



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ

CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS

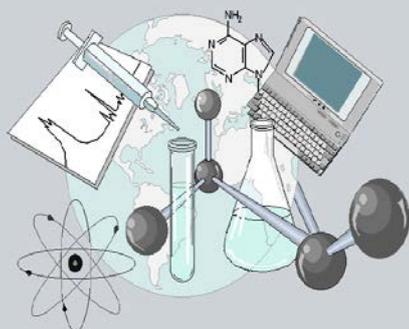
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**“Óxidos de Zinco – Cobalto
Nanoestruturados: Síntese e Caracterização”**

Dissertação apresentada por
Michele Karoline Lima ao Programa
de Pós-Graduação em Química do
Departamento de Química do Centro
de Ciências Exatas da Universidade
Estadual de Maringá como parte dos
requisitos para a obtenção do título de
Mestre em Química

CEE



**Centro de
Ciências Exatas**

MARINGÁ, FEVEREIRO/2012

**“Óxidos de Zinco – Cobalto Nanoestruturados:
Síntese e Caracterização”**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química do Departamento de Química do Centro de Ciências Exatas da Universidade Estadual de Maringá como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Química.

Acadêmica: Michele Karoline Lima

Orientador: Prof. Dr. Edgardo Alfonso Gómez Pineda

Maringá, Fevereiro/2012

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)
(Biblioteca Central - UEM, Maringá - PR., Brasil)

L732o Lima, Michele Karoline
Óxidos de zinco - cobalto nanoestruturados:
síntese e caracterização / Michele Karoline Lima. --
Maringá, 2012.
78 f. : il. color., figs., tabs., grafs.

Orientador: Prof. Dr. Edgardo Alfonso Gómez
Pineda.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de
Maringá, Centro de Ciências Exatas, Departamento de
Química, Programa de Pós-Graduação em Química, 2012.

1. Nanotecnologia. 2. Óxido de zinco
nanoestruturado. 3. Óxido de cobalto. I. Pineda,
Edgardo Alfonso Gómez, orient. II. Universidade
Estadual de Maringá. Centro de Ciências Exatas.
Departamento de Química. Programa de Pós-Graduação
em Química. III. Título.

CDD 22.ed. 620.5

MGC-000831



ATA DA DEFESA DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Ata da Comissão Julgadora da Dissertação de Mestrado a que se submeteu a Srta. **Michele Karoline Lima**, aluna regularmente matriculada no Curso de Mestrado do Programa de Pós-Graduação em Química do Departamento de Química do Centro de Ciências Exatas da Universidade Estadual de Maringá. Aos **dezessete** dias do mês de **fevereiro** do ano de **dois mil e doze**, com início às **nove horas** no bloco vinte e três sala três desta Universidade, reuniu-se a Comissão de Avaliação em epígrafe, composta pelos seguintes professores doutores: **Edgardo Alfonso Gomez Pineda - DQI/UEM; Mauro Luciano Baesso – DFI/UEM; Alberto Adriano Cavalheiro - UEMS**, sob a presidência do primeiro. Os trabalhos foram abertos pelo Prof. Dr. **Edgardo Alfonso Gomez Pineda**, que prestou esclarecimentos sobre o transcorrer da prova. A seguir o Senhor Presidente passou a palavra à candidata para que fizesse uma exposição de seu trabalho que versa sobre: **“Óxidos de zinco-cobalto nanoestruturados: Síntese e caracterização”**. Terminada a exposição a candidata foi argüida pelos Membros da Comissão Julgadora. Após as argüições, foi determinado um intervalo de tempo para que os Membros da Comissão Julgadora procedessem ao julgamento. O resultado foi o seguinte: Prof. Dr. **Edgardo Alfonso Gomez Pineda - aprovada; Prof. Dr. Mauro Luciano Baesso - aprovada; Prof. Dr. Alberto Adriano Cavalheiro - aprovada**; a seguir, com a presença do público e da candidata o Senhor Presidente anunciou que a Srta. **Michele Karoline Lima**, candidata ao Título de **"Mestre em Química"** na Área de Concentração: Química, foi considerada **aprovada** e a obtenção do título fica condicionada a entrega da versão definitiva de sua dissertação ao Programa, conforme art. 41 do regulamento interno. Nada mais havendo a tratar, o Senhor Presidente cumprimentou a candidata e encerrou

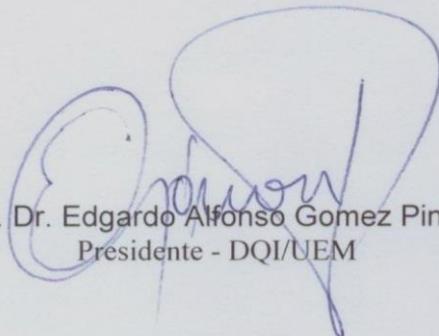


Universidade Estadual de Maringá

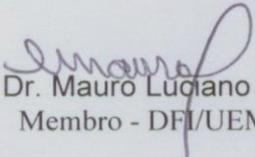
Centro de Ciências Exatas
Departamento de Química
Programa de Pós-Graduação em Química

.../

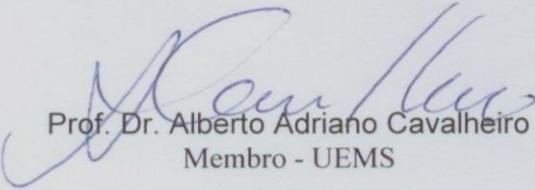
os trabalhos e para constar, foi lavrada a presente Ata, que assino juntamente com os demais
Membros da Comissão, após lida e achada conforme. Maringá, 17 de fevereiro de 2012.



Prof. Dr. Edgardo Alfonso Gomez Pineda
Presidente - DQI/UEM



Prof. Dr. Mauro Luciano Baesso
Membro - DFI/UEM



Prof. Dr. Alberto Adriano Cavalheiro
Membro - UEMS

Dedico este trabalho...

À Deus, Autor e Criador de tudo. Em quem esperei e espero, e a quem canto as maravilhas realizadas em minha vida.

Aos meus pais, Odaul e Fátima, a quem amo incondicionalmente, pelo exemplo de vida, de honestidade, pelas orações, pelas noites mal dormidas preocupando-se com meu bem estar e felicidade...

Aos meus irmãos, Sandro e Sandra, exemplos de caráter e dedicação, pela ajuda, incentivo e orientação nas horas mais complicadas dessa etapa de minha vida.

Aos meus cunhados que muito me apoiaram em todas as decisões tomadas.

Aos meus sobrinhos, por toda a felicidade e orgulho que me permitem ter.

Ao meu namorado, Ernandes, companheiro amado, pelos incontáveis momentos que me encorajou e me fez acreditar neste momento... Mesmo quando tudo parecia ser interminável e inalcançável.

Essa alegria só pôde ser completa ao lado de cada um de vocês.

Que o Papai do Céu os abençoe sempre...

Obrigado por me permitirem ser o que sou, a partir do que são!

Agradecimentos

À Deus pela saúde, capacidade e força necessárias para o alcance de mais esse objetivo.

À CAPES, pelo apoio financeiro.

Aos meus orientadores e amigos, Prof. Dr. Edgardo Alfonso Gómez Pineda e Profa. Dra. Ana Adelina W. Hechenleitner, pelos ensinamentos, atenção, paciência, pelo exemplo e pela confiança.

À Profa. Dra. Daniela Martins Fernandes de Oliveira, pela amizade e “co-orientação”.

Ao Prof. Dr. Mauro Luciano Baesso, ao Prof. Dr. Antonio Medina Neto, e ao colega Gutierrez R. de Moraes, pelas medidas de Espectroscopia Fotoacústica no UV-vis e Espectroscopia de Espalhamento Raman. Além da atenção nas intermináveis conversas e discussão de resultados.

À colega Taiana Bonadio, pela ajuda com as análises de Difração de Raios-X dos óxidos.

Aos colegas Marcos Roberto Maurício e Thelma S. Pacheco pelas análises de microscopia.

Aos técnicos Frimmel, Ana e Ivânia pela amizade e colaboração com as análises térmicas, de FTIR e RMN, respectivamente.

Ao Prof. Dr. Sandro Márcio Lima, da Universidade Estadual do Mato Grosso do Sul, Câmpus de Dourados, por muito ter contribuído na realização deste trabalho. Mais que um “orientador”, um irmão, um espelho...

À COMCAP (Complexo de Centrais de Apoio à Pesquisa) da UEM pelos equipamentos disponibilizados.

Aos colaboradores, Prof. Dr. Vagner Roberto de Souza e Prof. Dr. Wilker Caetano, pelas sugestões dadas.

Aos professores do Departamento de Química e Pós-Graduação em Química, pelo uso de equipamentos, nas preparações de amostras, pelo apoio e pela colaboração.

Aos secretários do Programa de Pós-Graduação em Química, Claudemir e Cristina, pela atenção sempre demonstrada.

Às amigas de laboratório, Marcela, Mariani, Bruna e Érica por todo apoio, amizade, incentivo e colaboração na realização deste trabalho.

Aos demais amigos, companheiros de jornada, e às Famílias Pastoral da Juventude e Pastoral dos Surdos de Colorado – PR, pelas orações, pelo carinho, pela amizade.

À minha “mal-drasta”, Maria Helena, por todo apoio dado.

À toda minha família, por terem vivido e vibrado comigo, a cada passo dado nessa caminhada.

Ao meu namorado Ernandes, pelo amor incondicional que me reconforta e me dá forças para superar obstáculos.

Enfim, a todos que, de alguma forma, contribuíram para a realização e conclusão deste trabalho.

Muito Obrigado!

Michele Karoline Lima

*“...Espera em Deus, confia em Deus, que tudo
vai dar certo.
Seja feliz, siga a cantar as maravilhas que
Ele fez em sua vida...”*

*(Adriana Arydes,
Cantora e compositora Católica)*

RESUMO

Neste trabalho foram sintetizados óxido de zinco, óxido de cobalto, bem como óxidos de zinco/cobalto em diversas proporções dos metais, a partir de um método sol-gel modificado, com o objetivo de estudar as mudanças na morfologia, estrutura e propriedades desses materiais. As amostras foram analisadas por FTIR, DRX, MET e espectroscopia de absorção fotoacústica na região do UV-Vis. O tamanho médio dos cristalitos obtidos foi de aproximadamente 25-34 nm estimado por Scherrer, não apresentando variação significativa com mudanças na composição de zinco/cobalto nas amostras contendo até 20 mol% de cobalto. Os espectros de FTIR e os difratogramas de raios-X permitiram detectar alterações estruturais que ocorrem nas amostras em função da adição de diferentes teores de cobalto no óxido de zinco. Foi possível observar que o método permitiu a dopagem da estrutura wurtzita de ZnO com íons cobalto em até, aproximadamente, 30 mol% de cobalto. Os espectros de absorção fotoacústica na região do UV-Vis permitiram calcular as energias de banda “gap” das amostras. Os resultados mostraram uma diminuição nas energias de banda “gap” desde 2,99 eV (ZnO) para 1,68 eV (amostra contendo 30 mol% de cobalto). Este fato foi atribuído às imperfeições e defeitos causados pela adição de átomos dopantes, comprovados por espectroscopia de espalhamento Raman.

Palavras-chave: nanotecnologia, óxido de zinco, óxido de cobalto, dopagem, método sol-gel modificado.

ABSTRACT

In this work, zinc oxide, cobalt oxide and zinc/cobalt oxides were synthesized by a modified sol-gel method, in order to study the morphology, structure and other properties of these materials. The samples were analyzed by FTIR, XRD, TEM, Raman scattering spectroscopy and UV-vis photoacoustic spectroscopy. The mean crystallite size was 25-34 nm, estimated by the Scherrer's equation. The FTIR spectra and XRD patterns allowed to detect structural changes occurring in the samples due to the addition of different amounts of cobalt in zinc oxide. It was observed that the method allowed the doping of ZnO wurtzite structure with until approximately 30 mol% of cobalt. The UV-Vis photoacoustic spectra showed a decrease in the band gap energy from 2.99 eV (ZnO) to 1.68 eV (sample containing 30 mol% cobalt). It was attributed to imperfections and defects caused by the addition of dopant atoms, as evidenced by Raman scattering spectroscopy.

Keywords: nanotechnology, zinc oxide, cobalt oxide, doping, modified sol-gel method.

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Estrutura wurtzita do óxido de zinco (ZnO).	15
Figura 2. Estrutura espinélio do óxido de cobalto (Co ₃ O ₄).	15
Figura 3. (a) Cálice de Licurgo e (b) Vitrais medievais.	17
Figura 4. (a) Richard Feynman, prêmio Nobel de Física em 1965 é considerado o criador das idéias em nanotecnologia; (b) Parte do discurso proferido por Feynman em escala nanométrica.	18
Figura 5. Marcos históricos da nanotecnologia.	19
Figura 6. Estrutura de bandas de um material isolante, condutor e semicondutor (intrínseco).	21
Figura 7. Esquema de dopagem de uma estrutura cristalina (os átomos em verde são os denominados átomos dopantes).	22
Figura 8. Estrutura de bandas para semicondutores extrínsecos do tipo <i>n</i> e do tipo <i>p</i>	23
Figura 9. Semicondutores (a) magnéticos, (b) magnéticos diluídos e (c) não-magnéticos. Os átomos representados com uma seta são os que apresentam magnetismo.	24
Figura 10. Estrutura geral de uma micela normal (a) e reversa (b).	26
Figura 11. Estruturas cristalinas dos cristais de ZnO: (a) sal de rocha, (b) blenda de zinco e (c) wurtzita.	30
Figura 12. Diagrama básico de um espectrofotômetro de infravermelho.	35
Figura 13. Célula fotoacústica fechada vista lateralmente.	37
Figura 14. Representação esquemática do arranjo experimental da PAS.	37
Figura 15. Gráfico representativo de $(h\nu\alpha)^2$ versus $(h\nu)$ para determinação da energia de banda “gap”.	38
Figura 16. Estrutura cristalina do NaCl.	39
Figura 17. Esquema do processo de difração de raios-X em cristais.	40
Figura 18. Imagens obtidas por MET, de diferentes morfologias de ZnO: (a) [153]; (b) e (c) [154].	42
Figura 19. Imagem das amostras sintetizadas dispostas de acordo com a concentração de Co (mol%).	45
Figura 20. Espectros FTIR das amostras sintetizadas com concentrações de 0 a 100 mol% de cobalto.	47
Figura 21. DRX dos óxidos sintetizados com concentrações de 0 a 100 mol% de cobalto.	48

Figura 22. Imagens de MET obtidas das amostras de Z100 (a), C10Z90 (b), C20Z80 (c) e C30Z70 (d).	50
Figura 23. Espectro fotoacústico para as amostras de óxido de zinco e zinco-cobalto (10, 20 e 30 mol% de cobalto).....	52
Figura 24. Espectros FTIR das amostras obtidas de ZnO com baixas dopagens de Co.....	53
Figura 25. DRX das amostras obtidas de ZnO com baixas dopagens de Co.	53
Figura 26. Espectro fotoacústico das amostras contendo 1, 3, 5, 7 e 9 mol% de cobalto.	54
Figura 27. Curvas de $(h\nu\alpha)^2$ versus $(h\nu)$ para as amostras Z100 (óxido de zinco) e C100 (óxido de cobalto).	55
Figura 28. Variação da energia de banda “gap” (E_g) com aumento da concentração de cobalto (mol%).	56
Figura 29. Energia das transições oxigênio → cobalto em função da concentração de cobalto na amostra.....	57
Figura 30. Espectros Raman das amostras contendo 20, 40, 50, 60, 70, 80, 90 e 100 mol% de cobalto, obtidos com laser de 785 nm.	57
Figura 31. Análise da amostra de C30Z70 por espectroscopia Raman: (a) Imagem da amostra C30Z70 obtida pelo microscópio do espectrômetro SENTERRA. (b) Imagem obtida por meio do mapeamento da amostra indicando regiões de diferentes espectros (apresentados em (c)). A cor do mapeamento indica o respectivo espectro Raman.....	59
Figura 32. Espectros Raman das amostras de óxido de zinco dopadas com até 10 mol% de cobalto.	59

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1. Visão geral das propriedades (tamanho de cristalito, energia de banda “gap”, morfologia da partícula), a partir da dopagem de óxido de zinco com cobalto por diversos métodos de síntese, reportados na literatura.	34
Tabela 2. Valor de diâmetro médio de cristalito (d_{101}) para os óxidos de zinco puro e com concentração de cobalto de 10, 20 e 30 mol%.	49
Tabela 3. Valor de diâmetro médio de cristalito (d_{311}) para os óxidos contendo 80/20, 90/10 e 100/0 mol% (Co/Zn).....	49
Tabela 4. Valor de diâmetro médio de cristalito (d_{101}) para os óxidos de zinco puro e com concentração de cobalto de 1, 3, 5, 7 e 9 mol%.	54

LISTA DE ABREVIATURAS

DMS	Do inglês: <i>diluted magnetic semiconductors</i> (semicondutores magnéticos diluídos)
PVA	Poli(álcool vinílico)
TiO ₂	Óxido de titânio
SnO ₂	Óxido de estanho
LaB ₆	Hexa-borato de lantânio
FTIR	Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho por transformada de Fourier
DRX	Difratometria de Raios-X
MET	Microscopia Eletrônica de Transmissão
UV-Vis	Ultravioleta-visível
Z100 ou ZnO	óxido de zinco
C100 ou Co ₃ O ₄	óxido de cobalto
C1Z99	óxido de zinco dopado com 1 mol% de cobalto
C3Z97	óxido de zinco dopado com 3 mol% de cobalto
C5Z95	óxido de zinco dopado com 5 mol% de cobalto
C7Z93	óxido de zinco dopado com 7 mol% de cobalto
C9Z91	óxido de zinco dopado com 9 mol% de cobalto
C10Z90	óxido de zinco dopado com 10 mol% de cobalto
C20Z80	óxido de zinco dopado com 20 mol% de cobalto
C30Z70	óxido misto de cobalto (30 mol%) e zinco (70 mol%)
C40Z60	óxido misto de cobalto (40 mol%) e zinco (60 mol%)
C50Z50	óxido misto de cobalto (50 mol%) e zinco (50 mol%)
C60Z40	óxido misto de cobalto (60 mol%) e zinco (40 mol%)
C70Z30	óxido misto de cobalto (70 mol%) e zinco (30 mol%)
C80Z20	óxido misto de cobalto (80 mol%) e zinco (20 mol%)
C90Z10	óxido misto de cobalto (90 mol%) e zinco (10 mol%)
E _g ou E _{gap}	Energia de banda “gap”

ÍNDICE

1. INTRODUÇÃO.....	14
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	17
2.1. Nanotecnologia.....	17
2.2. Semicondutores.....	20
2.2.1. Semicondutores Magnéticos Diluídos (DMS's).....	23
2.3. Métodos de síntese de óxidos e DMS's nanoestruturados.....	24
2.3.1. Mecanossíntese.....	25
2.3.2. Microemulsão.....	25
2.3.3. Método Sonoquímico.....	26
2.3.4. Método dos Precursores Poliméricos (Pechini).....	26
2.3.5. Síntese Hidrotérmica.....	27
2.3.6. Método da Co-precipitação.....	27
2.3.7. Método de Combustão.....	28
2.3.8. Método Sol-Gel.....	28
2.4. Óxidos Nanoestruturados.....	29
2.4.1. Óxido de Zinco.....	29
2.4.2. Óxido de Cobalto.....	31
2.4.3. Óxidos de zinco - cobalto.....	32
2.5. Medidas Técnicas Instrumentais.....	34
2.5.1. Espectroscopia de Absorção na região do Infravermelho (FTIR).....	34
2.5.2. Espectroscopia de Espalhamento Raman.....	36
2.5.3. Espectroscopia de Absorção Fotoacústica na Região do UV-vis.....	36
2.5.3.1. Energia de banda “gap” (E_{gap}).....	37
2.5.4. Difração de Raios-X (DRX) e Determinação de Estruturas Cristalinas.....	39
2.5.5. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).....	41

3. OBJETIVOS.....	43
4. PARTE EXPERIMENTAL.....	44
4.1. Materiais e Reagentes	44
4.2. Equipamentos.....	44
4.3. Procedimento	44
4.3.1. Síntese dos óxidos nanoestruturados.....	44
4.3.2. Caracterização dos óxidos nanoestruturados.....	45
4.3.2.1. Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho (FTIR).....	45
4.3.2.2. Difração de Raios-X (DRX).....	45
4.3.2.3. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).....	46
4.3.2.4. Espectroscopia Fotoacústica na região do Ultravioleta-Visível (UV-Vis).....	46
4.3.2.5. Espectroscopia de Espalhamento Raman	46
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	47
6. CONCLUSÕES	61
7. REFERÊNCIAS	62

1. INTRODUÇÃO

A nanotecnologia consiste, de modo geral, na habilidade de manipulação átomo por átomo na escala nanométrica, que compreende a faixa de 0,1 a 100 nm, para criar estruturas maiores, fundamentalmente com nova organização estrutural [1], normalmente, para fins comerciais [2]. É, sem dúvida, uma área de pesquisa e desenvolvimento muito ampla e interdisciplinar, uma vez que abrange diversos tipos de materiais (polímeros, cerâmicas, metais, etc.) e diferentes áreas (biologia, química, medicina, engenharia, por exemplo). Os nanomateriais, em especial, pelo fato de apresentarem características diferenciadas devido à sua organização em dimensão atômica, têm atraído a atenção de inúmeros grupos de pesquisa de forma que diversos métodos têm sido desenvolvidos para a síntese desses materiais nanoparticulados, possibilitando controle de parâmetros como cristalinidade, morfologia e tamanho da partícula [2].

