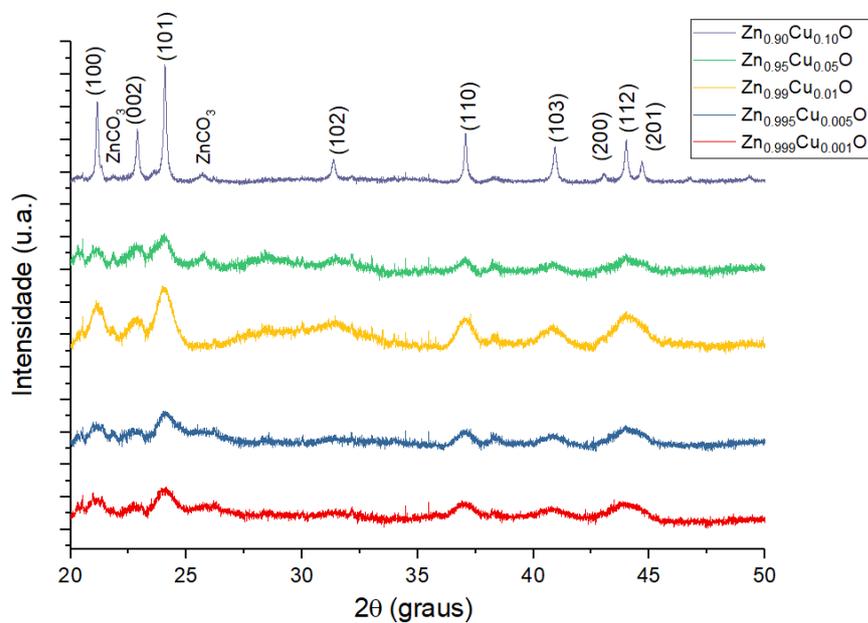


**Figura 19** - Espectros de fluorescência de raios X para as amostras ZnO puro (A), ZnO-0,1%-mol Cu (B), ZnO-0,5%-mol Cu (C), ZnO-1,0%-mol Cu (D) e ZnO-5,0%-mol Cu (E).

Fonte: Elaborada pelo autor com auxílio do Origin 8.0

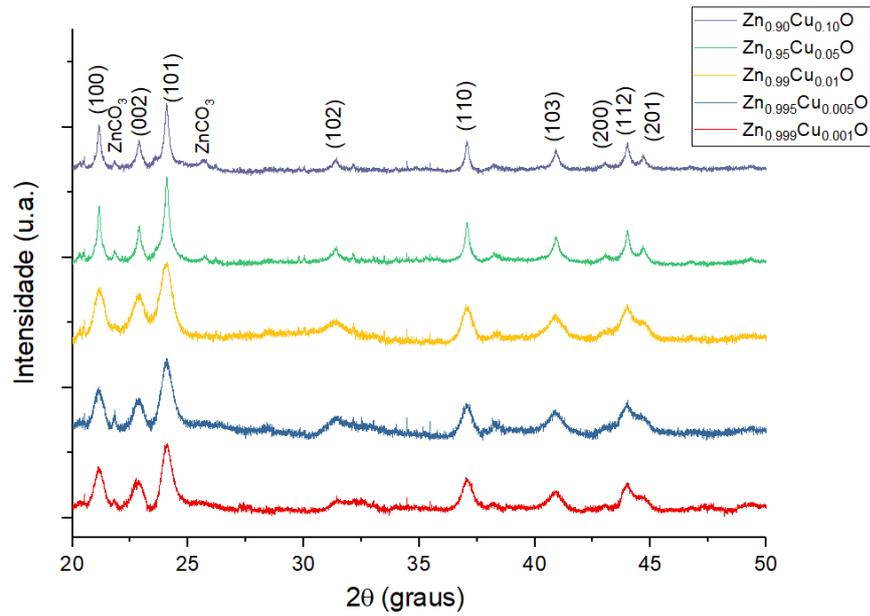
Para tentar compreender a influência do dopante na sinterização e mais especificamente na estrutura cristalina, foram realizados difratogramas de raios X a fim de estudar este comportamento e suas características no material dopado final.

Os difratogramas das amostras dopadas com 0,1%, 0,5%, 1%, 5% e 10%-mol a 400 °C, 450 °C, 500 °C e 550 °C estão apresentados nas figuras a seguir. Todos os difratogramas apresentaram a fase ZnO e nenhuma fase secundária contendo Cu, indicando que o método de síntese proposto junto com o grau de dopagem/aditivação possibilita a obtenção de uma fase pura (ZnO). A cristalinidade e o tamanho das partículas dependem da temperatura de tratamento térmico em função da quantidade de aditivo para o ZnO-Cu.



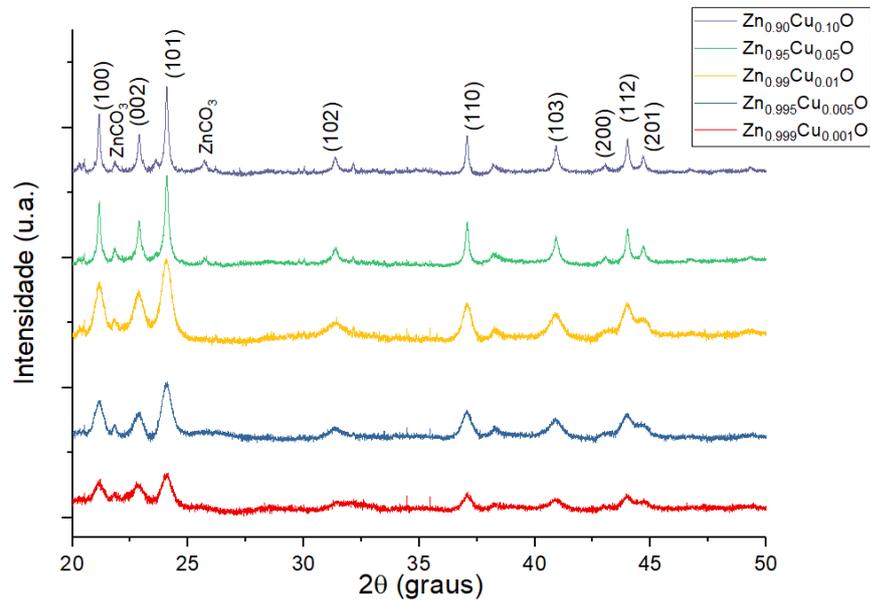
**Figura 20** - Difratogramas das amostras de ZnO dopado com diferentes concentrações de Cu a 400 °C.

Fonte: Elaborada pelo autor com auxílio do Origin 8.0



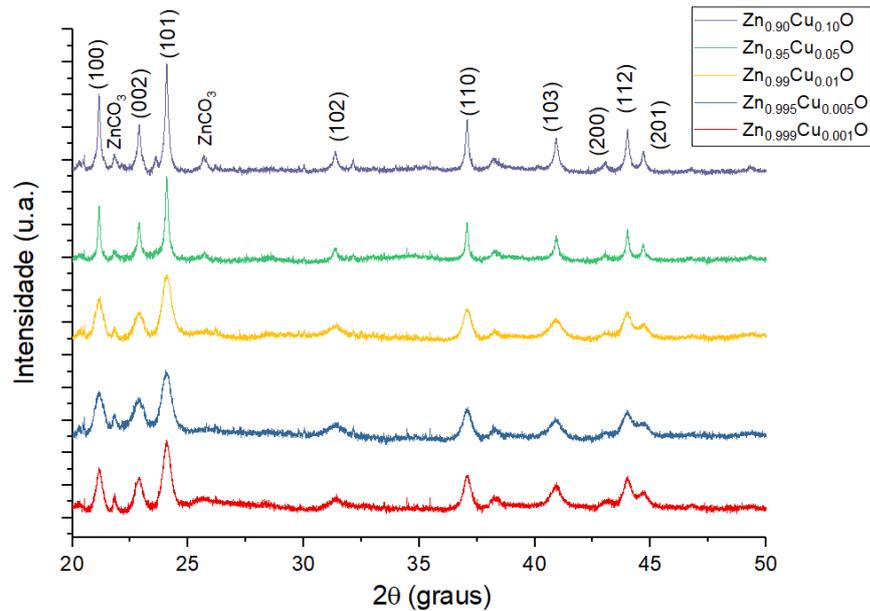
**Figura 21** - Difratomogramas das amostras de ZnO dopado com diferentes concentrações de Cu a 450 °C.

Fonte: Elaborada pelo autor com auxílio do Origin 8.0



**Figura 22** - Difratomogramas das amostras de ZnO dopado com diferentes concentrações de Cu a 500 °C.

Fonte: Elaborada pelo autor com auxílio do Origin 8.0



**Figura 23** - Difratogramas das amostras de ZnO dopado com diferentes concentrações de Cu a 550 °C.

Fonte: Elaborada pelo autor com auxílio do Origin 8.0

Como notado nos difratogramas acima, é possível identificar os picos característicos do ZnO e a influência da concentração de Cu na morfologia do material.

Os picos indexados relativos aos planos cristalográficos do ZnO estão listados nas Figuras 20 a 23. Nota-se a presença de picos discretos correspondentes ao carbonato de zinco, discutido anteriormente, corroborando com os dados apresentados de FTIR.

Mesmo em temperaturas mais baixas de tratamento térmico (450°C), nota-se que, para a composição contendo 0,1%-mol de Cu, já é possível verificar a cristalização do sistema. Aparentemente a adição de Cu favorece a cristalização do ZnO. Verifica-se que concentrações mais altas de dopante tem-se um maior estreitamento dos picos se comparados com os do ZnO com 0,1% de Cu, que infere-se que o cobre favorece a cristalização do ZnO, tornando-o aparentemente mais cristalinos porém aumentando consideravelmente o tamanho de cristalito.

De acordo com os dados teóricos do material, o ZnO possui estes três primeiros picos característicos, ((100), (002) e (101)), os quais são indicados pelos planos cristalográficos (hkl), indexados segundo a carta JCPDS #36-1451. Os outros

picos foram também indexados. Esta fase corresponde ao óxido de zinco tipo wurtzita, pertencente ao sistema hexagonal compacto e grupo espacial  $P6_3mc$ , cujos parâmetros teóricos de referência para a célula unitária são  $a = 0,32498$  nm e  $c = 0,52066$  nm. Utilizando os dados dos difratogramas ( $\lambda=0,1033$  nm) e  $2\theta$  correspondente a cada um dos picos de difração, foi possível o cálculo de todos parâmetros de rede dos materiais, como apresentados nas tabelas 5 a 8.

**Tabela 5** - Dados das constantes de rede, tamanho de cristalito e volume da célula unitária dos materiais dopados com Cu a 400 °C.

Amostra	Parâmetro de rede (nm)		c/a	Tamanho de cristalito (nm)	Volume da célula unitária (nm <sup>3</sup> )
	a	c			
ZnO 0,1% Cu	0,3246	0,5251	1,6176	5,22	0,0480
ZnO 0,5% Cu	0,3242	0,5259	1,6220	5,85	0,0478
ZnO 1% Cu	0,3245	0,5226	1,6108	8,04	0,0476
ZnO 5% Cu	0,3243	0,5235	1,6143	5,68	0,0476
ZnO 10% Cu	0,3246	0,5201	1,6024	93,56	0,0474

Fonte: Elaborada pelo autor.

**Tabela 6** - Dados das constantes de rede, tamanho de cristalito e volume da célula unitária dos materiais dopados com Cu a 450 °C.

Amostra	Parâmetro de rede (nm)		c/a	Tamanho de cristalito (nm)	Volume da célula unitária (nm <sup>3</sup> )
	a	c			
ZnO 0,1% Cu	0,3243	0,5214	1,6079	10,99	0,0475
ZnO 0,5% Cu	0,3243	0,5210	1,6064	10,59	0,0475
ZnO 1% Cu	0,3244	0,5207	1,6054	12,71	0,0475
ZnO 5% Cu	0,3241	0,5200	1,6043	22,81	0,0473
ZnO 10% Cu	0,3245	0,5213	1,6063	32,39	0,0476

Fonte: Elaborada pelo autor.

**Tabela 7** - Dados das constantes de rede, tamanho de cristalito e volume da célula unitária dos materiais dopados com Cu a 500 °C.

Amostra	Parâmetro de rede (nm)		c/a	Tamanho de cristalito (nm)	Volume da célula unitária (nm <sup>3</sup> )
	a	c			
ZnO 0,1% Cu	0,3242	0,5212	1,6077	11,83	0,0474
ZnO 0,5% Cu	0,3244	0,5207	1,6054	13,65	0,0474
ZnO 1% Cu	0,3243	0,5205	1,6048	15,26	0,0474
ZnO 5% Cu	0,3245	0,5201	1,6027	38,00	0,0474
ZnO 10% Cu	0,3246	0,5200	1,6020	61,85	0,0474

Fonte: Elaborada pelo autor.

**Tabela 8** - Dados das constantes de rede, tamanho de cristalito e volume da célula unitária dos materiais dopados com Cu a 550 °C.

Amostra	Parâmetro de rede (nm)		c/a	Tamanho de cristalito (nm)	Volume da célula unitária (nm <sup>3</sup> )
	a	c			
ZnO 0,1% Cu	0,3243	0,5203	1,6042	20,76	0,0474
ZnO 0,5% Cu	0,3248	0,5218	1,6063	16,78	0,0477
ZnO 1% Cu	0,3243	0,5203	1,6042	17,27	0,0474
ZnO 5% Cu	0,3246	0,5201	1,6022	71,22	0,0475
ZnO 10% Cu	0,3246	0,5200	1,6022	50,93	0,0474

Fonte: Elaborada pelo autor.

A temperatura é um fator determinante no tamanho de cristalito: quanto maior a temperatura, maior o tamanho de cristalito. Isso é facilmente explicado entendendo-se que todo processo difusional é acelerado pela temperatura, ou seja, a cinética para o crescimento é estritamente dependente da temperatura, seguindo um equação do tipo Arrhenius (CALLISTER, 2008).

Ademais, com relação ao tamanho de cristalito, a adição de concentrações superiores a 5%-atômico favorece seu crescimento, com exceção à temperatura de calcinação de 400 °C. Uma primeira análise pode explicar tal crescimento: o cobre favorece o fluxo difusional, aumentando seu coeficiente difusional e ou reduzindo a energia de ativação para o crescimento de partícula. Entretanto, percebe-se claramente que em concentrações inferiores aos 5%-atômico, tal tendência permanece inalterada. Uma outra possível explicação, não necessariamente antagônica à primeira, é o crescimento epitaxial promovido por essa adição de cobre. Quando há certo alinhamento dos cristalitos, uma análise prévia de seus tamanhos inferidas pela equação de Scherrer (equação 8) indica um tamanho superior ao que realmente está presente devido à presença de picos mais estreitos.

A partir dos dados dos difratogramas relativos às intensidades relativas dos picos, é possível calcular o coeficiente de crescimento preferencial dos cristais, que é justamente uma medida indireta do possível crescimento preferencial em direções distintas. Em uma partícula monocristalina equiaxial, as intensidades teóricas são relativas ao principal pico de difração, correspondente a um determinado plano. Quando há um crescimento preferencial em uma direção distinta, ocorre justamente o fenômeno de crescimento preferencial é indicado pelo aumento relativo de determinados picos correspondentes aos planos ortogonais a essas direções preferenciais. Os resultados estão apresentados nas tabelas a seguir.

**Tabela 9** - Coeficientes de crescimento preferencial dos planos correspondente as amostras de ZnO dopadas com Cu a 400 °C.

Composições ZnO	Coeficiente de Crescimento Preferencial (T <sub>c</sub> ) dos planos (h k l)					
	T <sub>c</sub> (1 0 0)	T <sub>c</sub> (0 0 2)	T <sub>c</sub> (1 0 1)	T <sub>c</sub> (1 1 0)	T <sub>c</sub> (1 0 3)	T <sub>c</sub> (1 1 2)
ZnO 0,1% Cu	1,19	0,90	1,34	0,93	0,75	0,90
ZnO 0,5% Cu	1,09	0,90	1,42	0,87	0,74	0,97
ZnO 1% Cu	1,19	0,83	1,50	0,89	0,67	0,95
ZnO 5% Cu	1,12	1,20	1,47	0,76	0,63	0,83
ZnO 10% Cu	1,29	0,79	1,9	0,79	0,56	0,65

Fonte: Elaborada pelo autor.

**Tabela 10** - Coeficientes de crescimento preferencial dos planos correspondente as amostras de ZnO dopadas com Cu a 450 °C.

Composições ZnO	Coeficiente de Crescimento Preferencial (Tc) dos planos (h k l)					
	Tc (1 0 0)	Tc (0 0 2)	Tc (1 0 1)	Tc (1 1 0)	Tc (1 0 3)	Tc (1 1 2)
ZnO 0,1% Cu	1,15	0,89	1,66	0,90	0,62	0,78
ZnO 0,5% Cu	1,11	0,92	1,65	0,78	0,67	0,87
ZnO 1% Cu	1,15	1,02	1,65	0,78	0,61	0,78
ZnO 5% Cu	1,19	0,81	1,74	0,88	0,63	0,74
ZnO 10% Cu	1,19	0,86	1,67	0,84	0,65	0,79

Fonte: Elaborada pelo autor.

**Tabela 11** - Coeficientes de crescimento preferencial dos planos correspondente as amostras de ZnO dopadas com Cu a 500 °C.

Composições ZnO	Coeficiente de Crescimento Preferencial (Tc) dos planos (h k l)					
	Tc (1 0 0)	Tc (0 0 2)	Tc (1 0 1)	Tc (1 1 0)	Tc (1 0 3)	Tc (1 1 2)
ZnO 0,1% Cu	1,22	1,14	1,44	0,80	0,65	0,75
ZnO 0,5% Cu	1,14	0,85	1,60	0,90	0,70	0,81
ZnO 1% Cu	1,18	1,03	1,63	0,78	0,59	0,79
ZnO 5% Cu	1,23	0,87	1,70	0,87	0,60	0,73
ZnO 10% Cu	1,22	0,84	1,76	0,81	0,62	0,75

Fonte: Elaborada pelo autor.

**Tabela 12** - Coeficientes de crescimento preferencial dos planos correspondente as amostras de ZnO dopadas com Cu a 550 °C.

Composições ZnO	Coeficiente de Crescimento Preferencial (Tc) dos planos (h k l)					
	Tc (1 0 0)	Tc (0 0 2)	Tc (1 0 1)	Tc (1 1 0)	Tc (1 0 3)	Tc (1 1 2)
ZnO 0,1% Cu	1,06	0,86	1,62	0,89	0,70	0,86
ZnO 0,5% Cu	1,16	1,03	1,62	0,81	0,61	0,77
ZnO 1% Cu	1,18	0,79	1,74	0,86	0,64	0,79
ZnO 5% Cu	1,18	0,87	1,72	0,87	0,62	0,74
ZnO 10% Cu	1,26	0,80	1,72	0,88	0,60	0,74

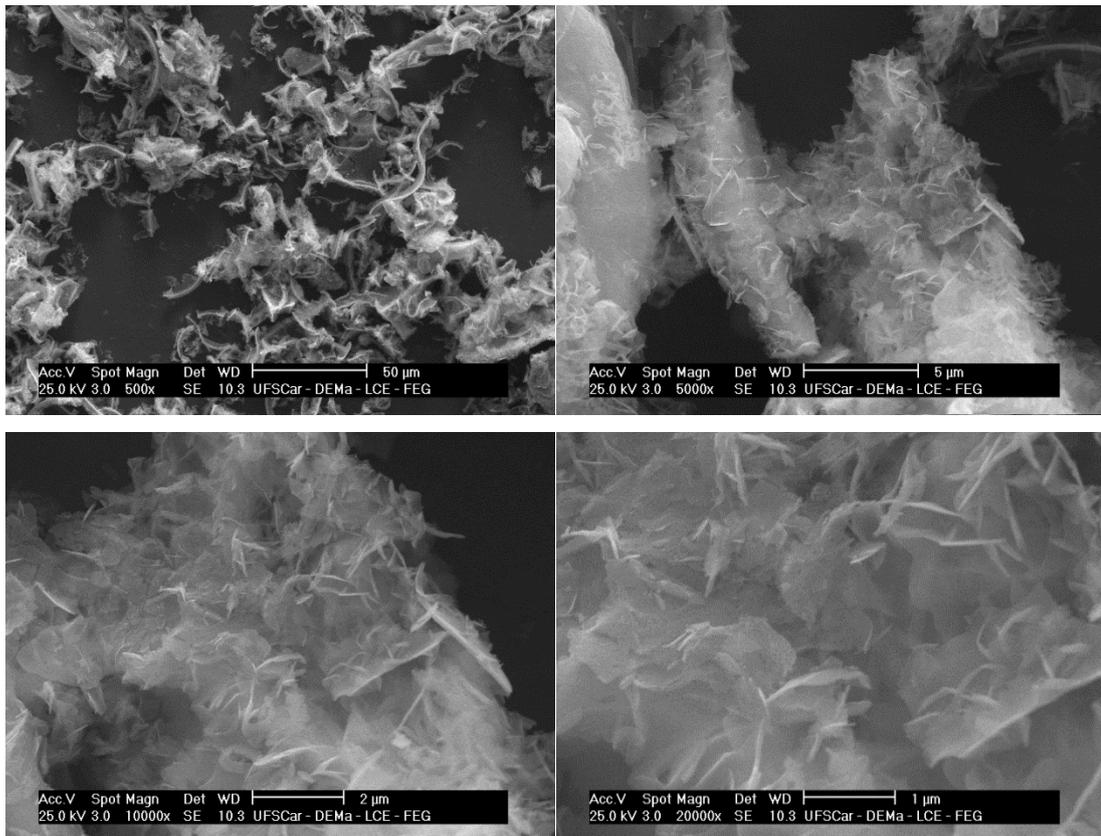
Fonte: Elaborada pelo autor.

Através dos dados obtidos acima, foi possível inferir de que se trata de um material bastante cristalino, especialmente para concentrações de cobre em temperaturas mais elevadas de calcinação. Além disso, os tamanhos de cristalitos calculados encontram-se na escala nanométrica e os parâmetros de rede estão muito próximos aos teóricos. Mesmo o material em algumas concentrações diferenciarem em algumas dezenas do tamanho do cristalito, o volume da célula unitária não é discrepante, ou seja, demonstrando ser uma estrutura bem arranjada e organizada estruturalmente. Pode-se notar que com o aumento da concentração

de Cu obteve-se um maior favorecimento no crescimento do cristalito, atuando de forma que o material tenha um crescimento preferencial no plano (101) como comprovado nas tabelas acima, onde os valores são maiores neste plano (EL GHOUL; KRAINI; EL MIR, 2015; MUTHUKUMARAN; GOPALAKRISHNAN, 2012).