Desde o advento do circuito integrado, que revolucionou a eletrônica e a informática, os semicondutores têm sido bastante estudados, devido às suas propriedades elétricas serem intermediárias à dos condutores elétricos e dos isolantes, e a presença de baixas concentrações de impurezas alterarem significativamente as propriedades elétricas e ópticas desses materiais [3]. Os semicondutores magnéticos diluídos (DMS) são exemplos de materiais de interesse nas pesquisas pela potencial aplicação em materiais e dispositivos spintrônicos [4]. São formados pela substituição parcial de cátions (não magnéticos) em semicondutores por íons de metais de transição (magnéticos), que são ricos em estados eletrônicos [5, 6].

Os óxidos metálicos de amplo banda “gap”, como o ZnO e TiO₂, por exemplo, são os melhores candidatos para a síntese e obtenção de materiais semicondutores em escala industrial [7]. O ZnO é um importante semicondutor do tipo *n*, sua estrutura é do tipo wurtzita (Figura 1) com energia de banda “gap” de 3,37 eV à temperatura ambiente e energia de excitação de 60 meV [8, 9]. Recentemente as nanopartículas de óxido de zinco têm recebido muita atenção devido à ampla aplicação tecnológica como varistor e sensor de gás, emissor de campo, células solares e lasers UV, sensores químicos e biológicos e fotocatalisador [10-17]. Estudos recentes têm mostrado que o ZnO pode servir como uma rede “hospedeira” para íons de metais de transição permitindo a criação de novos materiais magnéticos semicondutores [18]. Tem sido também considerado um excelente material optoeletrônico de diversificada aplicação industrial. A dopagem de sua estrutura com determinados elementos apresenta-se

como alternativa interessante na agregação e ajuste de propriedades elétricas, ópticas e magnéticas [8, 19]. O cobalto, geralmente, é um dos dopantes mais usados. Quantidades apropriadas desse íon podem agregar propriedades ópticas e magnéticas devido aos orbitais eletrônicos não preenchidos, além de apresentar pouca influência na estrutura de rede do ZnO [20].

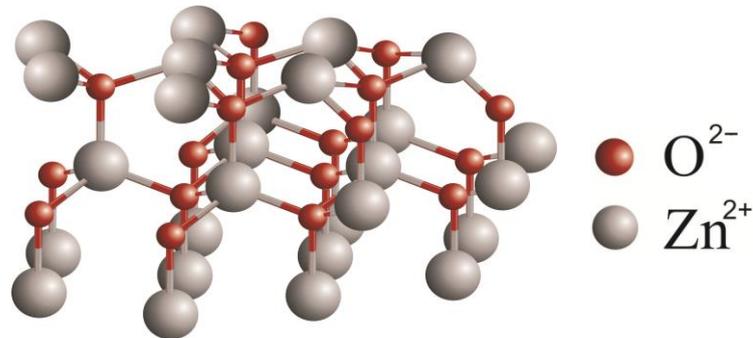


Figura 1. Estrutura wurtzita do óxido de zinco (ZnO).

O óxido de cobalto (II, III), por sua vez, é um importante semicondutor do tipo *p* com uma estrutura espinélio normal (Figura 2) e energias de bandas gap diretas de 1,48-2,19 eV [9, 21]. Nos últimos anos tem recebido considerável atenção como um material de potencial promissor para aplicação como eletrodo em baterias de lítio, além de ter sido aplicado como sensor de estado sólido, pigmentos cerâmicos, catálise, dispositivos eletrocromáticos e de armazenamento de energia [22-25].

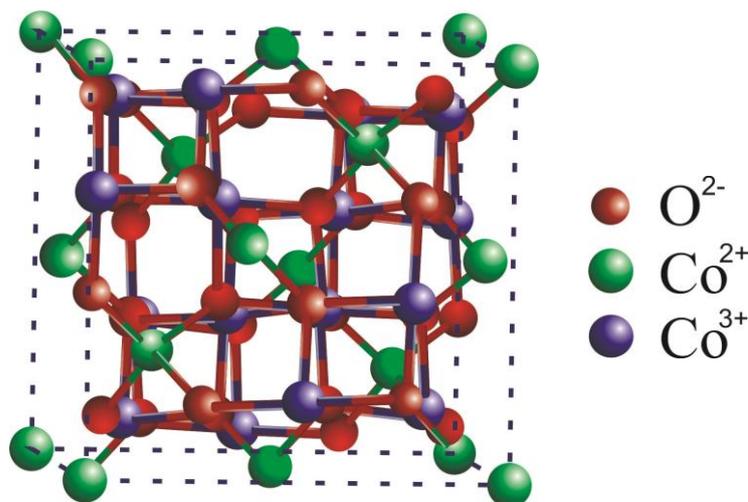


Figura 2. Estrutura espinélio do óxido de cobalto (Co₃O₄).

De acordo com a literatura [9], quando semicondutores do tipo p e n são integrados, uma junção $p-n$ é formada, e o diodo Co_3O_4 (tipo p)/ $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ (tipo n) pode ser potencialmente aplicado em dispositivos optoeletrônicos como LED's (*light-emitting diodes*) e diodo laser.

Assim, neste trabalho foram estudadas as propriedades dos óxidos de zinco e de cobalto, e óxidos dopados e mistos de zinco/cobalto, sintetizados por um método sol-gel modificado, cuja principal vantagem é o uso de água como solvente. As amostras foram caracterizadas por espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), espectroscopia de espalhamento Raman, espectroscopia fotoacústica na região do UV-Vis, difratometria de raios-X (DRX) e microscopia eletrônica de transmissão (MET).

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Nanotecnologia

O termo nanotecnologia vem sendo empregado à ciência onde as dimensões e as propriedades são tratadas na ordem de um bilionésimo de metro (10^{-9} m). O prefixo “*nano*” vem do grego e significa “*anão*”, e a escala tratada em nanotecnologia varia de 0,1 e 100 nm. É uma área de pesquisa muito ampla e interdisciplinar, onde diversos tipos de materiais são estruturados em escala nanométrica a fim de obtê-los com características diferentes daquelas observadas em materiais macroscópicos. Essas alterações de propriedades se devem a dois mecanismos: ao efeito do confinamento quântico e ao efeito superficial devido ao aumento da razão área/volume. Dessa forma, a nanotecnologia busca controlar o tamanho e a forma da partícula em escala nanométrica a fim de obter um melhor aproveitamento dessas novas propriedades.

A descoberta dessas propriedades e/ ou comportamentos dos nanomateriais causou uma revolução na ciência e tecnologia, embora o uso de materiais nanoestruturados seja bastante antigo. Artefatos, como o Cálice de Licurgo (século IV a. C.) e vitrais medievais (500 a 1500 d. C.), apresentavam coloração decorrente do uso de nanopartículas de ouro (coloração vermelha) e prata (coloração amarela), como pode ser verificado na Figura 3. O primeiro, por apresentar em sua composição nanopartículas de ouro e prata, concomitantemente, apresenta-se esverdeado quando visualizado por reflexão, e avermelhado quando por transmissão [26]. Além desses materiais, outros se destacaram pelo uso de nanopartículas.



(a)

(b)

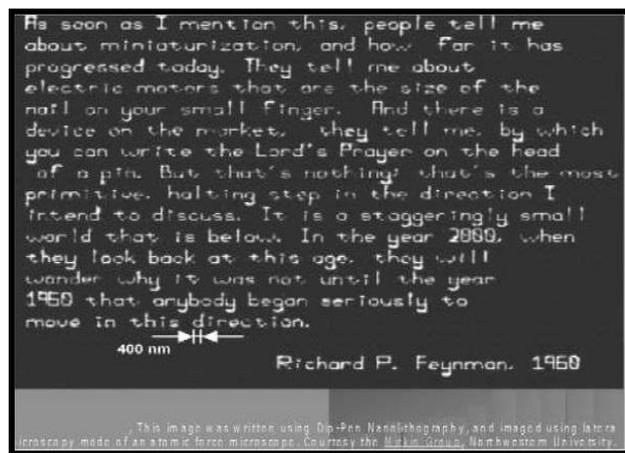
Figura 3. (a) Cálice de Licurgo e (b) Vitrais medievais.

Muitos consideram Richard Feynman (Figura 4 (a)) como o “pai da nanotecnologia” por ter sugerido a possível manipulação de átomos individuais, em uma palestra, em 1959. Nessa palestra, intitulada *Há muito espaço lá embaixo*, discutiu as possibilidades, vantagens e mudanças com a obtenção de materiais em nanoescala, desafiando a comunidade científica a diminuir em 25 mil vezes a página de um livro [27]. Anos mais tarde, em 1999, com a criação do microscópio de força atômica, Chad A. Mirkin criou a técnica de nanolitografia *dip-pen*, tornando possível o sonho de Feynman. O histórico discurso desse cientista americano, não podia ter sido registrado de maneira mais apropriada: foi escrito sobre uma placa de ouro pela técnica da nanolitografia, que utiliza uma “caneta” de dimensões microscópicas, na qual a “tinta” são moléculas de organotióis manipuladas uma a uma (Figura 4 (b)). Todo o texto possui 400 nm de largura.

Porém, o termo usado para denominar essa ciência em nanoescala, surgiu apenas em 1974, com Norio Taniguchi, que fez a distinção entre engenharia em escala micrométrica e o novo campo da engenharia que estava começando a emergir [28]. Posteriormente, com o desenvolvimento dos microscópios de varredura por sonda foi possível a manipulação átomo por átomo, e o crescimento acelerado de novas classes de dispositivos nano. A Figura 5 apresenta alguns marcos históricos da nanotecnologia.



(a)



(b)

Figura 4. (a) Richard Feynman, prêmio Nobel de Física em 1965 é considerado o criador das idéias em nanotecnologia; (b) Parte do discurso proferido por Feynman em escala nanométrica.

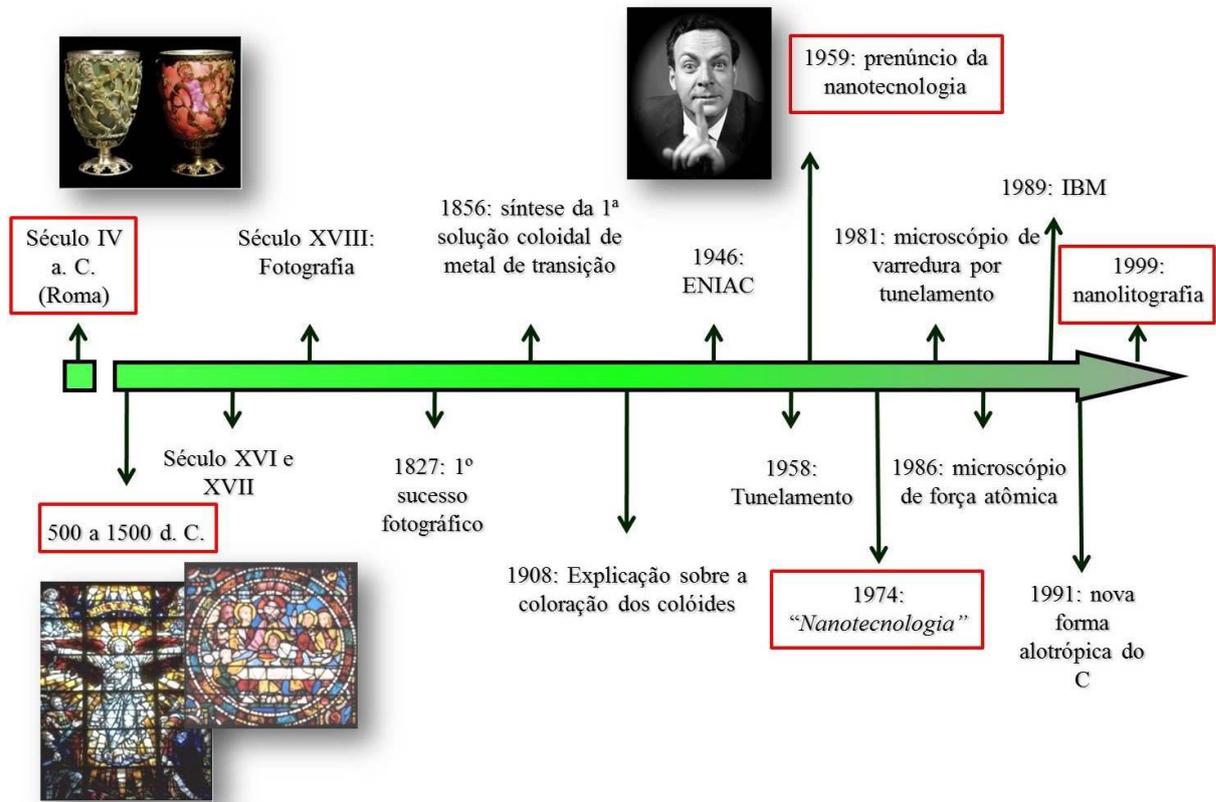


Figura 5. Marcos históricos da nanotecnologia.

A nanotecnologia, assim, está associada a materiais e sistemas cujas estruturas e componentes exibem propriedades e fenômenos físicos, químicos e/ou biológicos significativamente novos e modificados devido à sua escala nanométrica. Seu objetivo é explorar e manipular estas propriedades por meio do controle de estruturas e dispositivos em nível atômico.

Embora o uso de materiais nanométricos seja bastante antigo, ainda há muito a ser compreendido sobre o comportamento dos materiais nanoestruturados. Alguns analistas argumentam a suscetibilidade de um impacto no setor industrial e implicações na saúde humana e meio ambiente [29]. Ou seja, apesar das inúmeras aplicações comerciais e dos grandes benefícios que a nanotecnologia pode proporcionar, pouco se sabe sobre os potenciais danos dessas novas tecnologias ao meio ambiente e aos seres vivos [30]. Não se sabe, por exemplo, como as nanopartículas são absorvidas pelas células, como são distribuídas na circulação ou como afetam a saúde do organismo. Por outro lado, a promessa da nanociência para a medicina baseia-se em vários grandes desafios [31].

Enfim, há controvérsias geradas a partir do possível efeito tóxico de nanopartículas na saúde. Enquanto produtos baseados em nanotecnologia já estão em uso, são necessárias mais

pesquisas sobre os potenciais riscos que esta nova tecnologia pode causar para a saúde humana [32, 33].

2.2. Semicondutores

Dentre os materiais nanoestruturados, os semicondutores têm atraído bastante a atenção de diversos grupos de pesquisa em todo o mundo, por apresentarem propriedades elétricas únicas e serem sensíveis a pequenas concentrações de impurezas, alterando significativamente, as propriedades elétricas e ópticas desses materiais.

De modo geral, os semicondutores podem ser classificados como intrínsecos e extrínsecos. Os semicondutores intrínsecos são aqueles encontrados em estado natural e apresentam comportamento elétrico baseado na estrutura eletrônica do metal puro. Por exemplo, os semicondutores III-V que são formados por dois elementos: um trivalente e outro pentavalente. Nos semicondutores extrínsecos, as características elétricas são ditadas pelos átomos de impurezas, que são adicionadas com o objetivo de melhorar a capacidade semicondutora do cristal puro.

Um material no estado sólido é constituído por um conjunto de átomos que ocupam uma posição espacial fixa, a fim de formar uma estrutura cristalina ordenada. Estando distantes uns dos outros, os níveis de energia dos átomos e suas configurações mantêm-se inalteradas. No entanto, à medida que são aproximados, os elétrons de um átomo sentem a ação dos elétrons e núcleos de átomos adjacentes, sendo perturbados por eles. Dessa forma, o espaçamento entre os níveis de energia dos átomos combinados é diminuído, compondo o que é conhecido por banda de energia eletrônica, onde os orbitais moleculares ligantes compõem a denominada **banda de valência** (contém os elétrons de mais alta energia) e, os antiligantes, a **banda de condução** (virtualmente desocupada por elétrons). À região entre as bandas de valência e de condução, dá-se o nome de banda proibida, onde a probabilidade de se encontrar um elétron é muito pequena. É esse espaçamento entre bandas que caracteriza um material como sendo isolante, condutor ou semicondutor. A Figura 6 ilustra a estrutura de bandas para cada um desses materiais.

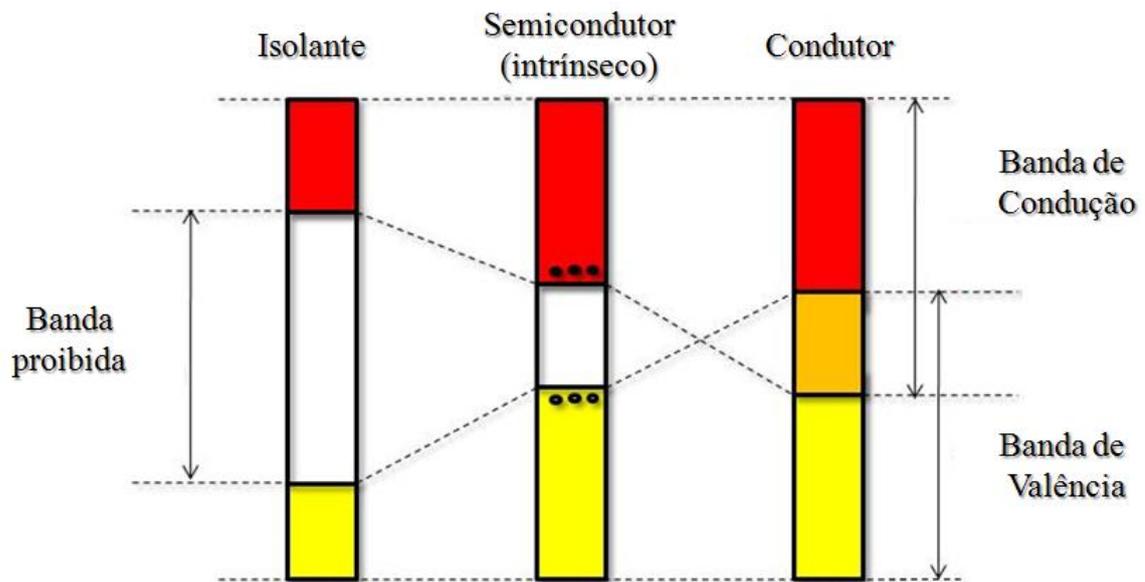


Figura 6. Estrutura de bandas de um material isolante, condutor e semicondutor (intrínseco).