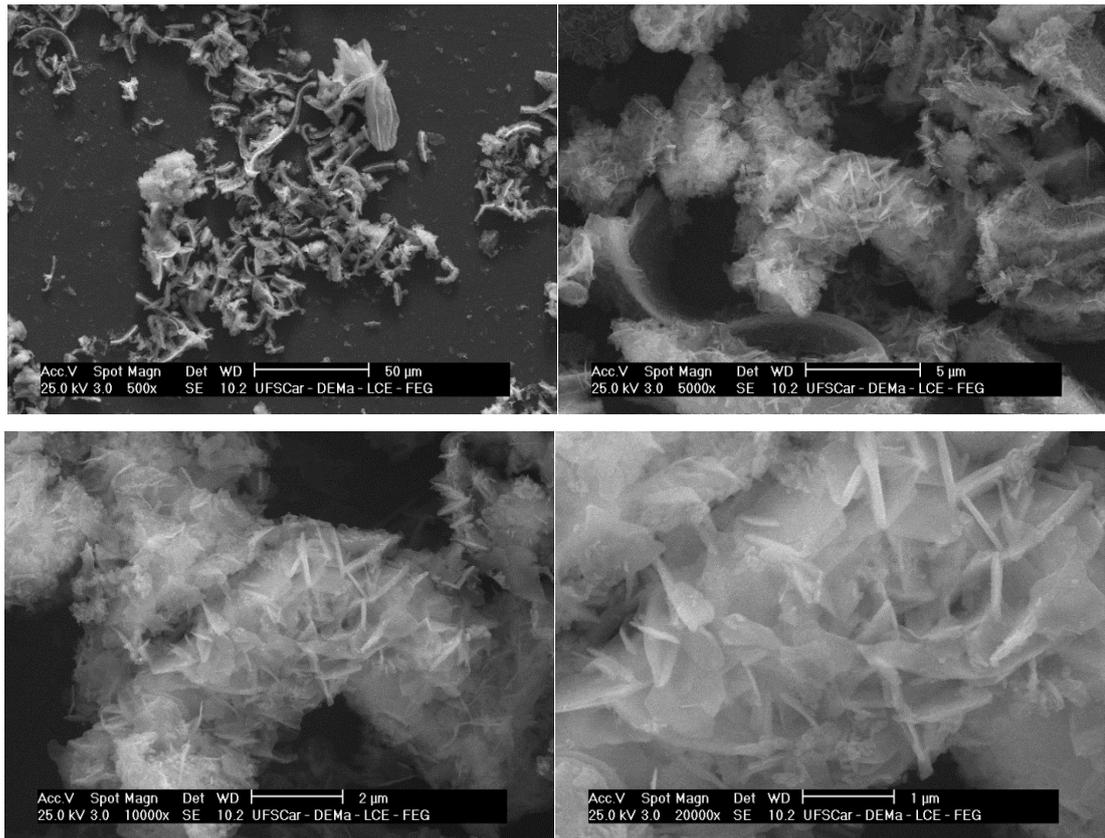
#### 6.1.4 Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV

As Figuras 24 a 27 mostram as micrografias de microscopia eletrônica de varredura, com detector de elétrons secundários, das amostras de ZnO dopadas com Cu (0,1 %, 5,0 % e 10,0 %-mol) calcinadas a 500 °C a fim de se ilustrar a morfologia do material bem como a modificação deste material com a inserção do dopante.

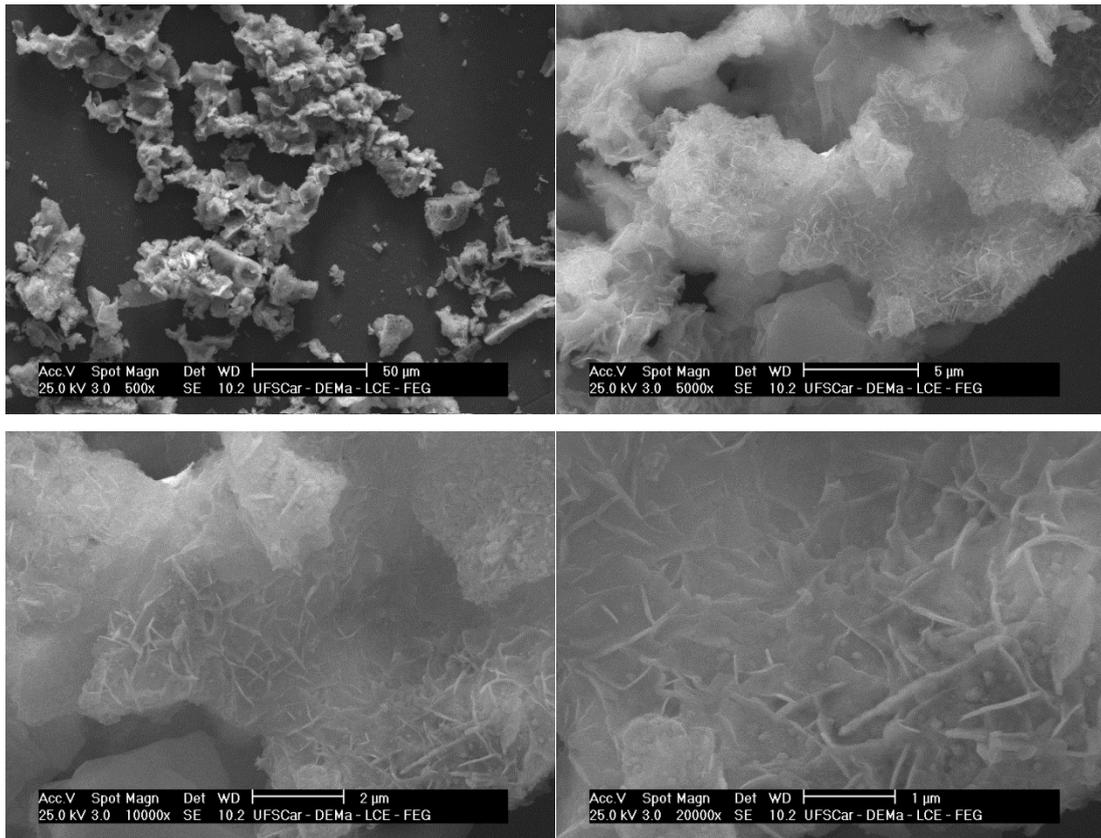


**Figura 24** - Micrografias por MEV em diferentes aumentos da amostra de ZnO:0,1%-mol Cu, a 500 °C.

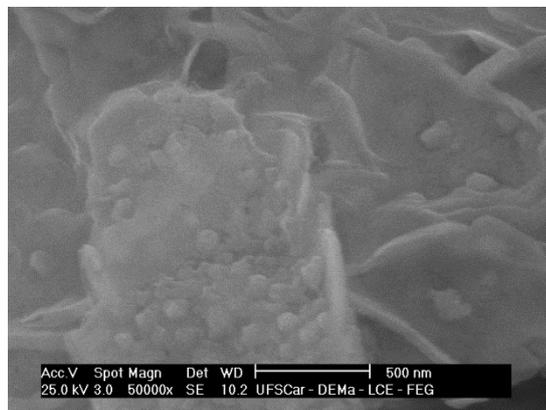
Fonte: Elaborada pelo autor.



**Figura 25** - Micrografias por MEV em diferentes aumentos da amostra de ZnO:5%-mol Cu a 500 °C.  
Fonte: Elaborada pelo autor.



**Figura 26** - Micrografias por MEV em diferentes aumentos da amostra de ZnO:10%-mol Cu a 500 °C.  
Fonte: Elaborada pelo autor.



**Figura 27** - Detalhamento por MEV da amostra de ZnO nanoestruturado contendo 10%-mol de Cu a 500 °C.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Observa-se que para todas as amostras há presença de aglomerados com aparência frágil e porosa. Tal morfologia é característica de pós obtidos por métodos baseados em precursores poliméricos. Nesse caso, o método foi modificado, não envolvendo a polimerização *in loco* (GUNNEWIEK; MENDES; KIMINAMI, 2016).

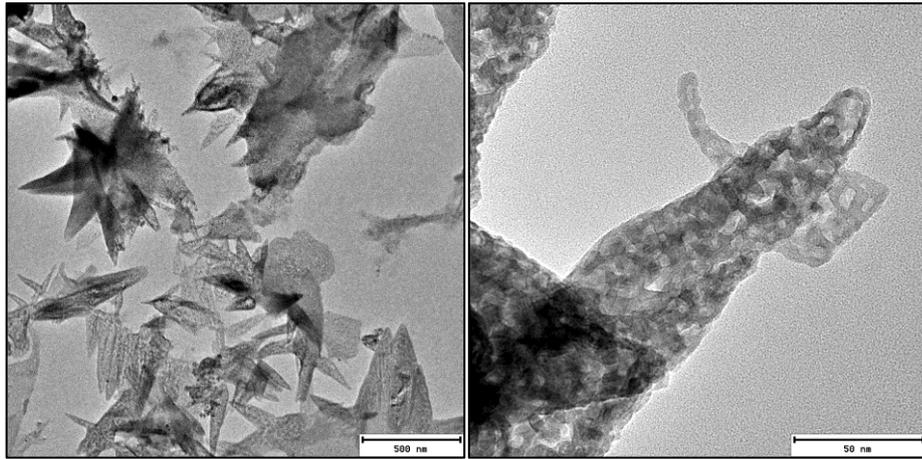
Essa modificação permitiu a agilização do método, em que um polímero hidrossolúvel contendo grupamentos carboxílicos em cada um de seus meros é dissociado pela reação com uma base ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ). Tais meros dissociados quando em contato com os cátions na solução, permite a formação de complexos. A formação desses complexos torna o polímero instável pela variação em suas propriedades coligativas e, para mantê-los em solução o meio é acidificado, garantindo, dessa forma, a estequiometria prevista da dopagem.

Após a evaporação e secagem do complexo polímero/cátion, estes são calcinados nas temperaturas relatadas anteriormente. O tratamento térmico visando a decomposição do polímero e formação do óxido dopado/aditivado possibilita a formação de particulado primário (cristalitos) da ordem de poucos nanômetros, porém formando os aglomerados observados em todas as micrografias anteriores.

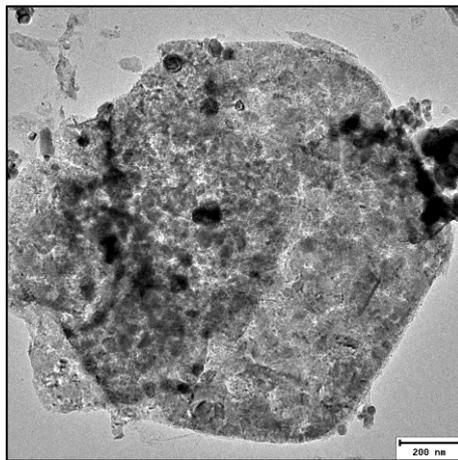
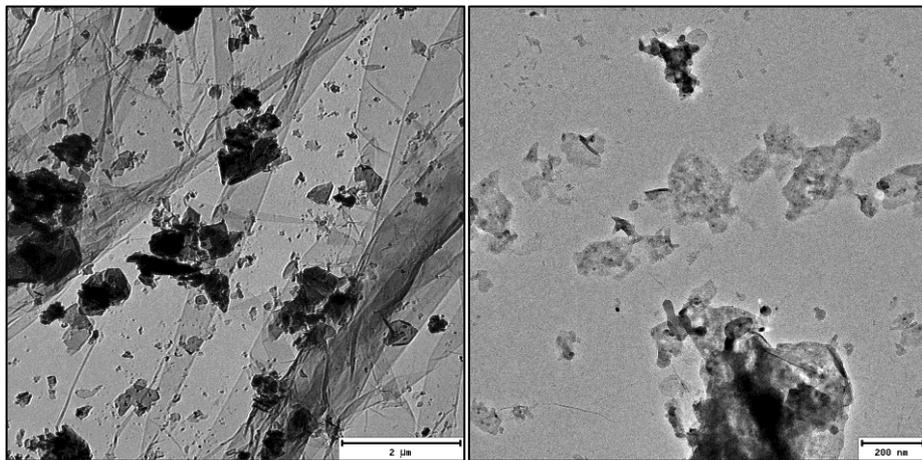
É interessante notar a variação morfológica dos pós dopados com cobre. Na mais baixa dopagem, observa-se a formação de paredes alongadas, com aspecto de flores. Tais partículas mais dispersas começam a formar aglomerados cada vez maiores com o aumento da porcentagem molar de cobre no sistema. Na maior aditivação de cobre (10%-mol), observa-se que tais paredes são mais finas e menores, porém mais compridas, além de aparecerem em menor quantidade. Na Figura 28 observa-se detalhadamente tal formação. Além disso, há o surgimento de partículas isoladas e geometricamente diferentes, com aspecto equiaxial, com diâmetros inferiores a 100 nm.

#### *6.1.5 Microscopia Eletrônica de Transmissão - MET*

As Figuras 28 e 29 mostram as micrografias de microscopia eletrônica de transmissão das amostras de ZnO dopadas com Cu (0,1% e 10,0% -mol) a 500 °C, a fim de ilustrar o comportamento morfológico deste material bem como as modificações causadas pelo incremento de dopantes, em baixa e alta quantidade.



**Figura 28** - Micrografias por MET para amostra de ZnO:0,1%-mol Cu a 500 °C.  
Fonte: Elaborada pelo autor.



**Figura 29** - Micrografias por MET para amostra de ZnO:10,0%-mol Cu a 500 °C.  
Fonte: Elaborada pelo autor.

As amostras que contém Cu em sua composição possuem morfologia semelhante de nanoflores, porém, quando se aumenta a concentração de dopante,

em 10,0%-mol, essa morfologia desaparece, concluindo que a inserção extrapolada de Cu no óxido faz com que essa morfologia seja desfavorecida, ou seja, não há mais a preferência de crescimento do cristalito para tal formação morfológica, o que está ilustrado na Figura 28.

Nota-se também algumas similiaridades em relação ao formato das partículas, onde se encontram algumas semelhanças com o hexágono, demonstrando uma ordenabilidade do material quanto ao seu arranjo estrutural. As diferenças de tonalidades nas micrografias demonstram uma maior porosidade do material, e é ainda mais acentuada nas extremidades das “pétalas” das nanoflores.

O tamanho de cristalito para as micrografias de transmissão foram determinados comprovando aos obtidos através da análise de DRX, porém foram valores menores que os calculados por tal técnica. Isso talvez possa ocorrer devido à orientação preferencial do crescimento das partículas adjacentes durante o procedimento de calcinação do material, o que acarreta o alargamento do pico e a redução no tamanho dos cristalitos. Para a menor concentração de dopante, o tamanho de cristalito comprovado através das micrografias de transmissão foi de 11 nm, e para a maior concentração, de 20 nm, diferentes do encontrados no DRX. Alguns valores do cristalito obtidos na análise de DRX foram muito maiores que as obtidas pela difração de raios X, isso possivelmente pode ter ocorrido devido ao equipamento entender que as partículas são pequenas e que estão tão próximas da resolução do equipamento é uma partícula só “grande”, por isso os valores superiores calculados para o tamanho de cristalito aos encontrados nas micrografias de transmissão.

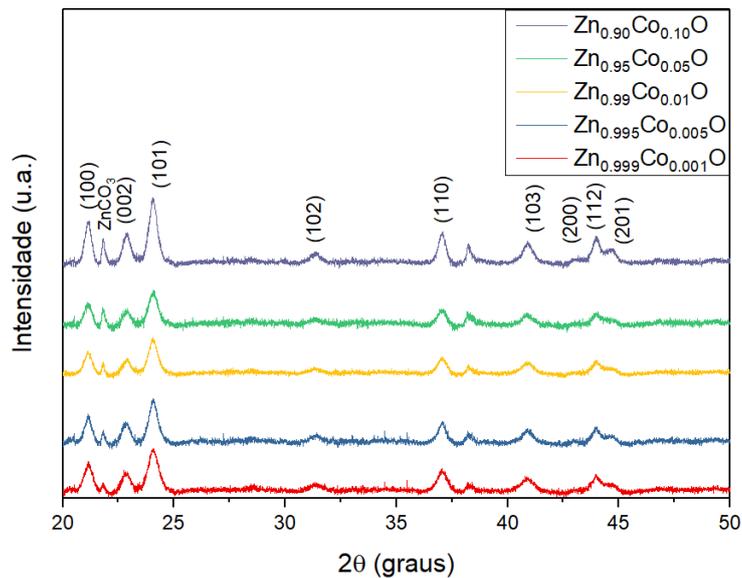
## **6.2 Síntese do ZnO dopado com Co**

Nas seções a seguir estão todas as análises e os devidos resultados para as amostras de óxido de zinco dopadas com cobalto.

### 6.2.1 Análise estrutural – Difratoograma de raios X

Os difratogramas das amostras dopadas com 0,1%, 0,5%, 1%, 5% e 10%-mol sintetizadas a 500 °C por 120 minutos podem ser observados na Figura 30. Verifica-se que, em todos os difratogramas, são similares aos do ZnO dopado com cobre, ou seja, nenhuma fase secundária contendo cobalto. Novamente indica que o método é bem sucedido na incorporação do cobalto na rede cristalina do ZnO, mesmo em grau de aditivção mais elevado (10%-mol de cobalto), e obtenção da fase ZnO pura. Entretanto, novamente a fase carbonato de zinco está presente. Como já explanado anteriormente, acredita-se que a formação da fase dá-se pela reação do zinco iônico com o CO<sub>2</sub> emanado da decomposição da fração polimérica. Porém, como já exposto anteriormente, tal fase decompõe-se em temperatura baixa, inferior a 400 °C, ou pode ainda ser removida por lavagem ácida do particulado. Verifica-se também fases perfeitamente cristalinas, com alargamento dos picos de difração, o que sugere um particulado primário ou cristalinos nanoestruturados.

De fato, observando os dados da tabela 13, e, segundo a inferência de Scherrer (equação 8), verifica-se a obtenção de cristalitos na escala nanométrica (cristalitos inferiores a 50 nm) com acentuado crescimento de cristalito na amostra de maior dopagem, seguindo a tendência já relatada anteriormente com o particulado contendo cobre como dopante. Analisando novamente o difratograma, percebe-se um discreto aumento na intensidade e menor alargamento nos picos de difração para a amostra contendo 10-mol de cobalto, corroborando os dados da tabela citada.



**Figura 30** - Difractogramas das amostras de ZnO dopado com diferentes concentrações de Co a 500 °C.

Fonte: Elaborada pelo autor com auxílio do software Origin 8.0.

**Tabela 13** - Dados das constantes de rede, tamanho de cristalito e volume da célula unitária dos materiais dopados com Co a 500 °C.

Amostra	Parâmetro de rede (nm)		c/a	Tamanho de cristalito (nm)	Volume da célula unitária (nm <sup>3</sup> )
	a	c			
ZnO 0,1%	0,3250	0,52172	1,6053	26,55	0,0478
ZnO 0,5%	0,3250	0,52172	1,6053	29,64	0,0478
ZnO 1% Co	0,3253	0,52030	1,5995	28,51	0,0476
ZnO 5% Co	0,3258	0,52028	1,5969	36,01	0,0479
ZnO 10%Co	0,3254	0,52055	1,5997	48,81	0,0477

Fonte: Elaborada pelo autor.

Verifica-se que houve uma pequena redução no coeficiente  $c/a$  comparado com os calculados para as dopagens com cobre, isso para qualquer concentração. Isso é uma consequência da redução do parâmetro de rede  $c$ , em comparação ao do dopado com cobre, para quantidades de dopante equivalente. Entretanto tais parâmetros não são completamente divergentes e não há uma variação muito acentuada. Essa pequena variação pode ser explicada pela proximidade de

tamanho dos raios iônicos do cobre e do cobalto, para os estados de oxidação II para ambos:  $r_{\text{Cu(II)}}=0,077$  nm e  $r_{\text{Co(II)}}=0,075$  nm (LEE, 2001).

Dessa forma considera-se que a eletroneutralidade bem como o número de coordenação de ambos os elementos é mantida na célula unitária do ZnO, não gerando nenhum tipo de defeito (buraco ou vacâncias), fora os inerentes ao próprio ZnO. Além disso, a célula unitária do ZnO não sofreu distorção tão acentuada comparando com os parâmetros teóricos, tanto com a dopagem com cobre quanto com cobalto. Novamente isso se deve ao fato do estado de oxidação ser exatamente o mesmo do do Zn, +2, além do número de coordenação ser o mesmo (4) e o raio iônico muito próximo ao dos dopantes, sendo o do Zn (II) de 0,074 nm.

Com relação à direção preferencial de crescimento, o cobalto apresenta papel semelhante ao do Cu, pois favorece o mesmo plano de crescimento preferencial (101), como pode ser visto na tabela 14. Porém, verifica-se que o coeficiente de texturização para tal plano preferencial de crescimento é acentuado com a adição de cobalto em comparação com o cobre.

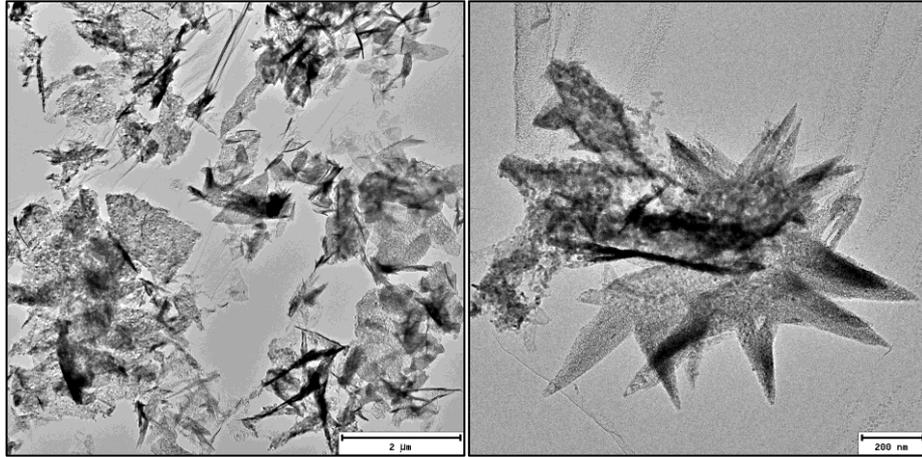
**Tabela 14** - Coeficientes de texturização dos planos correspondente as amostras de ZnO dopadas com Co a 500 °C.

Composições ZnO	Coeficiente de Texturização (Tc) dos planos (h k l)					
	Tc (1 0 0)	Tc (0 0 2)	Tc (1 0 1)	Tc (1 1 0)	Tc (1 0 3)	Tc (1 1 2)
ZnO 0,1% Co	1,23	0,84	1,79	0,90	0,58	0,66
ZnO 0,5% Co	1,21	0,85	1,88	0,87	0,56	0,64
ZnO 1% Co	1,19	0,78	1,91	0,84	0,60	0,67
ZnO 5% Co	1,18	0,86	1,90	0,81	0,58	0,66
ZnO 10% Co	1,16	0,84	1,83	0,87	0,58	0,73

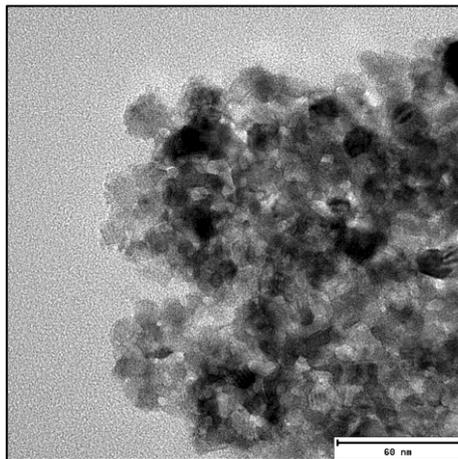
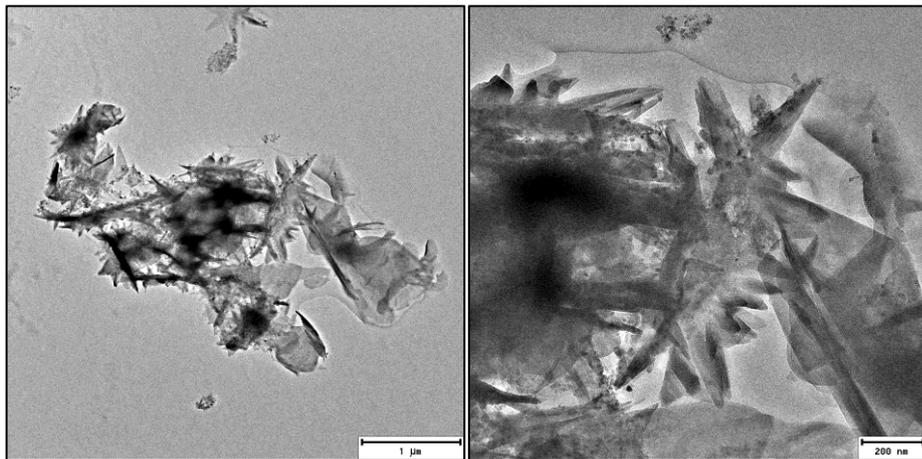
Fonte: Elaborada pelo autor.