Os elétrons da banda de valência, ao receberem um acréscimo de energia, são ejetados para a banda de condução e, sob a ação de um campo elétrico geram corrente elétrica. Num material isolante, a banda proibida é bastante alargada, de forma que a promoção de um elétron à banda de condução é bastante dificultada. Nos materiais condutores, há a sobreposição das bandas de valência e de condução, de forma que há a “livre circulação de elétrons” pelo material, conduzindo corrente elétrica. E, nos semicondutores, o espaçamento (*gap*, em inglês) entre as bandas é reduzido, de forma a permitir a excitação de um elétron à banda de condução. A energia necessária para excitar um elétron da banda de valência à banda de condução é então denominada **energia de banda “gap”** (E_{gap} ou E_g). Assim, os semicondutores apresentam características intermediárias aos materiais condutores e isolantes.

Nos materiais semicondutores, a excitação de um elétron à banda de condução, deixa um estado eletrônico vazio na banda de valência. Os elétrons remanescentes, sob a influência de um campo elétrico, movem-se preenchendo a ligação incompleta.

Os semicondutores comerciais geralmente são extrínsecos, por exemplo o silício (Si). As impurezas, responsáveis pelo comportamento elétrico do material, podem introduzir um excesso de elétrons ou de vacâncias na região proibida de materiais de alta pureza. Esse processo de introdução de impurezas que podem ser do tipo *p* ou *n*, sem alteração na estrutura cristalina do material de partida é denominado **dopagem**. Um exemplo de dopagem substitutiva está esquematizado na Figura 7.

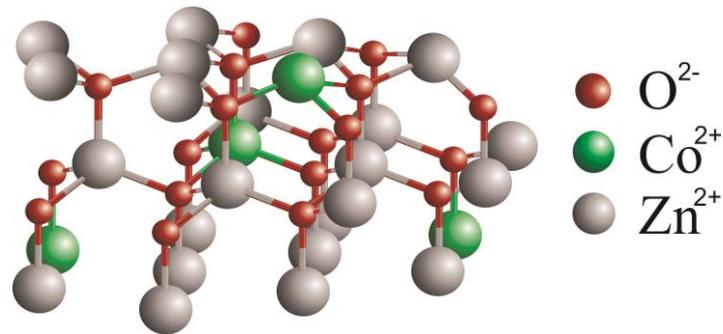


Figura 7. Esquema de dopagem de uma estrutura cristalina (os átomos em verde são os denominados átomos dopantes).

Um material *semicondutor extrínseco do tipo-n* caracteriza-se por apresentar elétrons como os principais portadores de carga. Nesse tipo de material, o *nível de Fermi* (energia que corresponde ao estado preenchido de mais alta energia a 0 K) é deslocado para cima no espaçamento entre bandas até dentro da vizinhança do estado doador; a sua posição exata é uma função tanto da temperatura como da concentração de doadores. A esse tipo de impureza dá-se o nome de *doadora*, pois o elemento usado na dopagem apresenta um excesso de elétrons livres o suficiente para permitir a condução de corrente.

Ainda existem os *semicondutores extrínsecos do tipo-p*, apresentam a adição de impurezas substitucionais trivalentes (alumínio, boro e gálio, por exemplo) que faz com que uma das ligações covalentes ao redor de cada um desses átomos fique deficiente em um elétron. Essa deficiência pode ser considerada como uma “lacuna” ou “vacância”, que está fracamente ligado ao átomo de impureza. Cada átomo de impureza introduz um nível de energia dentro da banda proibida, próximo à banda de valência. Esse tipo de impureza é denominada *aceitadora*, porque pode aceitar um elétron da banda de valência, diminuindo assim, a energia necessária à essa transição e condução de corrente. Na Figura 8 estão apresentadas as estruturas de bandas para os semicondutores extrínsecos *n* e *p*.

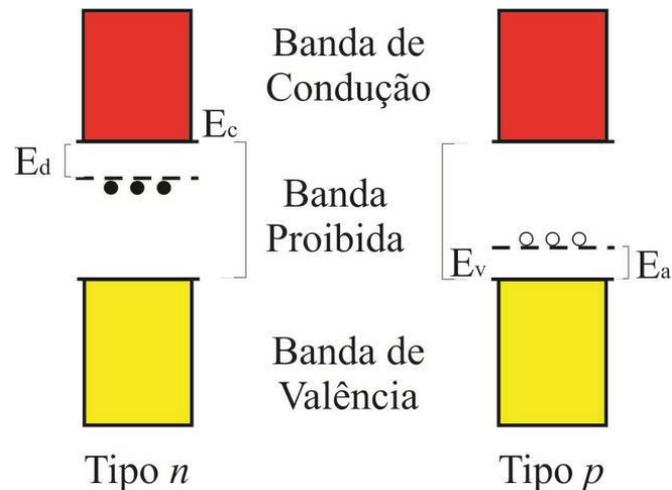


Figura 8. Estrutura de bandas para semicondutores extrínsecos do tipo n e do tipo p .

2.2.1. Semicondutores Magnéticos Diluídos (DMS's)

Atualmente os dispositivos eletrônicos tendem a diminuir cada vez mais as suas dimensões e adquirir também velocidades de processamento mais elevadas. Nesse contexto, há um grande interesse em spintrônica com semicondutores pela possibilidade de unir as características destes materiais com as dos materiais magnéticos, originando os chamados semicondutores magnéticos diluídos [6].

Os DMS's são exemplos de semicondutores extrínsecos, caracterizados pela substituição parcial de cátions de um semicondutor não magnético por íons de um metal de transição (geralmente com a camada $3d$ incompleta). A característica mais relevante desses compostos é a presença de uma interação de troca entre o subsistema eletrônico e os momentos magnéticos dos íons que dopam os DMS's. Com essa interação de troca é possível o controle de propriedades eletrônicas e ópticas do material por meio de campos magnéticos externos, em regime dificilmente alcançados em outros materiais [34]. Devido à sua similaridade com os semicondutores já existentes, é possível a sua aplicação na tecnologia atual de semicondutores como diodos emissores de luz [35].

Propriedades ferromagnéticas (apresentam um momento magnético permanente na ausência de um campo externo) e semicondutoras coexistem em semicondutores magnéticos e tem sido estudados extensivamente desde os anos 1960 [36]. A diferença entre esses semicondutores magnéticos, os não-magnéticos e os magnéticos diluídos pode ser observado na Figura 9.

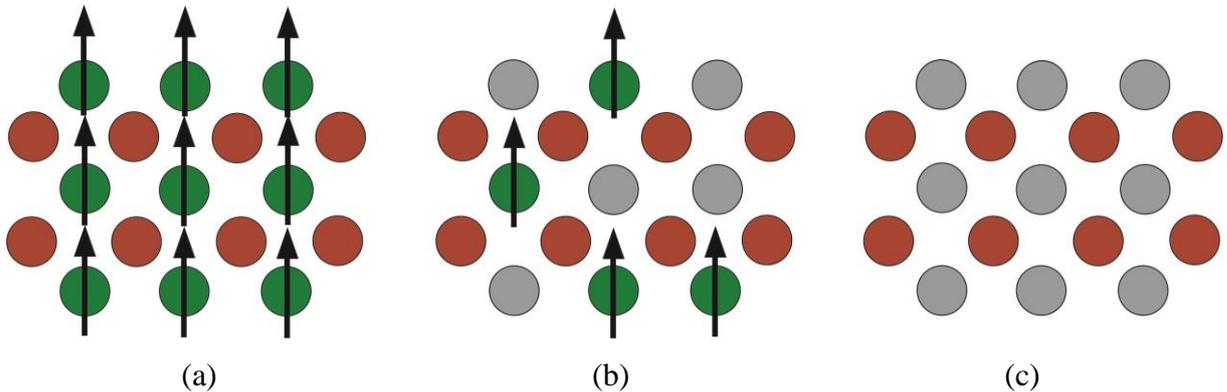


Figura 9. Semicondutores (a) magnéticos, (b) magnéticos diluídos e (c) não-magnéticos. Os átomos representados com uma seta são os que apresentam magnetismo.

No final da década de 70, M. J. Jaczynski *et al.* [37] e A. J. Gaj *et al.*[38] pioneiramente estudaram os DMS's. Porém, pode-se dizer que apenas em 1998, com o trabalho de H. Ohno *et al.* [36], é que se teve o grande incentivo para as pesquisas nessa área. Nessa pesquisa foram descobertas propriedades ferromagnéticas como temperatura de Curie (T_C) de 110 K (temperatura acima da qual uma substância ferromagnética perde o ferromagnetismo e passa a paramagnética) em semicondutores de GaAs dopados com Mn.

Um dos melhores e mais pesquisados candidatos para a síntese de DMS's é o óxido de zinco, que tem atraído a atenção de pesquisadores por apresentar ferromagnetismo à temperatura ambiente (aumento na temperatura de Curie para acima de 300 K) [39]. Esse aumento na temperatura de transição ferromagnética em semicondutores magnéticos diluídos é devido ao aumento na hibridização $p-d$ e uma redução no acoplamento spin-órbita [40]. Esse interesse pelo ZnO foi impulsionado, já em 2001, quando T. Dietl *et al.* [41] previram um comportamento ferromagnético acima da temperatura ambiente para o ZnO dopado com 5 % de Mn.

2.3. Métodos de síntese de óxidos e DMS's nanoestruturados

Na literatura pode-se observar um aumento considerável no número de métodos de síntese de nanomateriais [42]. Isso se deve ao fato de que, em escala nanométrica, as propriedades e o tamanho dos cristalitos são influenciados pelas condições experimentais. Muitos métodos são reportados para a síntese de nanopartículas dopadas e não dopadas de óxido de zinco, os quais podem ser classificados como métodos físicos (moagem mecânica) ou químicos (micela reversa, sonoquímico, método Pechini, síntese hidrotérmica, co-

precipitação, combustão, pirólise, sol-gel, entre outros) [43-51]. Esses diferentes métodos permitem um controle nas propriedades e características dos nanomateriais.

Algumas dessas técnicas são utilizadas para a síntese de nanopartículas de óxido de zinco, dopado e não dopado e serão descritas a seguir.

2.3.1. Mecanossíntese

O método de moagem mecânica, também conhecida como moagem em moinho de bolas, é um método físico de obtenção de dispersões de óxidos. Baseia-se na mistura do material a ser processado (material de partida) e esferas metálicas no interior do moinho, os quais são agitados violentamente a fim de “fragmentar” o material de interesse durante as colisões de altas energias das esferas. Os materiais obtidos apresentam-se em estruturas normalmente amorfas ou quase cristalinas, e a técnica deve ser ajustada para a produção de nanopartículas monodispersas e cristalinas [43, 52].

2.3.2. Microemulsão

O método de microemulsão envolve um surfactante, um co-surfactante, um solvente orgânico e água misturados numa proporção fixa para formar um sistema estável e opticamente transparente (gotículas muito pequenas) [53]. Em um nível microscópico, moléculas do surfactante formam um filme interfacial, separando os “domínios” polares e não-polares. Essa camada interfacial forma diferentes microestruturas (Figura 10) que vão desde gotículas de óleo dispersas em uma fase contínua de água (classificada como fase normal) e gotículas de água dispersas em uma fase contínua de óleo (fase reversa) [54]. Em ambos os métodos, a quantidade de surfactante deve estar acima da concentração micelar crítica (CMC). Esse método tem a vantagem de sintetizar partículas homogêneas e de tamanho monodisperso. Além disso, a morfologia do produto pode ser controlado através da escolha adequada dos surfactantes [53, 55, 56].

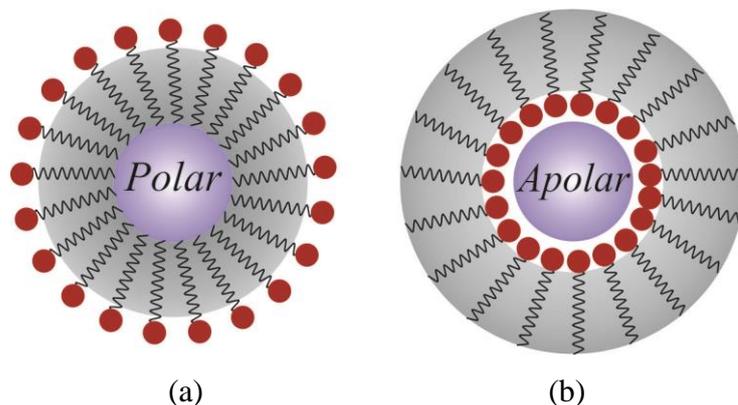


Figura 10. Estrutura geral de uma micela normal (a) e reversa (b).

2.3.3. Método Sonoquímico

Entre as várias técnicas de síntese de materiais, o método sonoquímico tem sido bastante empregado na produção de nanomateriais, ligas, compósitos e óxidos metálicos [57-60]. Nesta técnica, as ondas de ultrassom (20 kHz-1 MHz) fornecem energia elevada necessária para as reações químicas por meio do processo de cavitação acústica, que envolve a formação, crescimento e colapso implosivo de bolhas no líquido. Esse colapso promove um aquecimento local intenso (até 5000 K) e pressões de até 1800 atm que resultam em colisões de alta velocidade interpartículas, cuja energia pode ser usada para a síntese [61]. O método sonoquímico apresenta várias vantagens sobre outros métodos, entre eles a capacidade para formar nanopartículas com formas e tamanhos variados, e também, de elevada pureza. Além disso, destaca-se na preparação de produtos amorfos, na inserção de nanomateriais dentro de materiais mesoporosos, na deposição de nanopartículas sobre superfícies cerâmicas ou poliméricas e na formação de nanoesferas de proteínas [62-65].

2.3.4. Método dos Precursores Poliméricos (Pechini)

Este método é baseado na formação de uma resina polimérica produzida pela reação de poliesterificação entre um quelato de um complexo metálico usando ácidos hidrocarboxílicos (como os ácidos cítrico ou maléico) e um álcool polihidroxílico (poliol), como o etilenoglicol, glicerol, etc. [66]. Os quelatos reagem com o ácido para formar ésteres orgânicos e água, que ao serem aquecidos, levam à poliesterificação e obtenção de um gel homogêneo. A solução é aquecida para a evaporação do solvente e a formação de uma resina sólida intermediária, que é seca e calcinada para a obtenção do óxido desejado. A principal

vantagem desse método é a obtenção de um precursor polimérico homogêneo onde os íons metálicos podem ser uniformemente distribuídos na matriz orgânica [46].

O método do precursor polimérico, também conhecido como método Pechini, permite a síntese de pós cerâmicos com controle estequiométrico e boa reprodutibilidade, à um custo relativamente baixo [67], sendo considerado como um método sol-gel [68].

2.3.5. Síntese Hidrotérmica

O método hidrotérmico é também considerado um método promissor para a síntese de óxidos nanoestruturados. Baseia-se numa reação heterogênea em presença de água à pressão e temperatura elevadas, conduzida, normalmente, em autoclaves. Nessas condições, a água atua como um agente da reação, acelerando o processo cinético das reações de hidrólise e desidratação dos sais metálicos. Além de favorecer altas taxas de desidratação, a alta temperatura necessária também ajuda na alta difusividade dos reagentes em água. O aumento da mobilidade permite ainda, maior rapidez e uniformidade dos precipitados, pois podem ocorrer supersaturações neste processo devido à solubilidade muito baixa dos hidróxidos e óxidos metálicos, de forma que podem ser obtidos filmes muito finos. Parâmetros como pressão, temperatura, tempo de reação e precursor podem ser ajustados para manter a alta taxa de nucleação e controlar o crescimento e a morfologia do material [5, 69, 70].

O processo pode ser considerado ambientalmente seguro, já que não envolve nenhum solvente orgânico ou tratamentos posteriores como a calcinação [71]. Como resultado disso, o processo hidrotérmico tem sido extensivamente investigado para a síntese de óxidos metálicos como pós, nanopartículas e monocristais.

2.3.6. Método da Co-precipitação

O método de co-precipitação é um método relativamente simples e baseia-se na preparação de precursores a partir de uma solução, contendo a mistura de cátions, que é condicionada de modo a precipitarem juntos. Esses precursores são, geralmente, sais inorgânicos em ambiente aquoso, onde se adiciona hidróxido para a precipitação [72]. O material precipitado é, então, filtrado e seco em estufa ou forno, podendo, em alguns casos, ser submetido à calcinação para a obtenção de um produto mais cristalino [73, 74].

Essa rota de síntese apresenta vantagens como, homogeneidade química, temperaturas de reação baixas, partículas finas e uniformes com estreita distribuição de tamanho e sem

aglomeração [75-78], além do baixo custo. No entanto, para a obtenção de materiais com boa reprodutibilidade e com propriedades magnéticas e químicas específicas, no processo realizado à temperatura ambiente deve-se fazer um controle rigoroso das variáveis do processo (pH final da solução, tipo de ânion, ordem de adição dos reagentes, razão molar dos metais, temperaturas de precipitação e calcinação, velocidade de agitação, presença de impurezas, entre outras) [79, 80].

O método de co-precipitação consiste de dois processos: a nucleação e o crescimento subsequente de partículas [6, 81]. As taxas relativas desses dois processos é que determinam o tamanho e a polidispersão do material obtido. Por exemplo, partículas menores podem ser obtidas com uma taxa de nucleação maior que a taxa de crescimento, além de poder ser controlado pelas temperaturas de precipitação e calcinação [82].

2.3.7. Método de Combustão

O método de combustão tem sido considerado uma técnica promissora na preparação de pós nanoestruturados. É um processo simples, rápido e econômico, não requer temperaturas elevadas e etapas complicadas, podendo ser usada na preparação de todos os tipos de óxidos [83].

O processo de combustão baseia-se na ocorrência de uma reação redox. Envolve uma reação exotérmica entre um nitrato metálico, agindo como oxidante e um combustível orgânico como redutor. A seleção de um combustível apropriado é muito importante, devendo reagir de maneira não violenta, produzir gases não-tóxicos e também atuar como um material quelante adequado para os cátions metálicos [84]. Os combustíveis mais usados são: ácido cítrico ($C_6H_8O_7$), carbohidrazida (CH_6N_4O), uréia (CH_4N_2O) ou glicina ($C_2H_5NO_2$). Esses compostos contendo grupos polares complexam os íons metálicos e formam o sistema sol sem precipitação e removendo o excesso de solvente se obtém o gel precursor.

Essa rota de síntese permite a formação de sólidos nanoparticulados bastante cristalinos no estado recém sintetizado, não necessitando calcinações subsequentes para eliminação de impurezas ou formação do produto final.

2.3.8. Método Sol-Gel

A técnica sol-gel é um processo de obtenção de materiais inorgânicos ou híbridos orgânico-inorgânicos, e tem sido bastante usada na síntese de cerâmicas avançadas, produção

de materiais nanocristalinos e no tratamento de minérios e minerais para produção de materiais de maior valor agregado [85, 86]. Além da vantagem de ser um método simples e barato, o método permite a rápida produção de um grande número de amostras com diferentes composições e elevada homogeneidade [87].