### 6.2.2 Microscopia Eletrônica de Transmissão – MET

As Figuras 31 e 32 mostram as micrografias de microscopia eletrônica de transmissão das amostras de ZnO dopadas com Co (0,1% e 10,0% -mol) a 500 °C, a fim de ilustrar o comportamento morfológico deste material bem como as modificações causadas pelo incremento de dopantes, em baixa e alta quantidade



**Figura 31** - Micrografias por MET para amostra de ZnO:0,1%-mol Co.  
Fonte: Elaborada pelo autor.



**Figura 32** - Micrografias por MET para amostra de ZnO:10,0%-mol Co.  
Fonte: Elaborada pelo autor.

As micrografias que contém em sua composição o Co possuem morfologia de nanoflores (*nanoflowers*), com aspectos em formato similares a flores. Tanto em menores concentrações como em maiores concentrações de Co há a presença

dessa morfologia (*nanoflowers*). Interessante observar que esse fenômeno não ocorre na amostra contendo cobre a 10%-mol, onde essa morfologia desaparece quando se a extrapola a concentração de dopante. Através da difração de raios X, a composição com 0,1% de Co possui tamanho do cristalito na ordem de 27 nm, quando se aumenta essa concentração há um incremento no tamanho do cristalito, na ordem de 49 nm, o que demonstra o favorecimento dos cristalitos quando inseridos Co na composição do óxido de zinco. De acordo com as micrografias de MET, este é um material que possui a presença de aglomerados com aspecto equiaxial e tamanho de partícula de 15 nm para a composição de menor quantidade de dopagem e para a de maior concentração de dopante de 22 nm. Nota-se que os tamanhos mensurados nesta seção são menores que os apresentados na tabela 16, que foram calculados pela relação de Scherrer (equação 8). A diferença entre os tamanhos de partícula calculados e os observados podem ter ocorrido devido à orientação preferencial do crescimento das partículas adjacentes durante o procedimento de calcinação do material, o que acarreta o alargamento do pico e a redução no tamanho dos cristalitos.

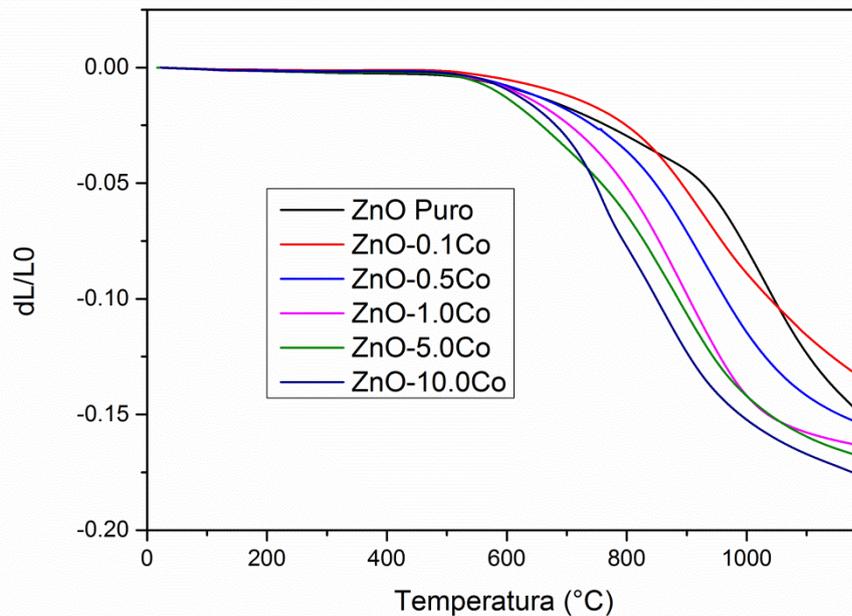
De acordo com as micrografias de transmissão obtidas é possível comprovar o tamanho de partículas calculado, sendo os tamanhos de cristalitos pouco menores nas micrografias do que os obtidos através da análise de DRX, o que confirma a obtenção de materiais nanométricos e que este procedimento experimental, o qual utiliza polímero hidrossolúvel, é capaz de sintetizar material nanométrico em tempos menores. Segundo as micrografias obtidas para a menor concentração de dopante os tamanho de partícula aferidos são de 15 nm, e para a de maior concentração de dopante, no caso 10,0% de Co com tamanho de partículas de 21 nm.

### **6.3 Sinterização por micro-ondas e caracterização elétrica**

Nesta seção serão discutidos os aspectos sobre o comportamento elétrico das composições após a sinterização por micro-ondas em diferentes temperaturas. A seção está dividida em função do íon dopante para melhor organização e discussão.

### 6.3.1 Dilatometrias convencionais do ZnO puro e das composições contendo cobalto

Para a realização da dilatometria, foram preparadas barras de seção transversal quadrada contendo cada composição de ZnO:Co e o ZnO puro para posterior análise da dilatação do material quando submetido a altas temperaturas. Os resultados estão ilustrados na Figura 33 e relacionados na tabela 15.



**Figura 33** - Dilatometria dos óxidos de zinco dopados com cobalto em diferentes concentrações. Fonte: Elaborada pelo autor com o auxílio do software Origin 8.0.

**Tabela 15** - Temperaturas das dilatometrias nas diferentes dopagens com Co.

Amostras	Temperatura (°C)
ZnO:0,1% Co	920
ZnO:0,5% Co	923
ZnO:1,0% Co	900
ZnO:5,0% Co	863
ZnO:10,0% Co	767
ZnO Puro	1034

Fonte: Elaborada pelo autor.

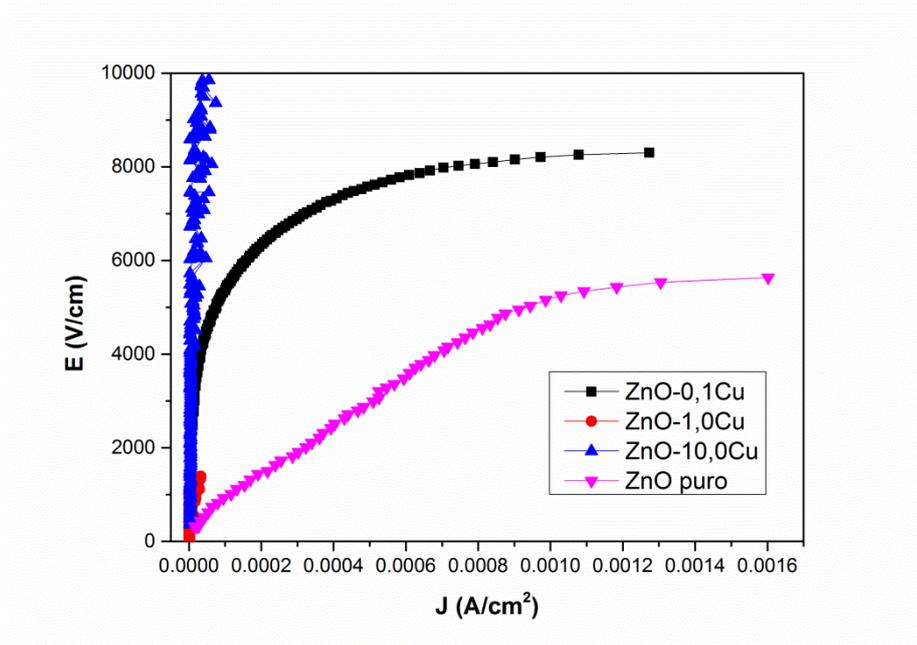
De acordo com os resultados obtidos (Tabela 15), foi possível relacionar a temperatura ótima de cada composição, corroborando para a melhor condição de calcinação do material. Com isso foi possível correlacionar as composições com as temperaturas (Tabela 15) de acordo com a dilatação linear do material, relacionando

as temperaturas em que houveram tal fenômeno característico em cada temperatura específica

Verifica-se uma clara redução na temperatura de início de sinterização quando as dopagens são superiores a 1,0%-mol. Aparentemente, a adição de cobalto favorece o processo difusional do ZnO. Essa tendência foi previamente relatada, porém no que tange apenas ao processo de crescimento de particulado primário na síntese. Nesta dissertação não foi avaliada a microestrutura das composições sinterizadas, porém, sistemas nanoparticulados tem uma forte tendência ao crescimento de grão durante a sinterização, motivados pelo gradiente de concentração (força motriz para o transporte difusional) e aumento das constantes difusionais ocasionadas, neste caso, pela adição de alioelemento na rede cristalina (RAHAMAN, 2017).

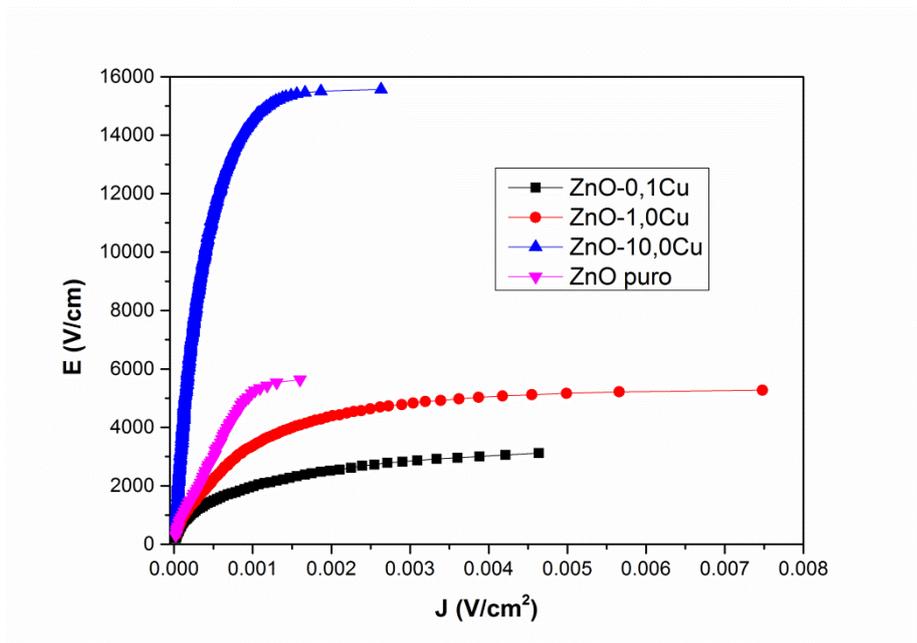
### *6.3.2 Sinterização por micro-ondas e Caracterização elétrica do ZnO:Cu*

As pastilhas de ZnO:Cu foram analisadas quanto ao seu comportamento elétrico em 3 diferentes temperaturas de calcinação por meio de microondas, as temperaturas são 1050 °C, 1150 °C e 1250 °C. A partir dos dados coletados, foi possível a obtenção dos gráficos do campo elétrico  $E$  (V/cm) em função da densidade de corrente  $J$  (A.cm<sup>-2</sup>), os quais estão representados nas Figuras 34, 35 e 36.



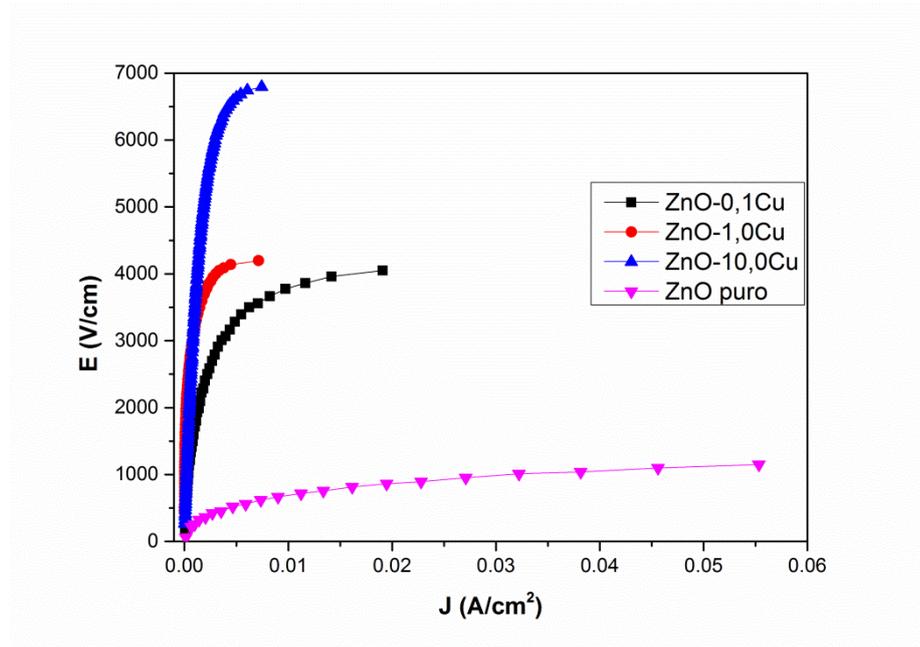
**Figura 34** – Curvas de campo elétrico em função da densidade de corrente para cada composição do ZnO:Cu a 1050 °C.