Nesta técnica, a transição de um líquido (sol – solução ou suspensão coloidal) para um sólido (gel coloidal ou polimérico) origina a expressão sol-gel. Baseia-se na hidrólise e condensação de precursores moleculares, tais como alcóxidos e íons hidroxilatos metálicos em solução aquosa, sendo a hidrólise a principal reação química que conduz à transformação de precursores aos produtos finais. Dependendo da natureza dos precursores moleculares, duas rotas sol-gel são normalmente utilizadas: alcóxido metálico em solventes orgânicos ou sais metálicos em solução aquosa [88], sendo este último o mais utilizado devido, principalmente, à solubilidade limitada dos alcoóis.

O método sol-gel permite a obtenção de nanopartículas com tamanho e dispersão adequados em função das diferentes estruturas, funcionalidade e reatividade do precursor utilizado. Apesar de eficiente, o alto custo dos reagentes inviabiliza o processo em larga escala.

2.4. Óxidos Nanoestruturados

2.4.1. Óxido de Zinco

O óxido de zinco (ZnO), também conhecido como zincita, é um dos materiais funcionais mais promissores, candidatos às aplicações em dispositivos spintrônicos e optoeletrônicos [89]. Apresenta gap direto de 3,37 eV e energia de excitação de aproximadamente 60 meV e absorve uma fração do espectro solar maior que o óxido de titânio (TiO₂). Além de semicondutor, o ZnO é um material fotocondutor e piezoelétrico que tem sido usado como eletrodo condutor transparente em células solares podendo ser usado ainda, como óxido de condução transparente, detector e bloqueador dos raios UV solares, diodos orgânicos emissores de luz (O-LED) e transistores transparentes de filmes finos (TTFT) [53, 90-93]. Todas essas possíveis aplicações tornam o óxido de zinco um candidato promissor para substituir o óxido de titânio (TiO₂) e estanho (SnO₂), comumente usados nestes dispositivos. A maior vantagem do ZnO em comparação com o TiO₂ é que absorve uma fração maior do espectro UV, absorvendo desde aproximadamente 425 nm, sendo

bastante indicado para oxidação fotocatalítica de compostos orgânicos na presença de luz solar [94, 95].

A maioria dos compostos binários de semicondutores do grupo II-VI cristalizam-se em estrutura cúbica do tipo blenda de zinco ou hexagonal do tipo wurtzita onde cada ânion está rodeado por quatro cátions nos vértices de um tetraedro, e vice-versa. Esta coordenação tetraédrica é típica de ligação covalente sp^3 , mas estes materiais também possuem certo caráter iônico [96]. A Figura 11 apresenta as três possíveis estruturas cristalinas do óxido de zinco.

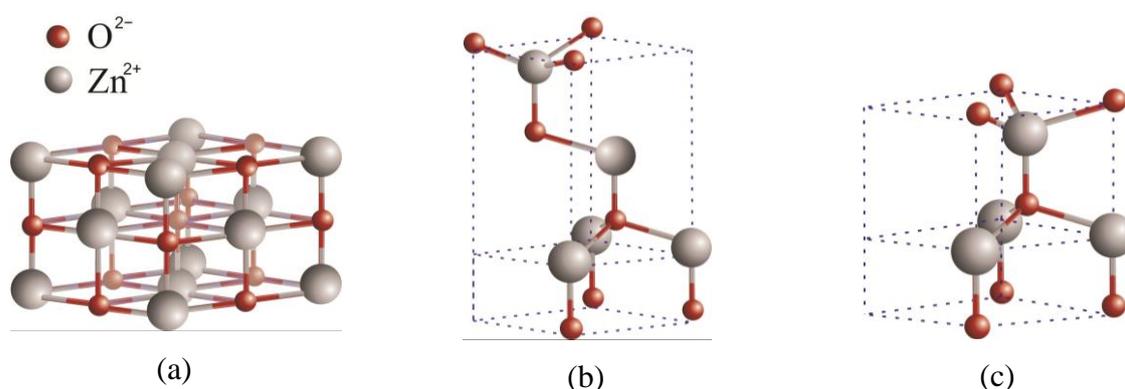


Figura 11. Estruturas cristalinas dos cristais de ZnO: (a) sal de rocha, (b) blenda de zinco e (c) wurtzita.

Embora o ZnO possa apresentar esses três tipos de estruturas, a fase que é termodinamicamente mais estável em condições ambientes é a fase wurtzita. Essa estrutura é hexagonal (grupo espacial $P6_3mc$ – como mostrado na página 15) relativamente aberta (apresentando facilidade de incorporar impurezas, contaminantes ou dopantes em seu retículo), o que leva à formação de defeitos e falhas na estequiometria, responsáveis pela sua condutividade do tipo n [96].

Este óxido possui também propriedades químicas, acústicas, ópticas e elétricas muito interessantes e, além das aplicações já citadas, tem sido aplicado como catalisador de reações químicas, componente em compósitos poliméricos, estabilizante em alguns tipos de borrachas e plásticos, entre outros [97-102].

A síntese de ZnO nanoestruturado tem atraído a atenção de diversos grupos de pesquisa, pelo fato de ser possível o ajuste de propriedades, como energia de banda “gap”, à partir da dopagem, de métodos de síntese diferentes e mudanças nas condições reacionais [103, 104].

M. Rezapour *et al.* [105], compararam a estrutura e as propriedades ópticas e fotocatalíticas de óxido de zinco de diferentes morfologias. Verificaram que essas características são dependentes do solvente utilizado (relação com a viscosidade do meio) e do método de síntese (hidrotérmico ou sol-gel). J. Rautio *et al.* [106] analisaram o efeito da razão molar dos reagentes (método Pechini) e da temperatura de calcinação no tamanho de partícula e verificaram que somente a segunda variável tem um efeito significativo sobre essa característica.

R. Saleh *et al.* [107] e H. Hao *et al.* [108] reportaram a redução da energia de banda “gap” a partir da dopagem do óxido de zinco com ferro e cobalto (de 3,09 eV a 2,63 eV com 10 mol% de cobalto), respectivamente. M. Vishwas *et al.* [109], também reportaram a diminuição da E_{gap} e intensidade de fotoluminescência com o aumento da temperatura (de 3,23 eV a 3,16 eV), na síntese de filmes finos depositados em substrato de vidro via técnica sol-gel por spin coating. N. R. Yogamalar *et al.* [110], por sua vez, reportaram o aumento da energia de banda “gap”, por meio da dopagem com lítio.

Devido ao elevado interesse no óxido de zinco nanoparticulado, muitos métodos de síntese têm sido adaptados e/ou desenvolvidos com o objetivo de obter materiais mais interessantes, sob o ponto de vista de aplicação. Um trabalho recente reporta a síntese de ZnO em escala nanométrica, a partir de acetato de zinco e água [111]. Embora seja um método interessante pela ausência de solventes orgânicos, esta síntese envolve um processo dividido em várias etapas que leva muito tempo para ser concluído. A partir disso, D. M. Fernandes *et al.* [112] adaptaram este método tornando-o simples e rápido, o qual foi utilizado neste trabalho.

2.4.2. Óxido de Cobalto

Nos últimos anos, muita atenção tem sido dada à síntese e investigação de propriedades do óxido de cobalto nanoestruturado [113, 114]. De modo geral, o óxido de cobalto pode apresentar três diferentes formas cristalinas, CoO, Co₂O₃ e Co₃O₄, sendo esta última a mais estudada devido à sua estabilidade química e propriedades eletroquímicas [50]. A forma cristalina do tipo Co₃O₄ apresenta empacotamento tipo espinélio (grupo espacial $Fd3m$ – sistema cúbico), que contém os íons cobalto em dois diferentes estados de oxidação, Co²⁺ e Co³⁺. Como se pode observar na célula unitária desse óxido (Figura 2 – página 15), esses íons estão localizados, respectivamente, em sítios intersticiais tetraédricos ($8a$) e octaédrico ($16d$), num empacotamento cúbico de face centrada (CFC) [115].

O óxido de cobalto (Co_3O_4) é semicondutor paramagnético (à temperatura ambiente) intrínseco do tipo *p* (banda “gap” em 1,48 e 2,19 eV) [116, 117]. É um material muito importante devido às suas aplicações como excelente catalisador (estável em ar até 800 °C), sensor de gás, dispositivos eletrocromáticos, sistemas eletroquímicos, supercapacitor, entre outras [21, 118-121].

Estruturas de diferentes morfologias e propriedades têm sido estudadas e reportadas na literatura usando vários métodos. J. Pal *et al.* [122], a partir de um método de co-precipitação simples (tamanho do nanocristal de 10-15 nm e energias de banda “gap” de 2,28 eV e 1,57 eV), e F. Gu *et al.* [123], via método de combustão, prepararam nanocristais de Co_3O_4 . Estes últimos verificaram ainda um aumento nas energias de banda “gap” (de 3,11 eV e 1,62 eV, para 3,29 eV e 3,98 eV) e um aumento no tamanho de partícula com a introdução de íons lítio na estrutura (de 25 nm a, aproximadamente, 200 nm com adição de 10 mol% de Li).

Z. S. Mehrabadi *et al.* [124] sintetizaram nanopartículas de óxido de cobalto dopado com cobre pela técnica sol-gel e verificaram uma melhoria nas propriedades de sensoriamento e uma diminuição no tamanho do cristalito (de 28 nm a 24 nm). E. L. Man *et al.* [125] reportaram uma mudança na morfologia dos produtos, via método hidrotérmico assistida por radiação microondas, a partir de diferentes agentes precipitantes.

Esses métodos, comumente utilizados, envolvem condições não muito favoráveis como alta temperatura de processamento, longo tempo de reação e necessidade de tratamento de resíduos. Devido à influência no tamanho e morfologia nas propriedades dos materiais, a preparação de nanopartículas de óxido de cobalto deve ser controlada.

2.4.3. Óxidos de zinco - cobalto

Entre os semicondutores magnéticos diluídos, o óxido de zinco dopado com cobalto tem recebido bastante atenção, devido ao raio iônico desses metais ser aproximadamente igual. K. Ueda *et al.* [126] podem ser considerados os pioneiros no estudo de dopagem de filmes de ZnO com metais de transição *3d*. Por meio da técnica de deposição por laser pulsado em substrato de safira, obtiveram filmes de ZnO dopados com Co, Mn, Cr e Ni. Os óxidos dopados com cobalto foram os que apresentaram limite de solubilidade máxima (25 mol% de Co no retículo), além de exibirem temperatura de Curie maior que a temperatura ambiente.

H. J. Lee *et al.* [127] utilizaram o método sol-gel na síntese do sistema $Zn_{1-x}Co_xO$. Neste trabalho a dopagem foi possível com $x \leq 0,25$ e mostraram interação ferromagnética para $x = 0,25$, com T_C acima de 350 K.

Mais recentemente, nanopartículas de ZnO com diferentes concentrações de cobalto tem sido preparadas e estudadas. I. A. Sarsari *et al.* [43] reportaram a existência de um pequeno efeito nos parâmetros de rede dopando com concentração muito pequena de cobalto, sintetizados a partir do tratamento térmico do precursor moído em moinho de bolas. O cristalito obtido apresentava diâmetro aproximado de 18 nm e redução na energia de banda “gap” de 3,27 eV para 3,17 eV a partir de um aumento de 0,02 mol% para 0,08 mol% na concentração de cobalto.

M. Arshad *et al.* [85] sintetizaram nanopartículas de ZnO dopado com Co pelo método sol-gel. Um aumento de 5 mol% na concentração de cobalto levou a uma redução no tamanho do cristalito (de 27,1 a 21,3 nm) e um aumento na energia de banda “gap”. T. Wang *et al.* [128] utilizaram o método solvotérmico e verificaram que a concentração de dopante (Co) influencia nas propriedades morfológicas, estruturais e ópticas dos filmes obtidos. A E_{gap} é diminuída com a concentração de cobalto, exceto para a amostra com 20 mol%.

T. T. Loan *et al.* [129] reportaram a síntese de nanobastões de $Zn_{1-x}Co_xO$ pelo método hidrotérmico. O material sintetizado apresentou diâmetro em torno de 100 a 250 nm e a energia de banda “gap” da amostra com $x = 0,01$ foi de, aproximadamente, 3,22 eV. H. Yang *et al.* [130] doparam óxido de zinco com 2 a 10 mol% de Co por liofilização de uma solução aquosa de sais dos metais. O material sintetizado apresentou morfologia esférica com diâmetro de cerca de 40 nm, e a energia de banda “gap” diminuiu com o aumento da concentração de dopante (de 3,11 eV para o ZnO puro, para 2,83 eV para dopagem com 2 mol%, por exemplo).

Na literatura podem-se encontrar muitos outros estudos de modificações e ajustes de propriedades de óxido de zinco dopado com ZnO, a partir de diferentes métodos de síntese. A Tabela 1 mostra um resumo de alguns desses trabalhos.

Tabela 1. Visão geral das propriedades (tamanho de cristalito, energia de banda “gap”, morfologia da partícula), a partir da dopagem de óxido de zinco com cobalto por diversos métodos de síntese, reportados na literatura.

Método de síntese	% (mol) Co	Tamanho do Cristalito (nm)	E_{gap}	Morfologia da Partícula	Ref.
Combustão	10	38-61	NR	Esférica	[49]
Auto-combustão	≤ 10	< 50	NR	NR	[131]
Co-precipitação	5 e 10	Aumenta	Aumenta	NR	[132]
Co-precipitação	≤ 15	20-30 (diminui)	NR	Retangular/nanovaras	[133]
Hidrotérmico	≤ 25	100	3 eV	NR	[134]
Hidrotérmico	1, 5 e 10	μm (larg.) e 20 (diâm.)	NR	Nanofios	[135]
Microemulsão modificado	5	1,5-2 μm e 80-100 (diâm.)	NR	Nanovara	[136]
Sol-gel	≤ 20	21 (Scherrer) e 40-140 (MET)	NR	NR	[51]
Sol-gel	≤ 5	21-27	Aumenta	Esférica	[85]
Sol-gel	≤ 12	90-120 (comp.) e 40-50 (diâm.)	Diminui	Hexagonal alongada	[137]
Sol-gel	10	200-1000 (comp.) e 100-200 (diâm.)	Diminui	Nanovara	[138]

NR – não reportado

2.5. Medidas Técnicas Instrumentais

2.5.1. Espectroscopia de Absorção na região do Infravermelho (FTIR)

A Espectroscopia de uma maneira geral, consiste no estudo da interação da radiação eletromagnética com a matéria [139]. A espectroscopia na região do infravermelho (4000 a 400 cm^{-1}) é uma técnica bastante utilizada como ferramenta para compreender estruturas. Essa

técnica tem sido bastante utilizada, nos últimos anos, na caracterização de nanoestruturas e nanocompósitos [140-142].

A obtenção do espectro infravermelho ocorre a partir da absorção e conversão da radiação, em energia vibracional. As vibrações dos átomos de uma molécula apresentam frequências características e podem ser relacionadas com os grupos funcionais presentes em sua estrutura.

No entanto, para a absorção da radiação é necessário que ocorra a variação do momento de dipolo elétrico da molécula devido ao seu movimento vibracional ou rotacional. Nesse caso, o campo elétrico alternante da radiação incidente interage com a molécula, originando os espectros de absorção. A vibração molecular mais simples é chamada estiramento e envolve a aproximação e distanciamento dos átomos envolvidos no plano. O número total de vibrações previstas varia de acordo com a geometria (linear ou não-linear) e o número de átomos. Para uma molécula linear, o número de vibrações previsto é $3n - 5$ e para uma molécula não-linear, $3n - 6$ [143].

O espectrofotômetro FTIR apresenta muitas vantagens, dentre as quais pode-se destacar: a rápida medida e a simplicidade do mesmo, sendo constituído, basicamente, por uma fonte de radiação, um interferômetro, um porta-amostra e um detector (Figura 12).

A literatura reporta que, o óxido de zinco apresenta uma banda alargada na região entre 500 e 400 cm^{-1} , atribuída ao estiramento Zn – O [55] e, o óxido de cobalto (Co_3O_4), por sua vez, apresenta dois picos de absorção aparentes em torno de 665 e 570 cm^{-1} , associados ao estiramento vibracional Co – O [117]. Sendo a de maior número de onda atribuída aos íons cobalto coordenados octaedricamente, e a de menor às posições tetraédricas na estrutura espinélio [144].

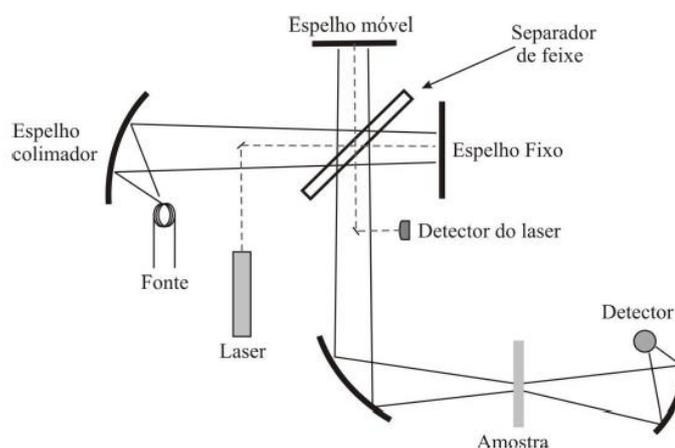


Figura 12. Diagrama básico de um espectrofotômetro de infravermelho.

2.5.2. Espectroscopia de Espalhamento Raman

A espectroscopia Raman é, então, uma técnica analítica sensível a pequenas variações na desordem estrutural, que fornece informações não apenas sobre as espécies elementares, mas também sobre seus estados de ligação [145]. É uma ferramenta potencialmente útil para caracterização da perfeição cristalina.

A espectroscopia de espalhamento Raman, assim como a espectroscopia no infravermelho, ocorre a partir da interação da radiação eletromagnética com o movimento vibracional dos núcleos. O espalhamento Raman envolve o espalhamento inelástico da radiação monocromática que, ao interagir com as moléculas, permite a obtenção de informações sobre sua estrutura.

Nessa técnica, a radiação interage com a molécula e é espalhada e, devido à diferença de energia de dois estados vibracionais, sua frequência sofre uma pequena modificação. Denomina-se fônon a excitação mecânica que se propaga pela rede cristalina de um sólido. Normalmente, essa excitação é causada pela agitação natural existente em todo o sistema, sujeito a uma temperatura finita. Porém, nem todos os modos vibracionais são ativos no espectro Raman. Para sê-lo, é necessário que o momento de dipolo a ser considerado seja o induzido pela radiação eletromagnética, ou seja, é necessário que haja a variação da polarizabilidade da molécula durante a vibração [146].

2.5.3. Espectroscopia de Absorção Fotoacústica na Região do UV-vis

A espectroscopia fotoacústica (“PAS – *Photoacoustic Spectroscopy*”) é uma técnica que estuda a interação da radiação com a matéria através de um fenômeno chamado efeito fotoacústico. Esse efeito é gerado a partir da incidência de um feixe de luz modulada sobre a amostra que, ao ser absorvida faz com que haja uma excitação dos níveis de energia desta [147]. A energia absorvida periodicamente pela amostra provoca um aquecimento local, em razão da modulação da luz incidente, causando uma mudança na pressão do ar no interior da célula que contém a amostra. Essa pressão é detectada por um microfone acoplado a ela, gerando assim o sinal fotoacústico. Além das propriedades ópticas da amostra, o sinal fotoacústico depende das propriedades térmicas e geométricas do material. A Figura 13 mostra um esquema da célula fotoacústica utilizada.

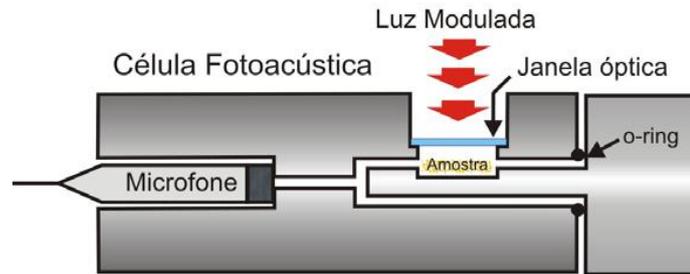


Figura 13. Célula fotoacústica fechada vista lateralmente.

A montagem experimental para as medidas com a espectroscopia fotoacústica pode ser observada na Figura 14.

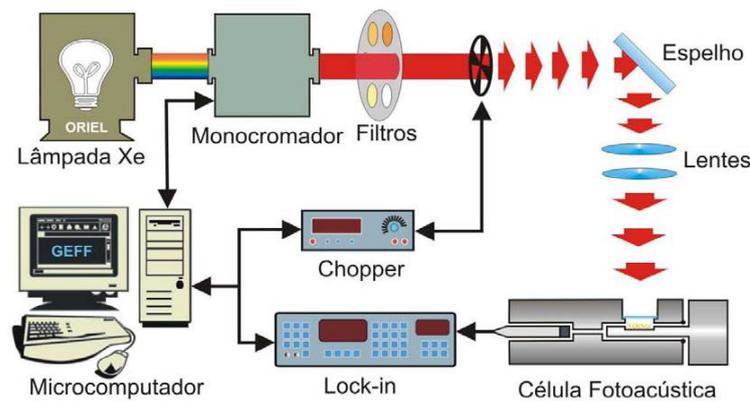


Figura 14. Representação esquemática do arranjo experimental da PAS.

A técnica de espectroscopia fotoacústica pode ser realizada com feixes de radiação de diferentes comprimentos de onda (infravermelho, ultravioleta, visível), é não destrutiva e ainda, é uma medida direta da absorção (mede apenas a radiação absorvida que relaxa na forma de calor), de forma que as porções de luz transmitida, refletida ou espalhada não interferem nas medidas. Assim, a PAS aplica-se ao estudo de materiais opacos, pouco absorvedores, géis, na forma de pó ou amorfos, que são materiais onde a espectroscopia óptica convencional não é adequada.

2.5.3.1. Energia de banda “gap” (E_{gap})

Como exposto anteriormente, a diferença de energia entre as bandas de valência e de condução é denominado “gap” [148].

Para se estimar o *gap* de energia para um semiconductor, atualmente tem sido usada a relação de Tauc (Eq. 1), também para semicondutores cristalinos [149].

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g) \quad (\text{Eq. 1})$$

Nesta equação, α é o sinal fotoacústico (diretamente proporcional ao coeficiente de absorção), A é uma constante, h é a constante de Planck, ν é a frequência do fóton, E_g a banda “gap” óptica e n é $\frac{1}{2}$ para semiconductor direto. Após a substituição dos valores na (Eq. 1), a equação é linearizada, como mostrado na Figura 15, e o valor da energia de banda “gap” é obtido pela extrapolação da porção linear da curva à $(\alpha h\nu)^2 = 0$.

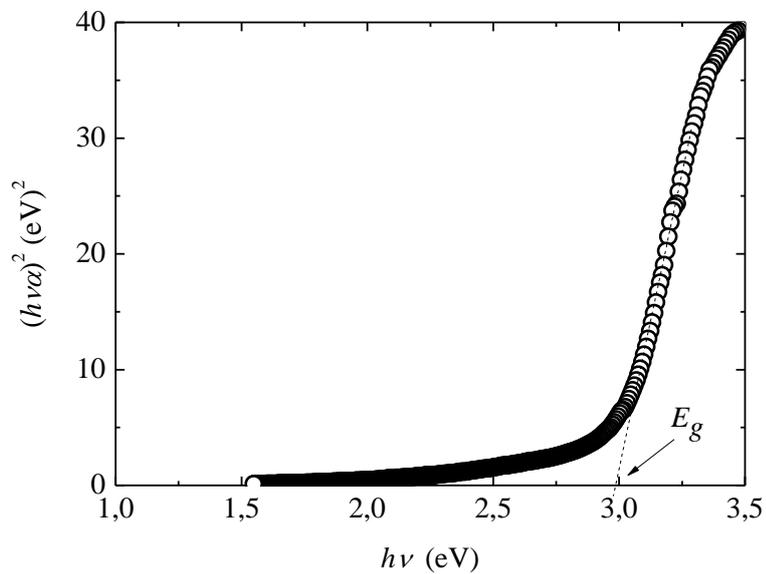


Figura 15. Gráfico representativo de $(h\nu\alpha)^2$ versus $(h\nu)$ para determinação da energia de banda “gap”.

2.5.4. Difração de Raios-X (DRX) e Determinação de Estruturas Cristalinas

Os raios-X são ondas eletromagnéticas que possuem comprimento de onda entre 0,1 e 10 Å, a mesma ordem do espaçamento entre os átomos em um cristal, sendo, portanto, muito utilizados na análise de estruturas e conseqüentemente, das propriedades dos materiais.

A técnica de difração de raios-X (DRX) é uma ferramenta precisa e bastante útil na investigação da estrutura cristalina de materiais sólidos. Através dela é possível a determinação e a elucidação da estrutura e da organização dos átomos em materiais cristalinos, podendo ser aplicada em diversos campos do conhecimento, mais especificamente, na engenharia e ciência de materiais. É uma técnica não destrutiva e consiste na incidência de um feixe de raios-X em um determinado material.

Os raios-X, ao atingirem um material, podem ser espalhados elasticamente, sem perda de energia pelos elétrons de um átomo (dispersão ou espalhamento coerente). Quando um fóton de raios-X colide com o elétron, a sua trajetória é alterada, porém, permanecendo na mesma fase e energia do fóton incidente. Sob o ponto de vista da física ondulatória, é possível afirmar que a onda eletromagnética é absorvida pelo elétron e reemitida. Isto é, cada elétron atua como um centro de emissão de raios-X [150].

Considerando que os átomos que geram este espalhamento estejam arranjados de maneira sistemática, como em uma estrutura cristalina (Figura 16), ou seja, apresentando entre eles uma distância próxima ao comprimento de onda da radiação incidente, é possível verificar que as relações de fase entre os espalhamentos tornam-se periódicas e que efeitos de difração de raios-X podem ser observados em vários ângulos.

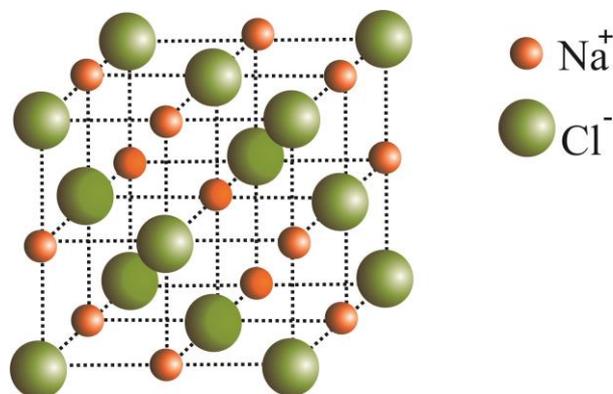


Figura 16. Estrutura cristalina do NaCl.

Considerando os materiais cristalinos como um conjunto de planos atômicos dispostos paralelamente e separados por uma distância d uns dos outros (Figura 17), a ocorrência da difração de raios-X depende da diferença de caminho percorrido pelos raios-X e pelo comprimento de onda da radiação incidente. Esta condição pode ser expressa pela lei de Bragg:

$$n\lambda = 2d \operatorname{sen}\theta, \text{ (Eq. 2)}$$

em que λ corresponde ao comprimento de onda da radiação incidente; n a um número inteiro (ordem de difração); d a distância interplanar para o conjunto de planos $h k l$ (índice de Miller) da estrutura cristalina e θ ao ângulo de incidência dos raios-X (medido entre o feixe incidente e os planos cristalinos).

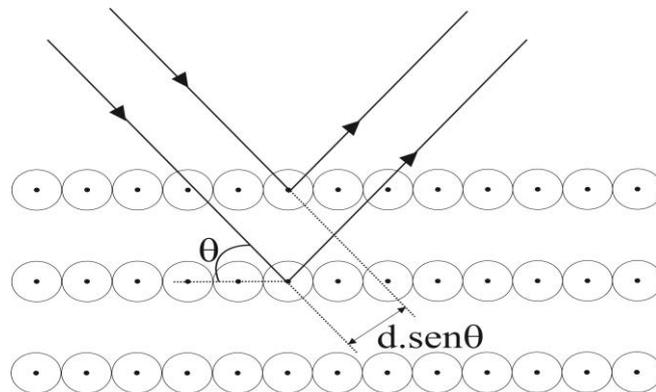


Figura 17. Esquema do processo de difração de raios-X em cristais.

A intensidade de radiação difratada dependerá do número de elétrons do átomo e da forma com que são distribuídos no espaço, ou seja, um pico referente a um plano com maior densidade eletrônica será mais intenso que outro, menos ocupado. Esse tipo de característica é única e específica de cada substância cristalina (como uma impressão digital), de maneira que a DRX pode ser potencialmente aplicada na identificação de compostos cristalinos. A *ICDD* (*International Center for Diffraction Data* - EUA) mantém atualizado um banco de dados com informações cristalográficas básicas e algumas propriedades físicas desses compostos.

Além da identificação de substâncias, a difratometria de raios-X permite a determinação do tamanho de cristalitos. Quando em escala menor que $1\mu\text{m}$, as partículas podem apresentar intensidades difratadas em valores de 2θ pouco superiores ou inferiores ao valor do ângulo de Bragg, devido ao alargamento de pico decorrente do seu tamanho.

O diâmetro médio do cristalito (d) pode ser determinado pela equação de Scherrer [151],

$$d = \frac{0,9\lambda}{(B \cos \theta_B)}, \text{ (Eq. 3)}$$

em que λ é o comprimento de onda dos raios-X, B é a diferença entre as larguras à meia altura dos picos da amostra e do padrão LaB_6 (a partir da relação $B^2 = (B_A)^2 - (B_P)^2$, em que B_A e B_P correspondem à largura à meia altura dos picos da amostra e do padrão, respectivamente), e θ_B o ângulo de Bragg correspondente.

Vale destacar que o LaB_6 é comumente usado como padrão para correção dos cálculos por apresentar partículas de tamanho da ordem de μm , contribuindo pouco para a largura do pico devido ao tamanho (consideravelmente grande) e microdeformação pequena.

2.5.5. *Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)*

Na microscopia eletrônica, a imagem é formada usando feixes de elétrons ao invés de radiação, sendo refratado por meio de lentes eletrônicas. O microscópio eletrônico apresenta um limite de ampliação possível muito maior que o do microscópio óptico, que é de, aproximadamente, 2000 diâmetros [3]. Isso ocorre porque, os elétrons, quando acelerados através de grandes voltagens, tornam-se capazes de terem comprimento de onda da ordem de 0,003 nm e pode ser de dois tipos: de transmissão e de varredura.

A microscopia de transmissão (MET) foi utilizada na caracterização dos óxidos sintetizados. Um microscópio eletrônico de transmissão consiste, basicamente, de um feixe de elétrons e um conjunto de lentes eletromagnéticas que o controlam.

O feixe de elétrons passa através da amostra, formando uma imagem, onde se pode observar detalhes de características microestruturais internas. No entanto, uma limitação dessa técnica está no preparo da amostra. Uma vez que os elétrons são fortemente espalhados dentro de um sólido, devido às grandes forças agindo sobre eles, quando passa através do campo eletrostático dentro de cada átomo. Para assegurar que uma parcela do feixe incidente seja transmitida a amostra deve ser preparada como uma lâmina muito fina (10 nm a 1 μm) [152].

A MET é uma técnica bastante utilizada em nanotecnologia como ferramenta para o estudo da morfologia e tamanho dos materiais sintetizados. A Figura 18 mostra algumas imagens, que foram obtidas a partir de um MET, de óxidos de zinco apresentados na literatura [153, 154].

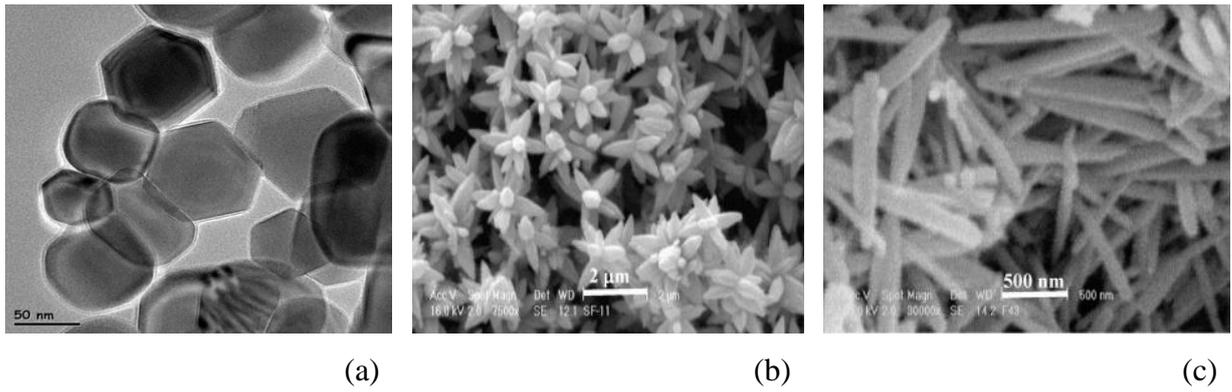


Figura 18. Imagens obtidas por MET, de diferentes morfologias de ZnO: (a) [153]; (b) e (c) [154].

3. OBJETIVOS

Os objetivos deste trabalho foram sintetizar e caracterizar nanopartículas de óxido de zinco e óxido de cobalto, bem como, óxidos mistos e dopados de zinco/cobalto em diversas proporções, obtidos a partir de uma rota baseada em um método sol-gel modificado.

4. PARTE EXPERIMENTAL

4.1. Materiais e Reagentes

- Poli(álcool vinílico), 87 – 89% hidrolisado, $M_w = 124.000 - 186.000 \text{ g mol}^{-1}$, Aldrich.
- Nitrato de Zinco ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), Synth.
- Nitrato de Cobalto ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), Synth.
- Água destilada.

4.2. Equipamentos

- Agitador magnético acoplado com aquecimento elétrico.
- Balança analítica Scientech AS120, precisão 0,0001g – Tecnal.
- Estufa Fabbe.
- Mufla.
- Manta de aquecimento.
- Difratorômetro de Raios-X (SHIMADZU 6000).
- Espectrômetro de FTIR (FTIR – BOMEN 100).
- Espectrofotômetro fotoacústico na região do UV-Vis (luz monocromática de lâmpada de xenônio de 1000 W – ORIEL CORPORATION 68820, monocromador – modelo 77250, Oriel Instruments, chopper mecânico – Stanford Research Systems SR540).
- Microscópio Eletrônico de transmissão (JEOL – JEM 1400).
- Espectrômetro Raman (SENTERRA – BRUKER).

4.3. Procedimento

4.3.1. Síntese dos óxidos nanoestruturados

O método de síntese utilizado consiste num método sol-gel modificado, adaptado por de D. M. Fernandes *et al.* [155]. Primeiramente, foram preparadas soluções aquosas de PVA

(10% m/v) e nitrato do(s) metal(is), e misturadas em diferentes proporções considerando razões *íon metálico : unidade monomérica* predeterminadas para a obtenção dos óxidos. Após a mistura, manteve-se a solução sob vigorosa agitação em temperatura ambiente por 2 horas, sendo posteriormente aquecida à 200-250 °C para evaporação de água e queima inicial da matéria orgânica. O produto da combustão (precursor) foi calcinado em ar a 400 °C por 4 horas para obtenção dos óxidos. As amostras preparadas variaram de cor e tonalidade segundo a composição, indo do branco ao preto, na escala verde como pode ser observado na Figura 19.

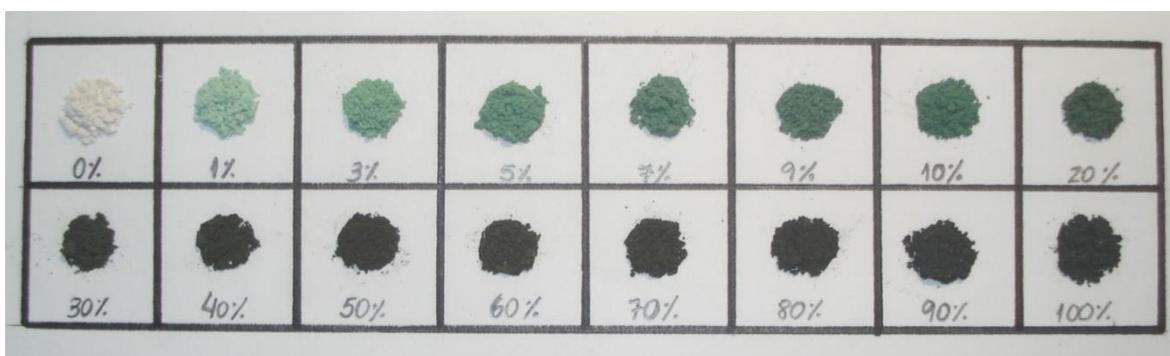


Figura 19. Imagem das amostras sintetizadas dispostas de acordo com a concentração de Co (mol%).

4.3.2. Caracterização dos óxidos nanoestruturados

4.3.2.1. Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho (FTIR)

As amostras dos óxidos obtidos foram analisadas por espectroscopia na região do infravermelho (FTIR), em um Espectrômetro de FTIR – BOMEM 100, na forma de pastilhas de KBr com, aproximadamente, 1% de amostra.

4.3.2.2. Difração de Raios-X (DRX)

As análises de difração de raios-X das amostras foram realizadas em um difratômetro de Raios-X SHIMADZU 6000, usando radiação de cobre $K\alpha$ 1,5405 Å e nas condições: $2\theta = 10-80^\circ$, voltagem de 40 kV, corrente de 30 mA, tempo de contagem de 0,6 s, $2^\circ/\text{min}$ e fenda de largura 0,30 mm. O tamanho médio de partícula foi estimado pela equação de Scherrer [151], como mostrado na seção 3.5.4.

4.3.2.3. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

As amostras foram dispersas por ultrassom em etanol e gotas dessa solução foram depositadas em grades recobertas de carbono (*200 carbon film square mesh copper grids*). As amostras foram analisadas em microscópio eletrônico de transmissão (JEM-1400 JEOL) operando em 120 kV.

4.3.2.4. Espectroscopia Fotoacústica na região do Ultravioleta-Visível (UV-Vis)

Espectros de absorção fotoacústica foram obtidos para estudo das alterações estruturais dos óxidos a partir da adição e variação da concentração de cobalto na composição das amostras. A partir dos espectros foi possível calcular a energia de banda “gap” das amostras, usando a relação de Tauc [149], como mostrado na seção 3.5.4.1.

Os espectros foram obtidos utilizando lâmpada de Xe 1000W – Oriel Corporation 68820, monocromador Oriel – 77296, modulador chopper SR 540, microfone BKP e amplificador Lock In SR 5110.

4.3.2.5. Espectroscopia de Espalhamento Raman

Medidas de espalhamento Raman foram realizadas para verificar a organização estrutural das amostras sintetizadas.

Inicialmente, as amostras foram pastilhadas para a obtenção de uma superfície plana, e em seguida, em espectrômetro SENTERRA (Bruker), os espectros foram obtidos. Amostras com baixa concentração de cobalto foram analisadas com laser de excitação de 532 nm (Potência do laser 20 mW, 50 scans, e tempo de integração 3 s), enquanto que, as de alta concentração foram excitadas com laser de 785 nm (Potência: 25 mW, 100 scans, e tempo de integração 3s).

Essa alteração foi necessária para discriminar os efeitos de luminescência e espalhamento Raman.

Para o mapeamento da amostra C30Z70 foi utilizado o laser de 785 nm e selecionados 256 pontos. Primeiramente foi obtida uma imagem da amostra com o microscópio Raman, a qual foi colorida para apresentação do resultado obtido (diferentes regiões apresentam diferentes perfis de espectro de espalhamento Raman).