Fonte: Elaborada pelo autor com o auxílio do software Origin 8.0.



**Figura 35** - Curvas de campo elétrico em função da densidade de corrente para cada composição do ZnO:Cu a 1150 °C.

Fonte: Elaborada pelo autor com o auxílio do software Origin 8.0.



**Figura 36** - Curvas de campo elétrico em função da densidade de corrente para cada composição do ZnO:Cu a 1250 °C.

Fonte: Elaborada pelo autor com o auxílio do software Origin 8.0.

**Tabela 16** – Propriedades elétricas e microestruturais do ZnO:Cu em diferentes graus de dopagens a 1050 °C.

1050 °C					
Composição	D (cm)	prel (%)	$\alpha$	Er (V/cm)	r ( $\Omega$ .cm)
0,1%Cu	0,423	37,6	10,1	6567,4	1,49E+06
1,0%Cu	0,418	49,9	3,4	2088,8	2,90E+07
10,0%Cu	0,354	81,7	4,4	1556,7	5,22E+07
ZnO Puro	0,431	38,9	6,4	4705,3	-

Fonte: Elaborada pelo autor.

**Tabela 17** - Propriedades elétricas e microestruturais do ZnO:Cu em diferentes graus de dopagens a 1150 °C.

1150 °C					
Composição	D (cm)	prel (%)	$\alpha$	Er (V/cm)	r ( $\Omega$ .cm)
0,1%Cu	0,391	48,8	3,3	1621,4	4,08E+04
1,0%Cu	0,403	58,5	4,6	37,4	3,83E+04
10,0%Cu	0,352	81,7	~1,0	-	1,47E+06
ZnO Puro	0,385	52,7	-	-	-

Fonte: Elaborada pelo autor com o auxílio do software Origin 8.0.

**Tabela 18** - Propriedades elétricas e microestruturais do ZnO:Cu em diferentes graus de dopagens a 1250 °C.

1250 °C					
Composição	D (cm)	prel (%)	$\alpha$	Er (V/cm)	r ( $\Omega$ .cm)
0,1%Cu	0,359	63,3	2,4	1299,7	2,71E+05
1,0%Cu	0,376	73,9	5,6	2609,1	7,55E+05
10,0%Cu	0,348	90,1	2,3	2954,5	6,78E+05
ZnO Puro	0,356	66,1	2,5	223,9	1,76E+04

Fonte: Elaborada pelo autor.

Como esperado, a densidade relativa das amostras aumentou em todas as temperaturas de calcinação, obtendo maior densidade quando dopadas com maiores quantidades de Cu, obtendo valores de até 90% de densidade relativa.

Seguindo a mesma tendência das dilatométricas para as composições contendo cobalto, o incremento da concentração de cobre favorece os processos difusionais, tanto para densificação como possivelmente para o crescimento de grãos, como pode ser observado na tabela 16 a 18.

Verifica-se uma redução nos coeficientes de não-linearidade, indicando uma tendência a aproximarem-se de materiais ôhmicos. Ainda assim, os materiais dopados apresentam comportamento não ôhmico. Entretanto, uma composição apresentou tendência ôhmica. Estudos mais detalhados, especialmente microestrutural, deverá ser conduzido para explicar tal comportamento. Os campos elétricos de ruptura apresentaram também uma tendência a queda. Normalmente é associado tanto à dopagem quanto à microestrutura for mais grosseira, ou seja, os grãos apresentaram maiores tamanhos em determinadas condições.

Através dos dados obtidos foi possível observar que as pastilhas com maior presença de Cu (1,0% e 10,0%) são altamente resistivos, conduzindo pouca ou quase nenhuma corrente, porém a amostra com 0,1% de Cu possui uma maior condutividade e conseqüentemente uma menor resistividade em comparação com as outras composições, característica semelhante ao ZnO puro calcinados a 1050 °C.

Quando se aumenta a temperatura de calcinação até 1150 °C, verifica-se uma queda em uma ordem de grandeza na resistividade. Isso se deve ao fato de uma maior densificação (como também observado na tabela), Já as de maior dopagem,

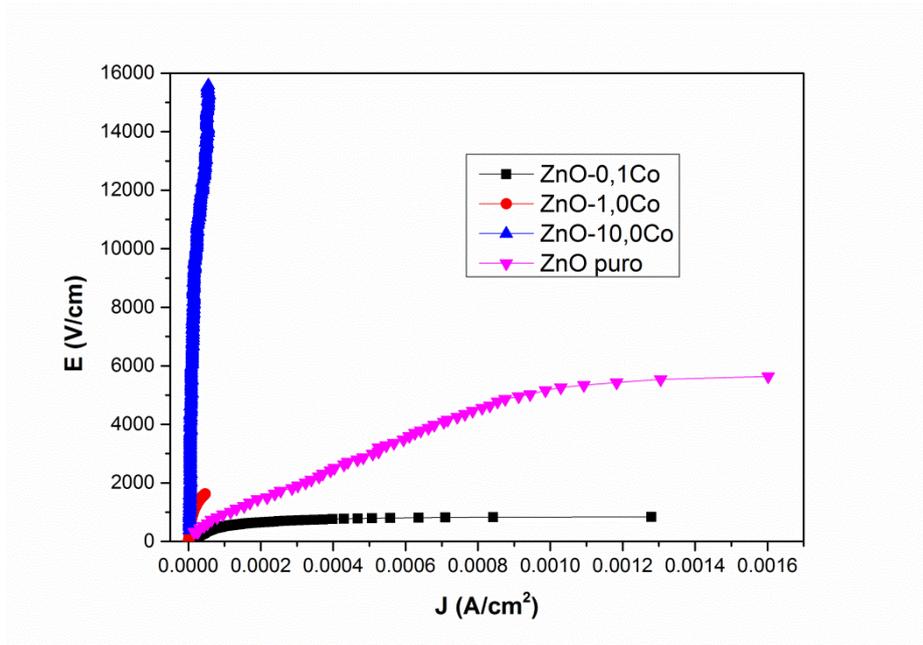
no caso com 10,0% de Cu, possui baixa condutividade (alta resistividade),. As amostras com 0,1% e 1,0% possuem caráter semelhante ao do ZnO puro calcinado a 1150 °C, porém com 10,0% já há uma maior resistividade quando comparado as três composições com o ZnO puro.

Entretanto, no caso das amostras sinterizadas a 1250 °C verificou-se aumento na resistividade. Uma possível explicação para tal fenômeno é a evaporação tanto do Zn quanto dos elementos dopantes. No primeiro caso, a evaporação de Zn superficial pode levar a uma maior concentração do elemento dopante e formação de uma segunda fase no contorno de grão, mesmo em baixíssimas proporções, pode levar a formação de uma barreira de superficial, reduzindo a condutividade intergranular. Já a evaporação da espécie dopante pode levar à sua precipitação no contorno do grão, possibilitando a existência de uma segunda fase composta pelo próprio dopante ou pela combinação dopante matriz, que, mesmo em baixíssimas concentrações, poderia levar ao fenômeno recém discutido.

Em suma, quando se aumenta a temperatura de sinterização há uma nítida melhora na condutividade do material, porém, com menores concentrações de cobre na composição há um declínio na resistividade do material, ou seja, para a obtenção de um material com maior resistividade a adição de Cu na composição otimiza essa capacidade elétrica.

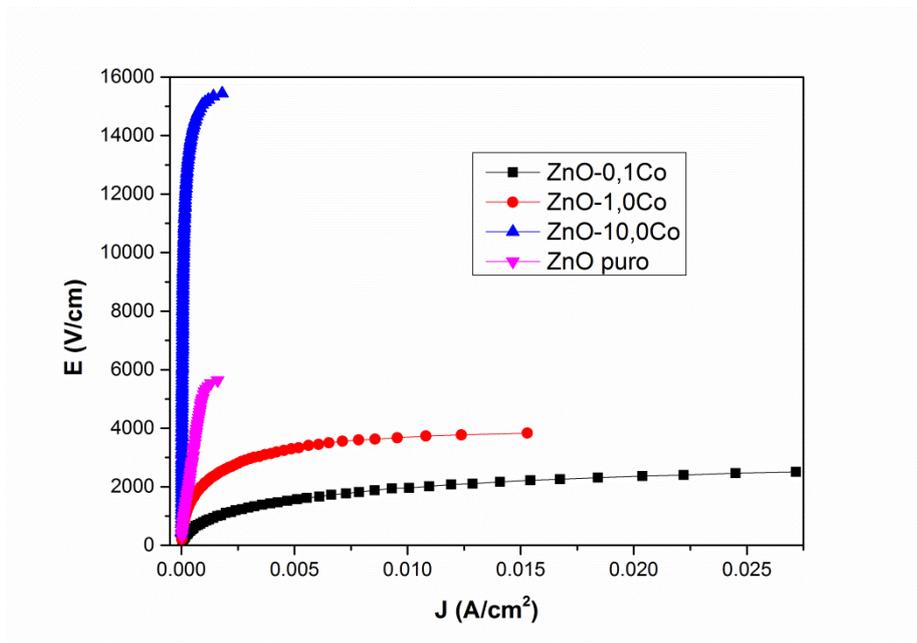
### 6.3.3 Caracterização elétrica do ZnO:Co

Assim como realizado com as composições que contém Cu, as pastilhas de ZnO:Co foram também analisadas quanto ao seu comportamento elétrico nas mesmas temperaturas de calcinação por meio de microondas (1050 °C, 1150 °C e 1250 °C). A partir dos dados coletados, foi possível a obtenção dos gráficos do campo elétrico  $E$  (V/cm) em função da densidade de corrente  $J$  ( $A \cdot cm^{-2}$ ), os quais estão representados nas Figuras 37, 38 e 39.



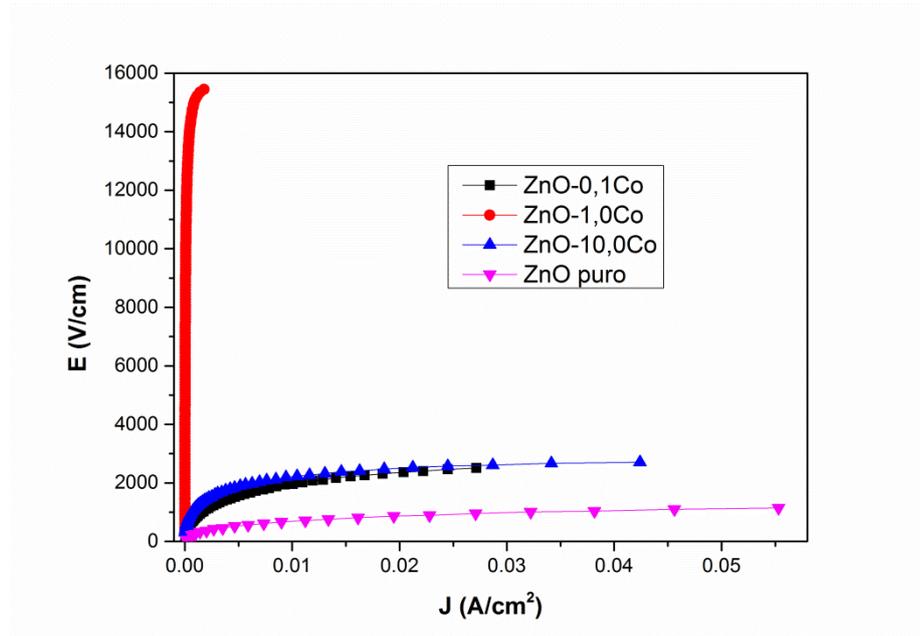
**Figura 37** - Curvas de campo elétrico em função da densidade de corrente para cada composição do ZnO:Co a 1050 °C.

Fonte: Elaborada pelo autor com o auxílio do software Origin 8.0.



**Figura 38** - Curvas de campo elétrico em função da densidade de corrente para cada composição do ZnO:Co a 1150 °C.

Fonte: Elaborada pelo autor com o auxílio do software Origin 8.0.



**Figura 39** - Curvas de campo elétrico em função da densidade de corrente para cada composição do ZnO:Co a 1250 °C.

Fonte: Elaborada pelo autor com o auxílio do software Origin 8.0.