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os espectros de FTIR dos óxidos sintetizados foram obtidos para uma melhor compreensão da estrutura e composição destes materiais e estão apresentados na Figura 20. A banda de absorção que aparece em 550-430 cm^{-1} , para a amostra Z100, é atribuída ao estiramento Zn–O [156]. Essa banda pode ser verificada em todas as amostras cuja concentração de Zn é maior e/ou igual a 50 mol%.

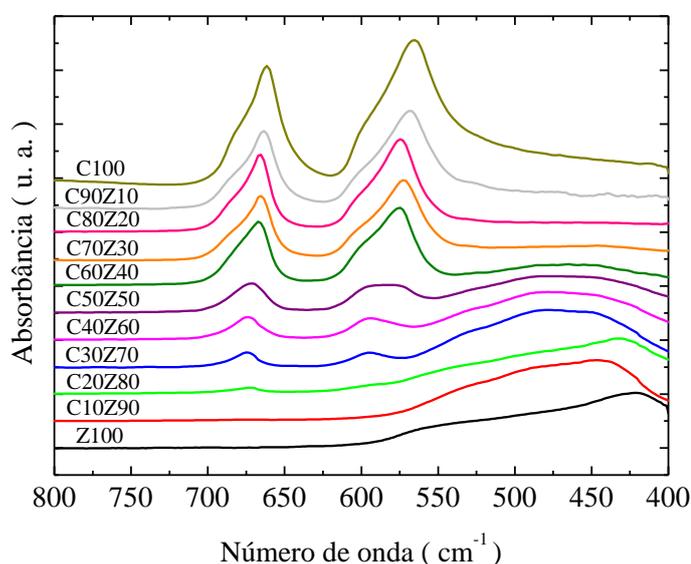


Figura 20. Espectros FTIR das amostras sintetizadas com concentrações de 0 a 100 mol% de cobalto.

Os dois picos de absorção [157] referentes ao estiramento Co–O (em 661 cm^{-1} e 565 cm^{-1}), podem ser observados a partir da adição de 20 mol% de Co. Nas proporções de 30 e 40 mol% de Co, esses picos se encontram em 675 cm^{-1} e 594 cm^{-1} , coincidindo com a banda referente à estrutura de ZnCo_2O_4 espinélio. A banda de maior número de onda é atribuída aos íons dos metais coordenados octaédricamente e a de menor às posições tetraédricas dos mesmos na estrutura espinélio, respectivamente [144, 158]. A partir da concentração de 50 mol% de cobalto, observa-se o deslocamento dessas bandas para uma região de menor número de onda, provavelmente devido ao aumento da quantidade da fase de Co_3O_4 , como será apresentado nas análises de DRX.

Os difratogramas de raios-X dessas amostras estão apresentados na Figura 21.

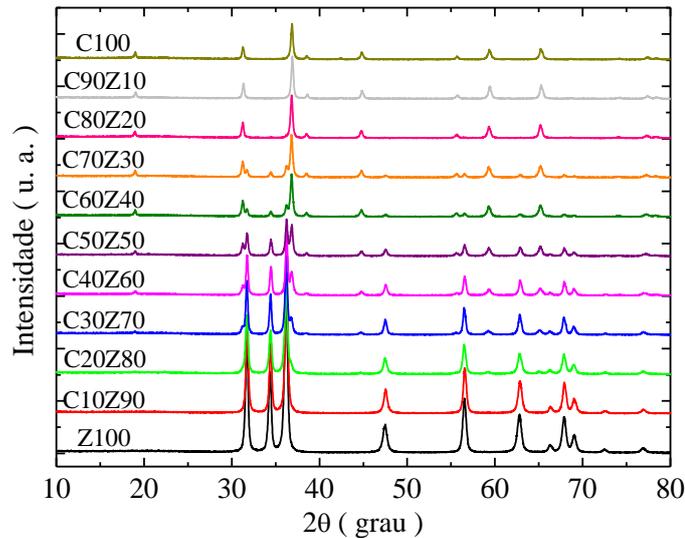


Figura 21. DRX dos óxidos sintetizados com concentrações de 0 a 100 mol% de cobalto.

A forma e a intensidade dos picos de DRX indicam que as amostras são cristalinas. O difratograma da amostra de Z100 (ZnO) revela a presença de uma estrutura do tipo wurtzita (grupo espacial $P6_3mc$, ICSD 82029, $a = b = 3,249 \text{ \AA}$, $c = 5,206 \text{ \AA}$) [156], sem a presença de estrutura secundária. Pode-se observar que os picos de difração localizados entre 30° e 40° apresenta uma pequena diminuição na intensidade à medida que aumenta a concentração de Co na estrutura. Esse resultado, provavelmente ocorre, como consequência de uma orientação preferencial do ZnO ao longo dos planos relacionados a esses picos, principalmente ao plano (002) em $2\theta = 34^\circ$, onde a substituição de Zn^{2+} por íons Co^{2+} na rede do óxido leva à desordem e à tensão no retículo [159, 160]. Os picos de difração da amostra C100 (Co_3O_4), por sua vez, estão de acordo com o cartão ICSD 28158 (grupo espacial Fd-3m, estrutura do tipo espinélio, $a = b = c = 8,08 \text{ \AA}$) [161].

Os picos de difração referentes ao ZnO aparecem até a adição de 70 mol% Co, havendo apenas uma diminuição na intensidade dos mesmos, sugerindo a presença de duas fases (óxido de zinco e óxido de cobalto). A maioria dos picos da estrutura do tipo espinélio de Co_3O_4 aparecem a partir da adição de 20 mol% do íon cobalto na síntese. Este resultado sugere que o ZnO pode ser dopado com cobalto adicionando-o à uma concentração máxima próxima de 20 mol%.

O tamanho de cristalito destas amostras foi calculado pela equação de Scherrer. Os picos escolhidos para o cálculo foram os referentes aos planos (101) (mais intenso do ZnO) para as amostras com até 30 mol% de cobalto e (311) (mais intenso do Co_3O_4) para as

amostras de 80, 90 e 100 mol% de cobalto. As tabelas 2 e Tabela 3 mostram os resultados encontrados.

Tabela 2. Valor de diâmetro médio de cristalito (d_{101}) para os óxidos de zinco puro e com concentração de cobalto de 10, 20 e 30 mol%.

Amostra	d_{101} (nm)
Z100	24
C10Z90	29
C20Z80	27
C30Z70	36

Tabela 3. Valor de diâmetro médio de cristalito (d_{311}) para os óxidos contendo 80/20, 90/10 e 100/0 mol% (Co/Zn).

Amostra	d_{311} (nm)
C80Z20	32
C90Z10	36
C100	30

Pode-se observar que as amostras de óxido de zinco com até 20 mol% de cobalto apresentam um tamanho médio aproximado de 25-27 nm, que puderam ser também observadas por microscopia eletrônica de transmissão. É importante destacar que a adição de 30 mol% de cobalto leva a uma variação mais significativa de tamanho, provavelmente devido à mudança da estrutura cristalina (de wurtzita à espinélio), apresentando um valor próximo (34 nm) aos encontrados para as amostras de óxido de cobalto dopadas com zinco (Tabela 3).

Pelo fato de haver uma mistura dos dois óxidos (de zinco e de cobalto) nas amostras contendo acima de 30 mol% de Co, não foi possível determinar o tamanho médio dos cristalitos das mesmas. As micrografias obtidas por MET (Figura 22) destas amostras mostram estes resultados.

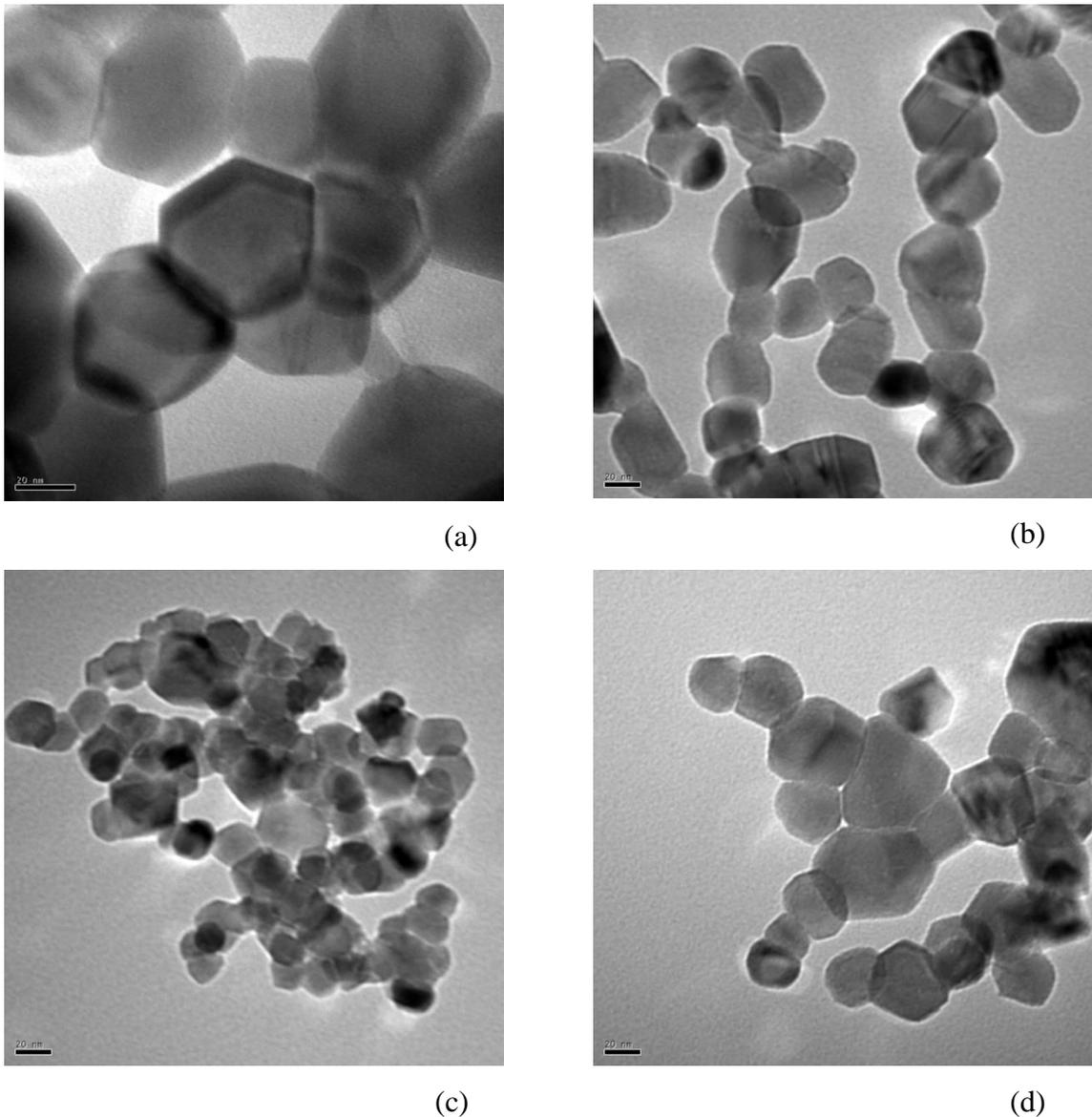


Figura 22. Imagens de MET obtidas das amostras de Z100 (a), C10Z90 (b), C20Z80 (c) e C30Z70 (d).

É possível observar que as amostras apresentam tamanho médio de cristalito ao redor de 25 nm, como estimado pela equação de Scherrer, apresentando polidispersão de tamanho. As imagens de MET revelam também que as nanopartículas de ZnO apresentam morfologia hexagonal. Estas imagens, juntamente com as técnicas anteriormente descritas para a caracterização estrutural e morfológica das amostras revelam que o tamanho das nanopartículas não varia significativamente com o aumento da concentração de cobalto até aproximadamente 30 mol% de cobalto na matriz de ZnO. A diferença entre os raios divalentes, do cobalto de alto spin na coordenação tetraédrica (0,58 Å) e o zinco divalente de coordenação tetraédrica (0,60 Å) é muito pequena. Como consequência, mudanças nos

parâmetros de célula com a substituição de Zn^{2+} por Co^{2+} no retículo cristalino é também pequena [162].

A Figura 23 apresenta os espectros fotoacústicos obtidos para as amostras de óxido de zinco e zinco-cobalto, com 10, 20 e 30 mol% de cobalto, que permitem observar que o aumento na quantidade de cobalto provoca um deslocamento da curva de absorção para a região do vermelho, diminuindo os valores de banda “gap” (melhor verificado na Figura 23). Esse fenômeno é contrário ao bem conhecido efeito de Burstein-Moss, que afirma que o aumento na concentração de átomos dopantes na rede cristalina de óxidos semicondutores leva a um alargamento da banda óptica proibida para valores de maior energia quando a densidade de elétrons aumenta, deslocando a curva para o azul [130]. Este comportamento pode ser atribuído às interações de troca entre os elétrons da banda $sp-d$, entre a banda sp do ZnO e os elétrons d do íon Co^{2+} [163, 164], além de permitir a observação devido à presença de íons Co^{2+} na estrutura cristalina do óxido de zinco. A incorporação do íon Co^{2+} na estrutura cristalina do óxido de zinco pode ser observada a partir de uma banda de absorção na região de 650 nm (região do vermelho), e está diretamente relacionada à cor verde oliva da amostra (cor complementar) [19], como pode ser visto nas Figura 19 e Figura 23. Entre 550 e 700 nm, pode-se observar três bandas de absorção dos íons Co^{2+} , cujas intensidades aumentam com o aumento da concentração dos mesmos [165]. De acordo com a teoria do campo ligante, essas bandas são causadas pela transição $d-d$ ($3d^7$) do íon Co^{2+} tetraedricamente coordenado, associadas às transições ${}^4\text{A}_2(\text{F}) \rightarrow {}^2\text{E}(\text{G})$ (560 nm), ${}^4\text{A}_2(\text{F}) \rightarrow {}^4\text{T}_1(\text{P})$ (612 nm), e ${}^4\text{A}_2(\text{F}) \rightarrow {}^2\text{A}_1(\text{G})$ (654 nm) [166]. A presença dessas sub-bandas de transição indica que uma parte dos íons Co^{2+} estão situados nos sítios Zn^{2+} da estrutura de ZnO, sem mudança na estrutura cristalina wurtzita do óxido [167, 168].

Amostras com maiores concentrações não estão apresentadas pelo fato de apresentarem um espectro semelhante ao de um corpo negro (tem absorvância unitária em todos os comprimentos de onda), não sendo possível a verificação de bandas discretas de energia.

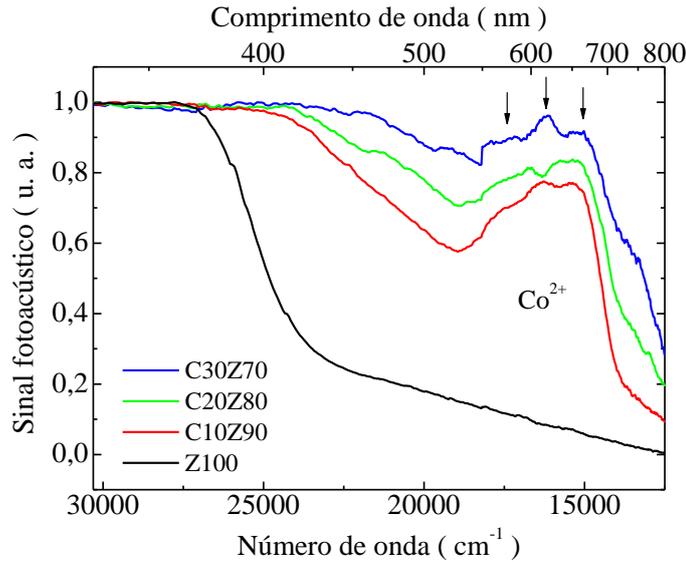


Figura 23. Espectro fotoacústico para as amostras de óxido de zinco e zinco-cobalto (10, 20 e 30 mol% de cobalto).

Por apresentarem um deslocamento para a região do vermelho além da presença de bandas de absorção do Co^{2+} , foram preparadas amostras com concentrações de cobalto entre 1 e 9 mol%.

Foram obtidos espectros de FTIR das amostras com baixas dopagens de cobalto (Figura 24) e, como pode ser observado, essas amostras apresentam apenas a banda referente ao estiramento Zn-O ($430\text{-}550\text{ cm}^{-1}$) [155], não apresentando diferenças significativas, embora o óxido de cobalto cúbico (CoO) possa estar presente em pequena quantidade, devido à substituição dos íons Zn^{2+} no retículo. De acordo com a literatura [157], o estiramento Co-O do óxido de cobalto cúbico aparece como uma banda na região de $\sim 507\text{ cm}^{-1}$. Este sinal não é visível, pois pode estar ocorrendo superposição com a banda Zn-O ou, essas pequenas quantidades de Co , estarem abaixo do limite de detecção da técnica de FTIR.

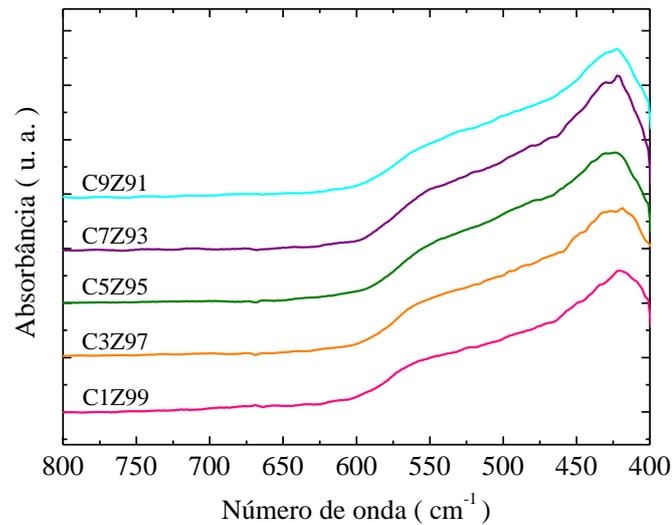


Figura 24. Espectros FTIR das amostras obtidas de ZnO com baixas dopagens de Co.

Da maneira semelhante, por meio dos difratogramas de raios-X, verificou-se que essas amostras contendo pequenas concentrações de íons cobalto (Figura 25) não apresentam pico de fase secundária após a dopagem. Isso é um indicativo de que a substituição do íon Zn^{2+} por Co^{2+} ocorreu sem mudança da estrutura cristalina do óxido de zinco [169, 170], sendo este um indicativo de formação de solução sólida [3]. A inexistência de outra fase secundária pode ser atribuída à similaridade de tamanho e isovalência dos íons Zn^{2+} e Co^{2+} , 0,60Å e 0,59Å, respectivamente [6].

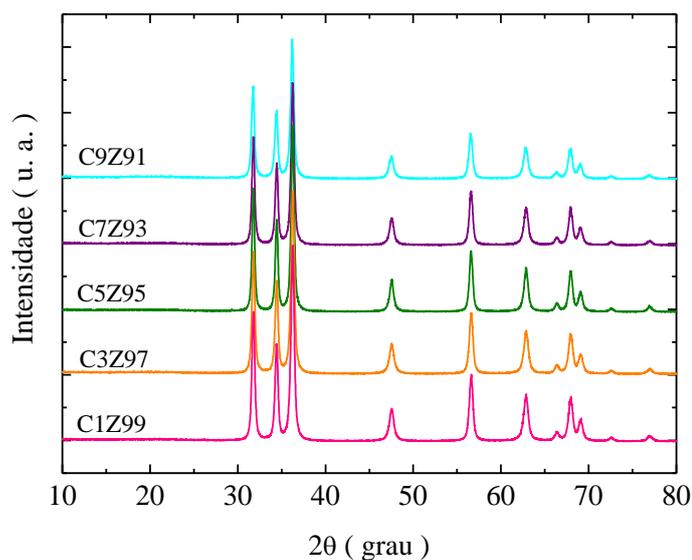


Figura 25. DRX das amostras obtidas de ZnO com baixas dopagens de Co.