**Tabela 19** - Propriedades elétricas e microestruturais do ZnO:Co em diferentes graus de dopagens a 1050 °C.

1050 °C					
Composição	D (cm)	prel (%)	$\alpha$	Er (V/cm)	r ( $\Omega$ .cm)
0,1%Co	0,409	48,3	6,6	5229,9	1,61E+06
1,0%Co	0,413	48,9	1,8	4615,2	5,61E+07
10,0%Co	0,380	66,1	2,3	7726,6	2,39E+08
ZnO Puro	0,431	38,9	6,4	4705,3	-

Fonte: Elaborada pelo auto..

**Tabela 20** - Propriedades elétricas e microestruturais do ZnO:Co em diferentes graus de dopagens a 1150 °C.

1150 °C					
Composição	D (cm)	prel (%)	$\alpha$	Er (V/cm)	r ( $\Omega$ .cm)
0,1%Co	0,381	65,3	2,4	656,6	8,73E+04
1,0%Co	0,375	64,0	3,5	1707,2	2,21E+05
10,0%Co	0,357	77,9	2,0	14,5	8,65E+06
ZnO Puro	0,356	52,7	-	-	-

Fonte: Elaborada pelo autor.

**Tabela 21** - Propriedades elétricas e microestruturais do ZnO:Co em diferentes graus de dopagens a 1250 °C.

1250 °C					
Composição	D (cm)	ρrel (%)	α	Er (V/cm)	r (Ω.cm)
0,1%Co	0,364	75,2	4,3	3458,6	1,967E+4
1,0%Co	0,350	86,9	1,7	900,5	2,292E+4
10,0%Co	0,339	87,4	3,3	933,2	6,96E+04
ZnO Puro	0,356	66,1	2,5	223,9	1,76E+04

Fonte: Elaborada pelo autor com o auxílio do software Origin 8.0.

O aumento da temperatura favorece a densificação pelo incremento nos coeficientes difusionais, assim como explicado para as composições contendo cobre. Porém, aparentemente, o cobalto não é tão eficiente no auxílio da densificação quanto o cobre, visto que as densidades relativas, embora muito próximas, são inferiores às obtidas nas composições contendo cobre.

Corroborando com as dilatométricas efetuadas para estas composições, o aumento da concentração de elemento dopante (cobalto) favorece a densificação, independente da temperatura.

Com base nas Tabelas 19, 20, 21 foi possível obter algumas propriedades elétricas e microestruturais das amostras com dopagens de Co. Na menor temperatura de calcinação, o material apresentou uma maior densidade relativa quando aumentados os graus de dopagens das amostras. O coeficiente de linearidade  $\alpha$  foi relativamente baixo, quando se comparados a varistores que possuem  $\alpha$  iguais ou superiores a 30. O campo elétrico de ruptura aumentou significativamente em maiores concentrações de Co, conseqüentemente, a resistividade das composições também aumentaram, característica isolante das amostras analisadas.

O aumento da temperatura favorece a redução na resistividade dos materiais. Isso ocorre devido à densificação obtida pelo processo difusional acelerado em temperaturas mais elevadas. É notável a redução em três ordens de grandeza da resistividade da composição contendo 10%-mol de cobalto sinterizada à 1250 °C quando comparada à mesma composição sinterizada à 1050 °C. Naquela

temperatura, a resistividade assemelha-se à do ZnO puro. De forma semelhante às composições contendo cobre, o aumento no grau de dopagem favorece o aumento na resistividade do material. Entretanto, o cobalto permite aumento de resistividade maior que o o cobre, o que indica variações significativas no *bandgap* de cada um desses materiais.

Na temperatura intermediária de calcinação o padrão foi repetido pelas amostras, com aumento da densidade relativa e o coeficiente linear baixos, entretanto o campo elétrico de ruptura apresentou valores mais baixos que em 1050 °C, ou seja, nessa temperatura de calcinação, em valores mais baixos de energia é possível a transição exacerbada de elétrons aprisionados nas armadilhas da barreira da banda de condução. A resistividade diminui em comparação com as pastilhas sinterizadas em menor temperatura, porém ainda elevada, ainda assim caracterizando o material como um semicondutor.

Na maior temperatura de calcinação, a 1250 °C os resultados foram semelhantes aos de 1150 °C, com  $\alpha$  baixos e com os campos elétricos de ruptura variados. Essa variação pode ter ocorrido de modo semelhante já explanado na seção 6.1 que discute os materiais dopados com cobre. Entretanto esses valores demonstram que a barreira de potencial é elevada, em deve ser aplicado um campo elétrico razoável para que os elétrons sejam promovidos para banda de condução e assim ocorrer a condução eletrônica do material.

## 7 CONCLUSÕES

De forma geral, a técnica de síntese utilizada neste trabalho possibilitou a obtenção de materiais na escala nanométrica, com particulado primário inferior a 50 nm na maioria dos casos. Além disso, destaca-se a precisão na dopagem. Outro fator importante a se destacara é a rapidez do método, cujos pós podem ser obtidos em aproximadamente seis horas, visto que não é necessário o longo tempo de envelhecimento requeridos nos métodos tradicionais de síntese baseados em precursores poliméricos (Pechini e sol-gel, por exemplo), além de utilizar matérias-primas bastante simples.

### 7.1 Conclusões para o ZnO:Cu

- Pode-se concluir que através das análises realizadas a melhor temperatura de calcinação do material é de 500 °C, como detalhadas nas análises de ATG/DSC.

- Através dos Infravermelhos realizados, foi possível afirmar que o procedimento de calcinação do material ocorreu de maneira correta e eficaz, onde todo o processo ocorreu de maneira homogênea, concretizando todas as etapas durante o processo, e também o auxílio na determinação do carbonato de zinco presente no material, como demonstrado nos difratogramas de raios X da seção 6.1.3.

- De acordo com a análise de DRX, o material sintetizado é de elevada cristalinidade, com cristalitos na faixa nanométrica, variando de aproximadamente 5,22 nm a 93,56 nm, dependendo da temperatura de sinterização e da concentração de dopantes. Os parâmetros de rede foram pouco afetados pela inserção dos dopantes. Isso deve-se às proximidades de raios iônicos entre o Zn e o Cu. O incremento do material dopante teve como uma das funções o favorecimento do crescimento do cristalito, bem como com a preferência de crescimento na direção (101).

- Através da análise de FRX foi possível determinar a pureza do material obtido e a concentração de cobre, cujos valores são muito próximos aos calculados, atestando a eficácia do método de síntese na obtenção de materiais contendo dois cátions em diferentes concentrações.

- De acordo com as análises de micrografias eletrônicas de transmissão foi comprovado a obtenção do material nanoestruturado, com característica equiaxial, com aglomerados em sua morfologia, com aparecimentos de estruturas similares a nanoflores, porém em grandes quantidades de Cu essa morfologia não é mais favorecida, desaparecendo. Pela microscopia eletrônica de varredura, observa-se um aglomerado com aparência porosa e frágil e a presença de paredes.

- O ZnO:Cu possui alta resistividade, porém em menores temperaturas de sinterização esta característica é otimizada, juntamente com a maior concentração do íon dopante. Quando se aumenta a temperatura de sinterização há um maior favorecimento na condução elétrica, porém ainda muito pequena se comparada a materiais condutores. Entretanto a resistividade é aumentada com o aumento da concentração de dopantes, mostrando claramente que o nível da banda proibida (ou nível do intervalo entre a banda de varredura e de condução) é certamente influenciado com a adição de elemento dopante.

## **7.2 Conclusões para o ZnO:Co**

- Para o Co a calcinação foi na temperatura ótima, no caso 500 °C, onde os resultados obtidos através do difratograma de raios X mostrou um material nanométrico. Através dos resultados obtidos, o íon dopante Co não interferiu de forma acentuada nos parâmetros da célula unitária do material, não havendo grandes alterações no volume de célula unitária, bem como o favorecimento de crescimento do cristalito na direção (101) característica semelhante ao dopante Cu.

- As análises de micrografias eletrônicas de transmissão confirmaram os dados obtidos no DRX, os quais são em escala nanométrica, de característica equiaxial, com aglomerados e morfologia nanoflores, mesmo em maiores concentrações de dopante, diferentemente notadas com o dopante Cu.

- O comportamento elétrico do ZnO:Co em baixas temperaturas de sinterização só é favorecida em baixas concentrações de Co. Entretanto em maiores temperaturas de sinterização a condutividade do material é mais acentuada em graus de dopagem inferiores a 10%. A condutividade deste material é baixa quando

se comparada a materiais condutores, porém quando comparado à dopagem com cobre, são bastante similares, especialmente com relação às ordens de grandeza.

## 8 SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS

Propõe-se como continuidade deste trabalho:

- a) Caracterização microestrutural das diferentes temperaturas de calcinação para o dopante Co;
- b) Caracterização magnética do ZnO:Co e do ZnO:Cu, através do ensaio VSM;
- c) Avaliar as atividades fotocatalíticas dos óxidos de zinco juntamente com os dopantes.

## REFERÊNCIAS

- AKPAN, U. G.; HAMEED, B. H. The advancements in sol–gel method of doped-TiO<sub>2</sub> photocatalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 375, n. 1, p. 1–11, fev. 2010.
- AL-GAASHANI, R. et al. XPS and optical studies of different morphologies of ZnO nanostructures prepared by microwave methods. **Ceramics International**, v. 39, n. 3, p. 2283–2292, 2013.
- ALLAKER, R. P. The use of nanoparticles to control oral biofilm formation. **Journal of Dental Research**, v. 89, n. 11, p. 1175–1186, 25 nov. 2010.
- ANANDAN, S. et al. Photocatalytic activity of La-doped ZnO for the degradation of monocrotophos in aqueous suspension. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 266, n. 1–2, p. 149–157, abr. 2007.
- ANDRADE, G. R. S. **Nanocompósitos baseados em Quantum dots de CdS e CdS:Cu Suportados em mercaptopropilsilica: síntese, caracterização e aplicação em fotocatalise**. 2011. 148 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Departamento de Ciência e Engenharia de Materiais, UFS, São Cristovão, 2011.
- ASHCROFT, N. W.; M. N. David. **Física do estado sólido**. São Paulo: Cengage Learning, 2011. 870p.
- BAHNEMANN, D. W.; KORMANN, C.; HOFFMANN, M. R. Preparation and characterization of quantum size zinc oxide: a detailed spectroscopic study. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 91, n. 14, p. 3789–3798, jul. 1987.
- BAI, H.; LIU, Z.; SUN, D. D. Hierarchical ZnO/Cu “corn-like” materials with high photodegradation and antibacterial capability under visible light. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 13, n. 13, p. 6205, 2011.
- BARROS, B. S. et al. Synthesis and x-ray diffraction characterization of nanocrystalline ZnO obtained by Pechini method. **Inorganic Materials**, v. 42, n. 12, p. 1348–1351, 2006.
- BASSALO, J. M. F. **A Crônica da física do estado sólido: IV Magnetismo**, São Paulo: Revista Brasileira de Ensino de Física, v. 16, n. 1-4, 76, 1994.

BERENGUE, O. M. **Estudo das propriedades estruturais e de transporte eletrônico em nanoestruturas de óxidos semicondutores e metálicos.**

2010.120f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Departamento de Ciência e Engenharia de Materiais, UFSCar, São Carlos, 2010.

BIAN, Z. et al. The Challenges of Reusing Mining and Mineral-Processing Wastes. **Science**, v. 337, n. 6095, p. 702–703, 2012.

BRUS, L. E. Electron–electron and electron-hole interactions in small semiconductor crystallites: The size dependence of the lowest excited electronic state. **The Journal of Chemical Physics**, v. 80, n. 9, p. 4403–4409, maio 1984.

BUCHANAN, R. C. **Ceramic materials for electronics: processing, properties and applications (Electrical Engineering & Electronics)**. 2 ed. New York: Marcel Dekker Inc., 1986.

BUCHHOLZ, D. B. et al. Room-temperature ferromagnetism in Cu-doped ZnO thin films. **Applied Physics Letters**, v. 87, n. 8, p. 8–11, 2005.

CAETANO, B. L. et al. In situ and simultaneous UV-vis / SAXS and UV-vis / XAFS time-resolved monitoring of ZnO quantum dots formation and growth. **Journal of Physical Chemistry**, p. 4404–4412, 2011.

CALLISTER, W. D.; RETHWISH, D. G. **Ciência e Engenharia dos Materiais: Uma Introdução**. 8 ed. São Paulo: LTC, 2012.

CARVALHO, A. M. G. et al. X-ray powder diffraction at the XRD1 beamline at LNLS. **Journal of Synchrotron Radiation**, v. 23, n. 6, p. 1501–1506, 2016.

CARVALHO, A. M. G.; NUNES, R. S.; COELHO, A. A. X-ray powder diffraction of high-Absorption materials at the XRD1 beamline off the best conditions: Application to (Gd, Nd)<sub>5</sub>Si<sub>4</sub> compounds. **Powder Diffraction**, v. 32, n. 1, p. 10–14, 2017.

CERON, D. M. S. **Desenvolvimento de um dilatômetro por micro-ondas e estudo da cinética de sinterização por método não isotérmico de materiais multiferroicos**. 2015. 184 f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Departamento de Ciência e Engenharia de Materiais, UFSCar, São Carlos, 2015.

COLÓN, G. et al. Cu-doped TiO<sub>2</sub> systems with improved photocatalytic activity. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 67, n. 1–2, p. 41–51, set. 2006.

CULLITY, B. D. **X-Ray Diffraction**. Reading: Addison-Wesley Metallurgy Series, 1956.

EKIMOV, A. I.; EFROS, A. L.; ONUSHCHENKO, A. A. Quantum size effect in semiconductor microcrystals. **Solid State Communications**, v. 56, n. 11, p. 921–924, dez. 1985.

EL GHOUL, J.; KRAINI, M.; EL MIR, L. Synthesis of Co-doped ZnO nanoparticles by sol–gel method and its characterization. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 26, n. 4, p. 2555–2562, 2015.

FITZGERALD, C. B. et al. Cobalt-doped ZnO - A room temperature dilute magnetic semiconductor. **Applied Surface Science**, v. 247, n. 1–4, p. 493–496, 2005.

FRANCO, A. et al. Magnetic properties of Co-doped ZnO nanoparticles. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 426, n. October 2016, p. 347–350, 2017.

FUZARI, E. P. A. **Estudo do mecanismo de transporte em nanofios de óxido de índio dopado com estanho**. 2014. 105 f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Departamento de Ciência e Tecnologia de Materiais, UNESP, Araraquara, 2014.

GOUVÊA, C. A. et al. Semiconductor-assisted photocatalytic degradation of reactive dyes in aqueous solution. **Chemosphere**, v. 40, n. 4, p. 433–440, fev. 2000.

GUNNEWIEK, R. F. K. **Sinterização por microondas em uma e em duas etapas de varistores à base de ZnO**. 2013. 219 f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Departamento de Ciência e Engenharia de Materiais, UFSCar, São Carlos, 2013.

GUNNEWIEK, R. F. K.; MENDES, C. F.; KIMINAMI, R. H. G. A. Synthesis of Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles via thermal decomposition of polyacrylate / chromium complex of polyacrylate / chromium complex. **Materials Letters**, v. 129, n. August, p. 54–56, 2014.

GUNNEWIEK, R. F. K.; MENDES, C. F.; KIMINAMI, R. H. G. A. Synthesis of spinel cobalt oxide nanoparticles using a modified polymeric precursor method. **Advanced Powder Technology**, v. 27, n. 4, p. 1056–1061, 2016.

GUO, L. et al. Highly monodisperse polymer-capped ZnO nanoparticles: Preparation and optical properties. **Applied Physics Letters**, v. 76, n. 20, p. 2901–2903, 15 maio 2000.

HONG, R. Y. et al. Synthesis, surface modification and photocatalytic property of ZnO nanoparticles. **Powder Technology**, v. 189, n. 3, p. 426–432, 2009.

HOZER, L. **Semiconductor ceramics** : grain boundary effects. New York: Ellis Horwood; Warsaw : PWN-Polish Scientific Publishers, 1994.

INADA, M. et al. Related content Nonohmic Properties of Zinc Oxide Ceramics. **Japanese Journal of Applied Physics**, 1971.

ISHERWOOD, P. J. M. Copper zinc oxide: Investigation into a p-type mixed metal oxide system. **Vacuum**, v. 139, p. 173–177, 2017.

JAGADISH, C.; PEARTON, S. **Zinc oxide bulk, thin films and nanostructures**. Gainesville: Elsevier Science, 2006.

KANARI, N. et al. Thermal decomposition of zinc carbonate hydroxide. **Thermochimica Acta**, v. 410, n. 1–2, p. 93–100, fev. 2004.

KITTEL, C. **Introducao a física do estado sólido**. 5 ed. Rio de Janeiro: Guanabara dois, 1978.

LAKSHMI, B. B.; DORHOUT, P. K.; MARTIN, C. R. Sol-Gel Template Synthesis of Semiconductor Nanostructures. **Chem. Mater.**, v. 9, n. 8, p. 857–862, 1997.

LEE, H.-J. et al. Study of diluted magnetic semiconductor: Co-doped ZnO. **Applied Physics Letters**, v. 81, n. 21, p. 4020–4022, 2002.

LEE, J. D. **Química inorgânica não tão concisa**. 5 ed. São Paulo: Edgard Blücher Ltda., 1999.

LIPPERT, E. The Strengths of Chemical Bonds. **Angewandte Chemie**, v. 72, n. 16, p. 602–602, 1960.

LIU, C.; YUN, F.; MORKOC, H. Ferromagnetism of ZnO and GaN : A Review. **Journal of Materials Science: Materials in electronics**. v. 6, p. 555–597, 2005.

MAENSIRI, S. et al. 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, n. 2, p. 422–432, 2006.

MALISKA, A. M. Microscopia Eletrônica de Varredura. **Microscopia Eletrônica de Varredura e Microanálise**, p. 98, 2000.

MAROTTI, R. E. et al. Bandgap energy tuning of electrochemically grown ZnO thin films by thickness and electrodeposition potential. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 82, n. 1–2, p. 85–103, 2004.

MARTINS, M. A.; TRINDADE, T. Os nanomateriais e a descoberta de novos mundos na bancada do químico. **Química Nova**, v. 35, n. 7, p. 1434–1446, 2012.

MCCLUSKEY, M. D.; JOKELA, S. J. Defects in ZnO. **Journal of Applied Physics**, v. 106, n. 7, p. 0–13, 2009.

MEULENKAMP, E. A. Synthesis and Growth of ZnO Nanoparticles. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 102, n. 29, p. 5566–5572, 1998.

MUKHTAR, M.; MUNISA, L.; SALEH, R. Co-Precipitation synthesis and characterization of nanocrystalline zinc oxide particles doped with Cu<sup>2+</sup> ions. **Materials Sciences and Applications** v. 2012, n. August, p. 543–551, 2012.

MUTHUKUMARAN, S.; GOPALAKRISHNAN, R. Structural, FTIR and photoluminescence studies of Cu doped ZnO nanopowders by co-precipitation method. **Optical Materials**, v. 34, n. 11, p. 1946–1953, 2012.

NAKAMOTO, K. **Infrared and raman spectra of inorganic and coordination compounds, part A: Theory and Applications in Inorganic Chemistry**. 6<sup>a</sup> ed. Worcester: John Wiley & Sons, Inc., 2009.

NASCIMENTO, C. DA C. **Síntese, caracterização e aplicação em fotocatalise de nanocristais semicondutores de sulfeto de cádmio suportados em argila tiolada**. 2011. 140 f. Tese (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Departamento de Ciência e Engenharia de Materiais, UFS, São Cristovão, 2011.

NUSSENZVEIG, Herch Moysés. **Curso de física básica**. São Paulo: Edgard Blücher, v. 4, p. 437, 1998.

ÖZGÜR, Ü. et al. A comprehensive review of ZnO materials and devices, **Journal of applied physics**, v.98, p. 41-301, Feb, 2005.

PÉREZ, C. A. S. O modelo do elétron livre de Drude completa 100 anos. **Caderno Brasileiro de Ensino de Física**, v. 17, n. 3, p. 348–359, 2000.

PESIKA, N. S.; STEBE, K. J.; SEARSON, P. C. Relationship between Absorbance Spectra and Particle Size Distributions for Quantum-Sized Nanocrystals. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 107, n. 38, p. 10412–10415, 2003.

POOLE, C. P. J.; OWENS, F. J. **Introduction to nanotechnology**, New Jersey: Jonh Wiley & Sons, 2003.

RAHAMAN, M. N. **Ceramic processing and sintering**. 2. ed. New York: Taylor & Francis, c2003. 875 p. (Materials Engineering; v.10).

REDDY, A. J. et al. Structural, optical and EPR studies on ZnO:Cu nanopowders prepared via low temperature solution combustion synthesis. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 509, n. 17, p. 5349–5355, 2011.

REHMAN, S. et al. Strategies of making TiO<sub>2</sub> and ZnO visible light active. **Journal of Hazardous Materials**, v. 170, n. 2–3, p. 560–569, 2009.

ROMA, R.; MORCELLET, M.; SARRAF, L. Elaboration of cerium oxide from polyacrylate – metal complexes. **Materials Letters**, v. 59, p. 889–893, 2005.

SILVA, M. N. **Formação e crescimento de óxido de zinco e óxido de zinco dopado com cobre**. 2015. 147 f. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química, UNESP, Araraquara, 2015.

SIRIAM, S.; LALITHAMBIKA, K. C.; THAYUMANAVA, A. Experimental and theoretical investigations of photocatalytic activity of Cu doped ZnO nanoparticles. **Optik - International Journal for Light and Electron Optics**, v. 139, p. 299–308, 2017.

SMITH, A. M.; NIE, S. Semiconductor Nanocrystals: Structure, Properties, and Band Gap Engineering. **Accounts of Chemical Research**, v. 43, n. 2, p. 190–200, 16 fev. 2010.

SMITH, B. C. **Fundamentals of fourier transform infrared spectroscopy**. 2<sup>a</sup> ed. Boca Raton: CRC Press, 2011.

SOCRATES, G. **Infrared and Raman characteristic group frequencies**. New Jersey: John Wiley & Sons, 3 ed, p. 345, 2001.

SPANHEL, L. Colloidal ZnO nanostructures and functional coatings: A survey. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 39, n. 1 SPEC. ISS., p. 7–24, 2006.

SPANHEL, L.; ANDERSON, M. A. Semiconductor clusters in the sol-gel process: quantized aggregation, gelation, and crystal growth in concentrated zinc oxide colloids. **Journal of the American Chemical Society**, v. 113, n. 8, p. 2826–2833, abr. 1991.

TEH, C. M.; MOHAMED, A. R. Roles of titanium dioxide and ion-doped titanium dioxide on photocatalytic degradation of organic pollutants (phenolic compounds and dyes) in aqueous solutions: A review. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 509, n. 5, p. 1648–1660, fev. 2011.

TOBERGTE, D. R.; CURTIS, S. Semiconductor Clusters, Nanocrystals, and Quantum Dots. **Journal of Chemical Information and Modeling**, v. 53, n. 9, p. 1689–1699, 2013.

TOKUMOTO, M. S. et al. SAXS study of the kinetics of formation of ZnO colloidal suspensions. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 247, p. 176–182, 1999.

TOKUMOTO, M. S. et al. Preparation of ZnO Nanoparticles : Structural Study. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, p. 547–551, 2003.

VAN DIJKEN, A. et al. Identification of the transition responsible for the visible emission in ZnO using quantum size effects. **Journal of Luminescence**, v. 90, n. 3, p. 123–128, 2000.

WANG, Z. L. Zinc oxide nanostructures: growth, properties and applications. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 16, n. 25, p. R829–R858, 2004a.

WANG, Z. L. Nanostructures of zinc oxide. **Materials Today**, v. 7, n. 6, p. 26–33, jun. 2004b.

WANG, Z. L. ZnO nanowire and nanobelt platform for nanotechnology. **Materials Science and Engineering R: Reports**, v. 64, n. 3–4, p. 33–71, 2009.

ZHANG, L. et al. **Origin of Visible Photoluminescence of ZnO Quantum Dots: Defect-Dependent and Size-Dependent.** The Journal of Physical Chemistry n. 114, v. 21, May, 2010.

ZOCCAL, J. V. M. **Síntese e caracterização de nanopartículas de TiO<sub>2</sub>, pelo método de precursor polimérico.** 2010. 94 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de São Carlos, UFSCar, São Carlos, 2010.