Foram calculados os diâmetros médios de cristalito, também para as amostras dopadas com baixas concentrações de cobalto (Tabela 4), e observou-se que a adição de cobalto na estrutura do óxido de zinco não causou variação destes valores. Como verificado anteriormente, a substituição de íons zinco por íons cobalto não causa alteração no tamanho e estrutura cristalina do ZnO.

Tabela 4. Valor de diâmetro médio de cristalito (d_{101}) para os óxidos de zinco puro e com concentração de cobalto de 1, 3, 5, 7 e 9 mol%.

Amostra	d_{101} (nm)
C1Z99	22
C3Z97	24
C5Z95	22
C7Z93	24
C9Z91	22

Os espectros de sinal fotoacústico das amostras contendo 1, 3, 5, 7 e 9 mol% de cobalto (Figura 26) permitiram observar as bandas referentes à absorção de Co^{2+} , além de um deslocamento para o vermelho com o aumento dessa concentração.

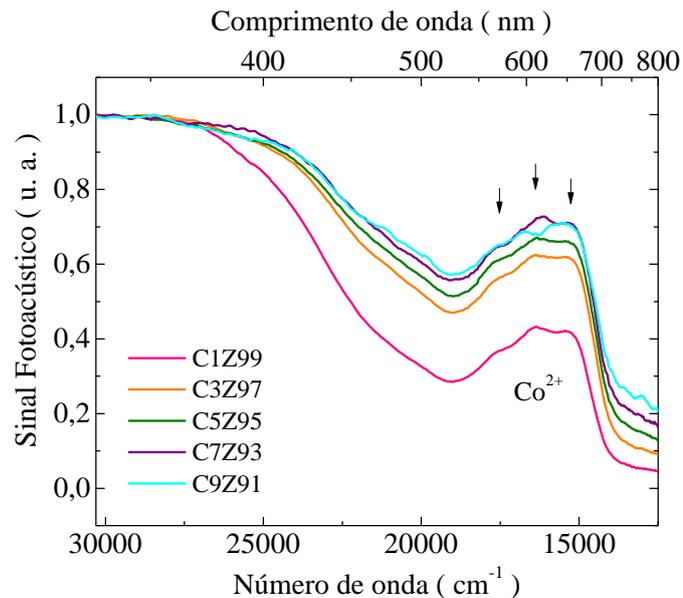


Figura 26. Espectro fotoacústico das amostras contendo 1, 3, 5, 7 e 9 mol% de cobalto.

Com base nos resultados de espectroscopia fotoacústica, foram obtidas, por extrapolação da equação de Tauc, as energias de banda “gap” das amostras, como apresentado na Figura 27, para Z100 e C100.

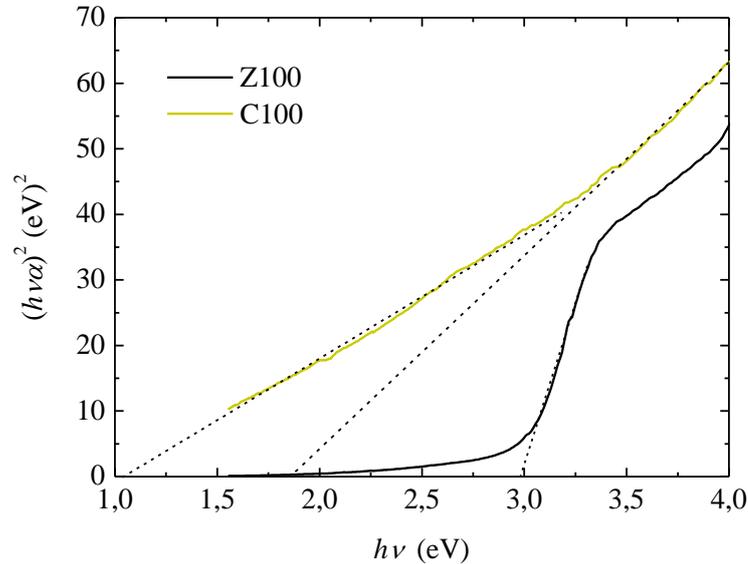


Figura 27. Curvas de $(h\nu\alpha)^2$ versus $(h\nu)$ para as amostras Z100 (óxido de zinco) e C100 (óxido de cobalto).

Pela extrapolação da porção linear das curvas é possível verificar que a amostra de ZnO apresenta uma energia de banda “gap” de 2,99 eV e a amostra de Co_3O_4 apresenta duas energias, referentes à transferência de carga de $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Co}^{2+}$, de 1,84 eV, enquanto que a de 1,05 eV está associado à transferência $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Co}^{3+}$ [171]. Comparando-se os valores de gap da amostra de óxido de zinco e das energias de transferência de carga da amostra de óxido de cobalto, pode-se verificar que esses valores são consideravelmente menores que os encontrados na literatura para os mesmo óxidos sintetizados por outros métodos [172-174]. Este fato pode estar relacionado à introdução de defeitos pontuais durante a reação.

A Figura 28 mostra a variação da energia de banda “gap” com o aumento da concentração (mol%) de cobalto. Os valores das energias de banda “gap” encontrados para as amostras diminuem com o aumento da concentração de cobalto confirmando a observação inicial do espectro de absorção fotoacústica no UV-Vis. Essa diminuição pode estar relacionada com a incorporação de íons do metal de transição no retículo cristalino do ZnO (mais níveis de energia são adicionados) gerando imperfeições, e também com a presença de defeitos pontuais (vacâncias de oxigênio) [175].

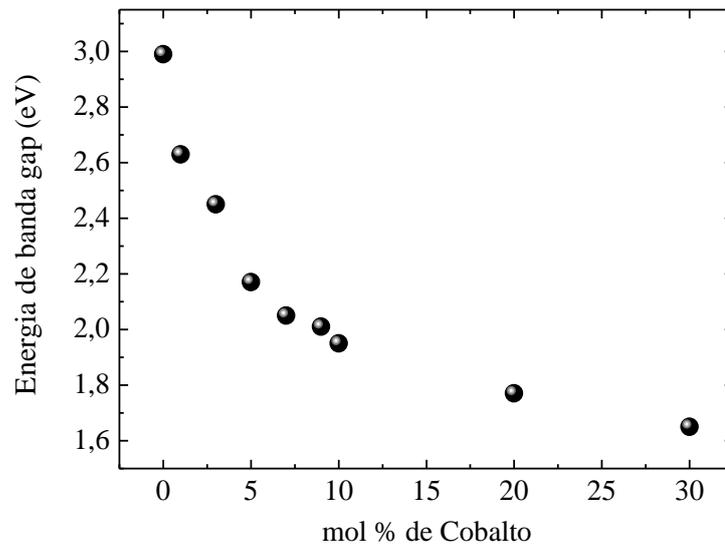


Figura 28. Variação da energia de banda “gap” (E_g) com aumento da concentração de cobalto (mol%).

Para concentrações de cobalto maiores que de 40 mol%, verifica-se a presença de duas transições (Figura 29), cujas energias não apresentam variação significativa com o aumento da concentração de cobalto. Isto sugere que a alteração na estrutura cristalina (de wurtzita à espinélio) diminui o efeito de imperfeições, causadas pelo cobalto, nas propriedades ópticas do material. Como dito anteriormente, o espectro de absorção fotoacústica das amostras mais escuras (concentrações maiores que 30 mol%) apresentou-se semelhante ao de um corpo negro, justificando a barra de erros alargada na determinação dessas energias.

Comparando-se essas energias de transição (oxigênio \rightarrow cobalto) com as energias do óxido de cobalto puro, é possível observar que a dopagem da estrutura espinélio com zinco também leva a uma redução na energia de banda “gap” (de 1,84 eV e 1,05 eV, para 1,39 eV e 0,96 eV).

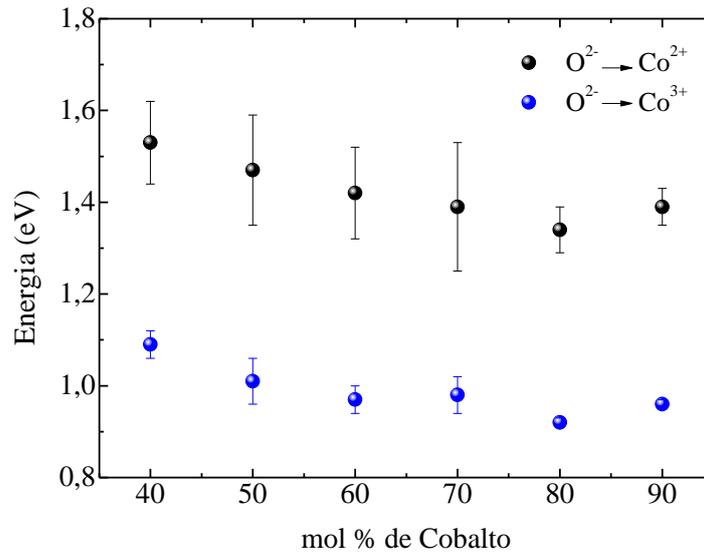


Figura 29. Energia das transições oxigênio \rightarrow cobalto em função da concentração de cobalto na amostra.

Medidas de espalhamento Raman foram realizadas a temperatura ambiente a fim de investigar as propriedades vibracionais das nanoestruturas sintetizadas. A espectroscopia Raman é uma técnica muito sensível à qualidade, defeitos estruturais e desordem do cristal, além de ser uma ferramenta não destrutível para verificação de semicondutores em escala nanométrica [149]. Devido à luminescência das amostras de diferentes proporções zinco/cobalto, os espectros foram obtidos com lasers de diferentes comprimentos de onda e estão apresentados nas figuras Figura 30, Figura 31 e Figura 32.

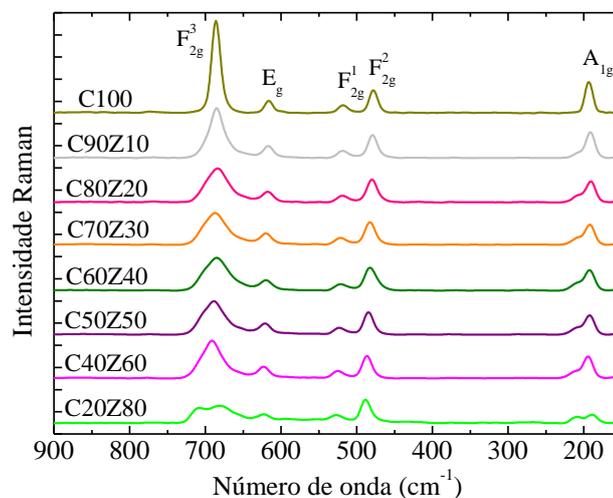


Figura 30. Espectros Raman das amostras contendo 20, 40, 50, 60, 70, 80, 90 e 100 mol% de cobalto, obtidos com laser de 785 nm.

No espectro Raman da amostra de óxido de cobalto (C100) podem-se observar 5 picos bem definidos localizados em 194, 478, 518, 616 e 686 cm^{-1} , que correspondem, respectivamente, aos modos cristalinos A_{1g} , F_{2g}^2 , F_{2g}^1 , E_g e F_{2g}^3 do Co_3O_4 , de acordo com a teoria de grupos [50]. Comparados aos picos dos modos de vibração ativos do Co_3O_4 monolítico, estes apresentam um deslocamento para menores números de onda [176]. Esse fenômeno é atribuído ao efeito do confinamento dos fônons ópticos em nanoestruturas que podem causar incerteza nos vetores de onda e então, um deslocamento dos picos Raman [141]. O espectro indica que a amostra de óxido de cobalto preparada consiste em uma única fase Co_3O_4 , confirmando o resultado obtido por DRX. Bandas características de óxido de cobalto cúbico (CoO) apareceriam em 455 e 675 cm^{-1} [177]. Pode-se afirmar que um aumento na quantidade de zinco presente na estrutura causa uma diminuição na intensidade dos picos, bem como um alargamento dos mesmos, principalmente o referente aos modos F_{2g}^3 e A_{1g} , além de aparecer um pequeno ombro no pico em 194 cm^{-1} a partir da adição de 10 mol% de zinco, indicando a existência de uma desordem no material. O mesmo se pode observar na amostra contendo 80 mol% de zinco, onde o pico referente ao modo F_{2g}^3 aparece duplicado.

Como discutido na Figura 25, a amostra contendo 30 mol% de Co apresentou picos de difração referentes à uma estrutura do tipo espinélio, característico do óxido de cobalto (Co_3O_4) além da fase wurtzita do ZnO. Por esse motivo, realizou-se um mapeamento Raman dessa amostra com o objetivo de confirmar a segregação de fases. Nesse mapeamento (Figura 31) foi possível verificar duas regiões (denominadas *I* e *II*) com diferentes perfis de espectros Raman. O espectro da região *I* (apresentada em vermelho na Figura 31(b)) é característico da amostra de Co_3O_4 [50] com picos bem definidos referentes aos cinco modos cristalinos que esse óxido apresenta. Já o espectro referente à região *II* (região em azul na Figura 31(b)) da amostra apresenta esses picos do óxido de cobalto (alguns deles apresentando um pequeno deslocamento), uma redução na intensidade dos picos referentes aos modos F_{2g}^3 e A_{1g} e a aparição de ombros em 213 e 656 cm^{-1} . Isso confirma a existência de duas fases na amostra: uma fase correspondente ao óxido de cobalto de estrutura espinélio e outra de óxido de cobalto modificado com a dopagem de zinco, confirmada também pelos picos adicionais.

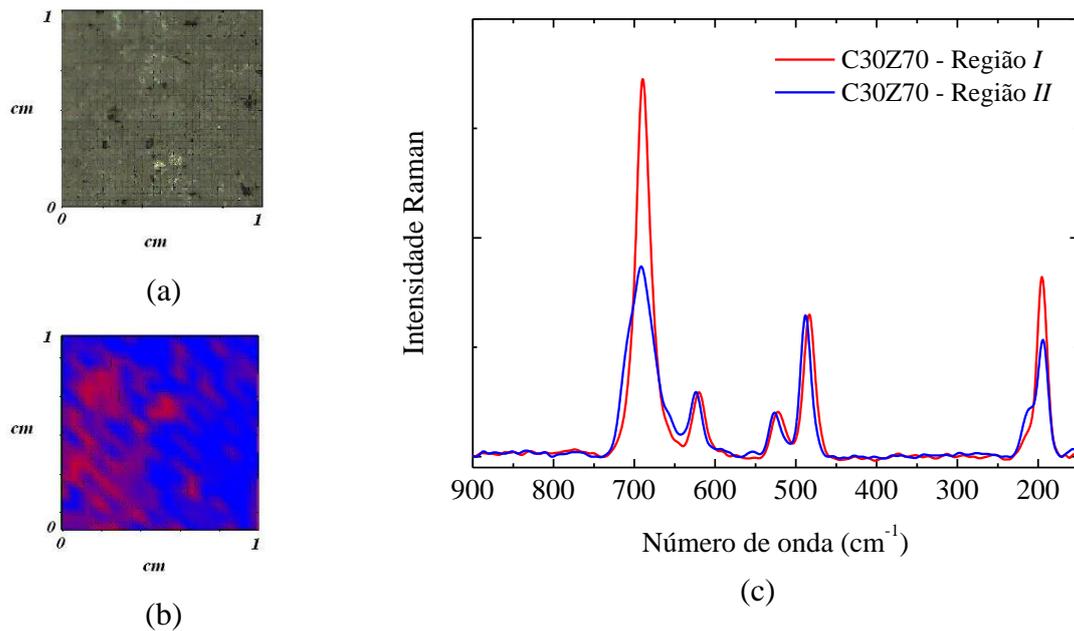


Figura 31. Análise da amostra de C30Z70 por espectroscopia Raman: (a) Imagem da amostra C30Z70 obtida pelo microscópio do espectrômetro SENTERRA. (b) Imagem obtida por meio do mapeamento da amostra indicando regiões de diferentes espectros (apresentados em (c)). A cor do mapeamento indica o respectivo espectro Raman.

Para as amostras de óxido de zinco dopadas com até 10 mol% de cobalto, os espectros Raman foram obtidos com um laser de 532 nm. Os resultados obtidos estão apresentados na Figura 32.

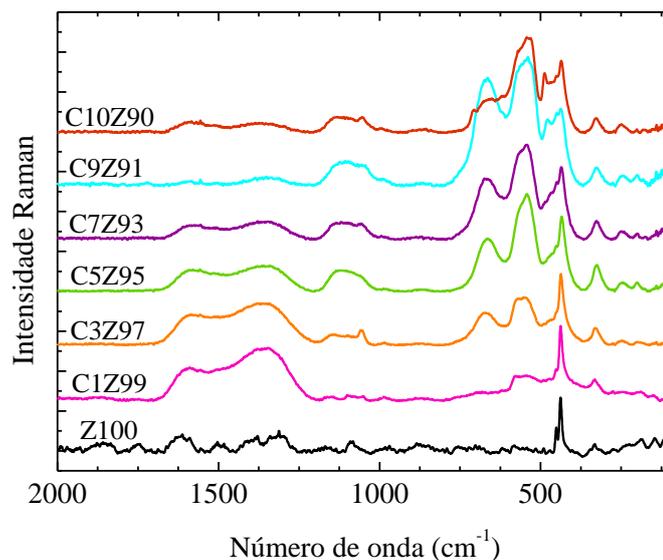


Figura 32. Espectros Raman das amostras de óxido de zinco dopadas com até 10 mol% de cobalto.

O pico estreito na região de 435 cm^{-1} pode estar associado ao modo óptico de fônon (excitação mecânica que se propaga pela rede cristalina de um sólido) não polar E_2 (alto) do ZnO. Esse modo de vibração está relacionado ao movimento dos átomos de oxigênio e é um modo Raman ativo da estrutura wurtzita de ZnO [131, 178, 179]. A presença deste modo de vibração em todas as amostras indica uma estrutura hexagonal wurtzita, que é consistente com o resultado obtido por DRX [5]. O pico na região de, aproximadamente, 330 cm^{-1} está associado ao modo de vibração de segunda ordem e, o modo AM_1 centrado em 540 cm^{-1} pode estar relacionado ao modo de fônon *quasi-LO* devido a abundantes defeitos superficiais de doadores, tais como vacâncias de oxigênio ou de zinco intersticiais, limitada nos sítios de cobalto tetraédrico [40, 169]. A existência desse modo de vibração mostra a incorporação do íon Co na rede do ZnO. Além disso, com o aumento da concentração de cobalto, há o aparecimento de um pequeno pico (mais visível nas amostras C9Z91 e C10Z90) localizado entre 475 e 484 cm^{-1} . A literatura reporta a existência desse pico em amostras de óxido de zinco dopadas com outros elementos, o que mostra que esta vibração não é específica do dopante, mas da inserção do dopante nos sítios intersticiais (sua intensidade aumenta com a concentração de dopante) [180, 181].

6. CONCLUSÕES

Foi possível sintetizar óxidos de zinco e cobalto nanoparticulados puros (ZnO e Co_3O_4) e mistos (de Zn/Co) com diferentes concentrações dos metais utilizando um método, baseado na técnica sol-gel, relativamente simples e rápido, de baixo custo e reprodutível. O óxido de zinco pôde ser dopado com até, aproximadamente, 10 mol% de cobalto. Os espectros de absorção fotoacústica confirmaram a presença de uma banda na região entre 550 e 700 nm referente ao íon Co^{2+} . Permitiram concluir, que o aumento na concentração de cobalto diminui o valor da energia de banda “gap”. Essa diminuição está relacionada com a desordem estrutural causada pela incorporação de cobalto na matriz de ZnO, que pôde ser comprovada pela espectroscopia de espalhamento Raman. Foi observado uma diminuição dessa energia de 2,99 eV (Z100) para 1,65 eV (amostra contendo 30 mol% de cobalto). Foi possível verificar ainda, a partir da concentração onde aparecem duas fases (40 mol% de Co), que duas regiões de gap são observadas nas curvas de Tauc, as quais estão relacionadas às transições do oxigênio com duas formas do íon cobalto (Co^{2+} e Co^{3+}). Para concentrações maiores que 30 mol% de cobalto, as amostras apresentaram duas energias de transição $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Co}^{2+}$ e $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Co}^{3+}$, de valores médios 1,53 eV e 1,05 eV, respectivamente. As análises de FTIR e DRX permitiram observar tanto as modificações estruturais das amostras com o aumento da concentração de cobalto, como a presença de cobalto coordenado tetraedricamente e octaedricamente. Para as amostras com concentração de cobalto entre 30 e 70 mol%, observou-se mudança na estrutura (aparecimento de picos referentes à estrutura do tipo espinélio do óxido de cobalto). O tamanho e a morfologia das partículas foram observados por MET, onde a forma hexagonal manteve-se inalterada com a dopagem e o tamanho médio foi mantido em torno de 25-34 nm. Assim, os resultados obtidos mostraram que o método de síntese é adequado para a obtenção de óxidos dopados nanoestruturados com propriedades eletrônicas, ópticas e morfológicas interessantes, sobretudo em comparação aos resultados encontrados na literatura, como exposto no início deste trabalho.

7. REFERÊNCIAS

1. THOMPSON, D. Nanotechnology: Basic science and emerging technologies. **Gold Bulletin**, v. 35, p. 135-136, 2002.
2. DURÁN, N.; MATTOSO, L. H. C.; DE MORAIS, P. C., **Nanotecnologia: Introdução, Preparação e Caracterização de Nanomateriais e Exemplos de Aplicação**. Artliber. 2006.
3. CALLISTER, W. D., **Ciência e Engenharia de Materiais - Uma Introdução**. 8 ed: LTC. 2002. 724.
4. ZHANG, L. Q.; YE, Z. Z.; LU, B.; LU, J. G.; ZHANG, Y. Z.; ZHU, L. P.; HUANG, J. Y.; ZHANG, W. G.; HUANG, J.; ZHANG, J.; JIANG, J.; WU, K. W.; XIE, Z. Ferromagnetism induced by donor-related defects in Co-doped ZnO thin films. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 509, p. 2149-2153, 2011.
5. XU, X. Y.; CAO, C. B. Hydrothermal synthesis of Co-doped ZnO flakes with room temperature ferromagnetism. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 501, p. 265-268, 2010.
6. SHARMA, P. K.; DUTTA, R. K.; PANDEY, A. C. Alteration of magnetic and optical properties of ultrafine dilute magnetic semiconductor ZnO:Co²⁺ nanoparticles. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 345, p. 149-153, 2010.
7. RIAZ, S.; NASEEM, S.; XU, Y. B. Room temperature ferromagnetism in sol-gel deposited un-doped ZnO films. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 59, p. 584-590, 2011.
8. LI, P.; WANG, S.; LI, J.; WEI, Y. Structural and optical properties of Co-doped ZnO nanocrystallites prepared by a one-step solution route. **J. Lumin.**, v. 132, p. 220-225, 2012.
9. ZHUGE, L. J.; WU, X. M.; WU, Z. F.; YANG, X. M.; CHEN, X. M.; CHEN, Q. Structure and deep ultraviolet emission of Co-doped ZnO films with Co₃O₄ nano-clusters. **Materials Chemistry and Physics**, v. 120, p. 480-483, 2010.
10. RAMIREZ, M. A.; SIMOES, A. Z.; MARQUEZ, M. A.; MANIETTE, Y.; CAVALHEIRO, A. A.; VARELA, J. A. Characterization of ZnO-degraded varistors used in high-tension devices. **Materials Research Bulletin**, v. 42, p. 1159-1168, 2007.
11. CAROTTA, M. C.; CERVI, A.; DI NATALE, V.; GHERARDI, S.; GIBERTI, A.; GUIDI, V.; PUZZOVIO, D.; VENDEMIATI, B.; MARTINELLI, G.; SACERDOTI, M.; CALESTANI, D.; ZAPPETTINI, A.; ZHA, M.; ZANOTTI, L. ZnO gas sensors: A

comparison between nanoparticles and nanotetrapods-based thick films. **Sensors and Actuators B-Chemical**, v. 137, p. 164-169, 2009.

12. GEORGE, A.; KUMARI, P.; SOIN, N.; ROY, S. S.; MCLAUGHLIN, J. A. Microstructure and field emission characteristics of ZnO nanoneedles grown by physical vapor deposition. **Materials Chemistry and Physics**, v. 123, p. 634-638, 2010.

13. MOU, J. X.; ZHANG, W. G.; FAN, J.; DENG, H.; CHEN, W. Facile synthesis of ZnO nanobullets/nanoflakes and their applications to dye-sensitized solar cells. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 509, p. 961-965, 2011.

14. HONGSITH, N.; WONGRAT, E.; KERDCHAROEN, T.; CHOOPUN, S. Sensor response formula for sensor based on ZnO nanostructures. **Sensors and Actuators B-Chemical**, v. 144, p. 67-72, 2010.

15. BAI, Z. K.; XIE, C. S.; ZHANG, S. P.; XU, W. L.; XU, J. Microwave sintering of ZnO nanopowders and characterization for gas sensing. **Materials Science and Engineering B-Advanced Functional Solid-State Materials**, v. 176, p. 181-186, 2011.

16. HAYAT, K.; GONDAL, M. A.; KHALED, M. M.; AHMED, S.; SHEMSI, A. M. Nano ZnO synthesis by modified sol gel method and its application in heterogeneous photocatalytic removal of phenol from water. **Applied Catalysis A-General**, v. 393, p. 122-129, 2011.

17. KITTURE, R.; KOPPIKAR, S. J.; KAUL-GHANEKAR, R.; KALE, S. N. Catalyst efficiency, photostability and reusability study of ZnO nanoparticles in visible light for dye degradation. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 72, p. 60-66, 2011.

18. GU, J. J.; LIU, L. H.; LI, H. T.; XU, Q.; SUN, H. Y. Annealing effects on structural and magnetic properties of Co-doped ZnO nanowires synthesized by an electrodeposition process. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 508, p. 516-519, 2010.

19. FREEDSMAN, J. J.; KENNEDY, L. J.; KUMAR, R. T.; SEKARAN, G.; VIJAYA, J. J. Studies on the structural and optical properties of zinc oxide nanobushes and Co-doped ZnO self-aggregated nanorods synthesized by simple thermal decomposition route. **Materials Research Bulletin**, v. 45, p. 1481-1486, 2010.

20. WANG, B. Q.; XIA, C. H.; IQBAL, J.; TANG, N. J.; SUN, Z. R.; LV, Y.; WU, L. Influences of Co doping on the structural, optical and magnetic properties of ZnO nanorods synthesized by hydrothermal route. **Solid State Sciences**, v. 11, p. 1419-1422, 2009.

21. VARGHESE, B.; HOONG, T. C.; YANWU, Z.; REDDY, M. V.; CHOWDARI, B. V. R.; WEE, A. T. S.; VINCENT, T. B. C.; LIM, C. T.; SOW, C. H. Co₃O₄ nanostructures with

different morphologies and their field-emission properties. **Advanced Functional Materials**, v. 17, p. 1932-1939, 2007.

22. LIU, Y.; ZHANG, X. G.; WU, Y. Hydrothermal synthesis of Co_3O_4 with different morphologies and the improvement of lithium storage properties. **Materials Chemistry and Physics**, v. 128, p. 475-482, 2011.

23. LI, W. Y.; XU, L. N.; CHEN, J. Co_3O_4 nanomaterials in lithium-ion batteries and gas sensors. **Advanced Functional Materials**, v. 15, p. 851-857, 2005.

24. DE RIVAS, B.; LOPEZ-FONSECA, R.; JIMENEZ-GONZALEZ, C.; GUTIERREZ-ORTIZ, J. I. Synthesis, characterization and catalytic performance of nanocrystalline Co_3O_4 for gas-phase chlorinated VOC abatement. **Journal of Catalysis**, v. 281, p. 88-97, 2011.

25. TONIOLO, J. C.; TAKIMI, A. S.; BERGMANN, C. P. Nanostructured cobalt oxides (Co_3O_4 and CoO) and metallic Co powders synthesized by the solution combustion method. **Materials Research Bulletin**, v. 45, p. 672-676, 2010.

26. FREESTONE, I.; MEEKS, N.; SAX, M.; HIGGITT, C. The Lycurgus Cup - A Roman nanotechnology. **Gold Bulletin**, v. 40, p. 270-277, 2007.

27. FIOHAIS, C. **De Rerum Natura**, 2007. Disponível em: <<http://dererummundi.blogspot.com/2007/05/breve-histria-da-nanotecnologia.html>>. Acesso em: 19/01/2012.

28. TANIGUCHI, N. Current Status in, and Future Trends of, Ultraprecision Machining and Ultrafine Materials Processing. **CIRP Annals - Manufacturing Technology**, v. 32, p. 573-582, 1983.

29. HUANG, C.; NOTTEN, A.; RASTERS, N. Nanoscience and technology publications and patents: a review of social science studies and search strategies. **Journal of Technology Transfer**, v. 36, p. 145-172, 2011.

30. WHITESIDES, G. M. Nanoscience, nanotechnology, and chemistry. **Small**, v. 1, p. 172-9, 2005.

31. ROCO, M.; BAINBRIDGE, W. S. Societal implications of nanoscience and nanotechnology: Maximizing human benefit. **Journal of Nanoparticle Research**, v. 7, p. 1-13, 2005.

32. PANDEY, A.; SINGH, A. K.; MAURYA, S. K.; RAI, R.; SHUKLA, H. S. Nanoscience and their biological importance: Human health and disease. **Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures**, v. 3, p. 141-146, 2008.

33. TEJRAL, G.; PANYALA, N. R.; HAVEL, J. Carbon nanotubes: toxicological impact on human health and environment. **Journal of Applied Biomedicine**, v. 7, p. 1-13, 2009.

34. RODRIGUES, D. H.; ALCALDE, A. M.; DANTAS, N. O. Synthesis and characterization of MnTe nanocrystals in glass. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 352, p. 3540-3543, 2006.
35. ARISI, E.; BERGENTI, I.; DEDIU, V.; LOI, M. A.; MUCCINI, M.; MURGIA, M.; RUANI, G.; TALIANI, C.; ZAMBONI, R. Organic light emitting diodes with spin polarized electrodes. **Journal of Applied Physics**, v. 93, p. 7682-7683, 2003.
36. OHNO, H. Making Nonmagnetic Semiconductors Ferromagnetic. **Science**, v. 281, p. 951-956, 1998.
37. JACZYŃSKI, M.; KOSSUT, J.; GAŁAŻKA, R. R. Influence of Exchange Interaction on the Quantum Transport Phenomena in $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$. **Physica Status Solidi (B)**, v. 88, p. 73-85, 1978.
38. GAJ, J. A.; GINTER, J.; GAŁAŻKA, R. R. Exchange Interaction of Manganese $3d^5$ States with Band Electrons in $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$. **Physica Status Solidi (b)**, v. 89, p. 655-662, 1978.
39. PENG, Y.; HUO, D.; HE, H.; LI, Y.; LI, L.; WANG, H.; QIAN, Z. Characterization of ZnO:Co particles prepared by hydrothermal method for room temperature magnetism. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 324, p. 690-694, 2012.
40. SAMANTA, K.; BHATTACHARYA, P.; KATIYAR, R. S.; IWAMOTO, W.; PAGLIUSO, P. G.; RETTORI, C. Raman scattering studies in dilute magnetic semiconductor $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$. **Physical Review B**, v. 73, p., 2006.
41. DIETL, T.; OHNO, H.; MATSUKURA, F. Hole-mediated ferromagnetism in tetrahedrally coordinated semiconductors. **Phys. Rev. B**, v. 63, p., 2001.
42. ZAK, A. K.; MAJID, W. H. A.; DARROUDI, M.; YOUSEFI, R. Synthesis and characterization of ZnO nanoparticles prepared in gelatin media. **Materials Letters**, v. 65, p. 70-73, 2011.
43. SARSARI, I. A.; SALAMATI, H.; KAMELI, P.; RAZAVI, F. S. Optical, Structural, and Magnetic Properties of ZnO:Co Nanoparticles Prepared by a Thermal Treatment of Ball Milled Precursors. **Journal of Superconductivity and Novel Magnetism**, v. 24, p. 2293-2298, 2011.
44. HE, Z.; ZHANG, Q.; LI, Y.; WANG, H. Distribution-tunable growth of ZnO nanorods on the inner walls of microcapillaries from reverse micelle deriving seed patterns. **Materials Chemistry and Physics**, v. 119, p. 222-229, 2010.

45. BANERJEE, P.; CHAKRABARTI, S.; MAITRA, S.; DUTTA, B. K. Zinc oxide nanoparticles – Sonochemical synthesis, characterization and application for photo-remediation of heavy metal. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 19, p. 85-93, 2012.
46. SANCHEZ, C.; DORIA, J.; PAUCAR, C.; HERNANDEZ, M.; MOSQUERA, A.; RODRIGUEZ, J. E.; GOMEZ, A.; BACA, E.; MORAN, O. Nanocrystalline ZnO films prepared via polymeric precursor method (Pechini). **Physica B-Condensed Matter**, v. 405, p. 3679-3684, 2010.
47. KANJWAL, M. A.; SHEIKH, F. A.; BARAKAT, N. A. M.; CHRONAKIS, I. S.; KIM, H. Y. Co₃O₄-ZnO hierarchical nanostructures by electrospinning and hydrothermal methods. **Applied Surface Science**, v. 257, p. 7975-7981, 2011.
48. NAIR, M. G.; NIRMALA, M.; REKHA, K.; ANUKALIANI, A. Structural, optical, photo catalytic and antibacterial activity of ZnO and Co doped ZnO nanoparticles. **Materials Letters**, v. 65, p. 1797-1800, 2011.
49. RASOULI, S.; MOEEN, S. J. Combustion synthesis of Co-doped zinc oxide nanoparticles using mixture of citric acid-glycine fuels. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 509, p. 1915-1919, 2011.
50. LOUARDI, A.; RMILI, A.; OUACHTARI, F.; BOUAOUD, A.; ELIDRISSI, B.; ERGUIG, H. Characterization of cobalt oxide thin films prepared by a facile spray pyrolysis technique using perfume atomizer. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 509, p. 9183-9189, 2011.
51. BHARGAVA, R.; SHARMA, P. K.; DUTTA, R. K.; KUMAR, S.; PANDEY, A. C.; KUMAR, N. Influence of Co-doping on the thermal, structural, and optical properties of sol-gel derived ZnO nanoparticles. **Materials Chemistry and Physics**, v. 120, p. 393-398, 2010.
52. LEMINE, O. M.; LOULY, M. A.; AL-AHMARI, A. M. Planetary milling parameters optimization for the production of ZnO nanocrystalline. **International Journal of the Physical Sciences**, v. 5, p. 2721-2729, 2010.
53. VAIDYA, S.; AHMED, J.; GANGULI, A. K. Controlled synthesis of nanomaterials using reverse micelles. **Defence Science Journal**, v. 58, p. 531, 2008.
54. MALIK, M. A.; WANI, M. Y.; HASHIM, M. A. Microemulsion method: A novel route to synthesize organic and inorganic nanomaterials: 1st Nano Update. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 5, p. 397-417, 2012.
55. LI, X.; HE, G.; XIAO, G.; LIU, H.; WANG, M. Synthesis and morphology control of ZnO nanostructures in microemulsions. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 333, p. 465-473, 2009.

56. GANGULI, A. K.; VAIDYA, S.; AHMAD, T. Synthesis of nanocrystalline materials through reverse micelles: A versatile methodology for synthesis of complex metal oxides. **Bulletin of Materials Science**, v. 31, p. 415-419, 2008.
57. YU, W.; LI, G.; ZHOU, L. Sonochemical synthesis and photoluminescence properties of rare-earth phosphate core/shell nanorods. **Journal of Rare Earths**, v. 28, p. 171-175, 2010.
58. ANGELUCCI, C. A.; D’VILLA SILVA, M.; NART, F. C. Preparation of platinum–ruthenium alloys supported on carbon by a sonochemical method. **Electrochimica Acta**, v. 52, p. 7293-7299, 2007.
59. LÉVÊQUE, J.-M.; FUJITA, M.; BOSSON, A.; SOHMIYA, H.; PÉTRIER, C.; KOMATSU, N.; KIMURA, T. Secondary sonochemical effect on Mo-catalyzed bromination of aromatic compounds. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 18, p. 753-756, 2011.
60. KOWSARI, E. Sonochemically assisted synthesis and application of hollow spheres, hollow prism, and coralline-like ZnO nanophotocatalyst. **Journal of Nanoparticle Research**, v. 13, p. 3363-3376, 2011.
61. ASKARINEJAD, A.; ALAVI, M. A.; MORSALI, A. Sonochemically Assisted Synthesis of ZnO Nanoparticles: A Novel Direct Method. **Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering (IJCCE)**, v., p., 2011.
62. ZHOU, S.; YUAN, R.; LOU, S.; WANG, Y.; YUAN, H.; ZHU, G.; LIU, L.; HAO, Y.; LI, N. Sonochemical synthesis and optical properties of amorphous ZnO nanowires. **Journal of Nanoparticle Research**, v. 13, p. 4511-4518, 2011.
63. JING, G.; ZHOU, Z.; SONG, L.; DONG, M. Ultrasound enhanced adsorption and desorption of chromium (VI) on activated carbon and polymeric resin. **Desalination**, v. 279, p. 423-427, 2011.
64. PERELSHTEIN, I.; APPLEROT, G.; PERKAS, N.; WEHRSCHEITZ-SIGL, E.; HASMANN, A.; GUEBITZ, G. M.; GEDANKEN, A. Antibacterial Properties of an In Situ Generated and Simultaneously Deposited Nanocrystalline ZnO on Fabrics. **Acs Applied Materials & Interfaces**, v. 1, p. 363-366, 2009.
65. JIANG, W.; SUN, Z.; LI, F.; CHEN, K.; LIU, T.; LIU, J.; ZHOU, T.; GUO, R. A novel approach to preparing magnetic protein microspheres with core-shell structure. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 323, p. 435-439, 2011.
66. BARROS, B. S.; BARBOSA, R.; SANTOS, N. R.; BARROS, T. S.; SOUZA, M. A. Synthesis and X-ray diffraction characterization of nanocrystalline ZnO obtained by Pechini method. **Inorganic Materials**, v. 42, p. 1348-1351, 2006.

67. WU, Y.; WANG, X. Preparation and characterization of single-phase α -Fe₂O₃ nano-powders by Pechini sol-gel method. **Materials Letters**, v. 65, p. 2062-2065, 2011.
68. HE, G.; CAI, J. H.; NI, G. ZnO thin films prepared by a modified water-based Pechini method. **Materials Chemistry and Physics**, v. 110, p. 110-114, 2008.
69. XIAO, Q.; ZHANG, J.; XIAO, C.; TAN, X. Photocatalytic decolorization of methylene blue over Zn_{1-x}Co_xO under visible light irradiation. **Materials Science and Engineering: B**, v. 142, p. 121-125, 2007.
70. SUCHANEK, W. L. Systematic study of hydrothermal crystallization of zinc oxide (ZnO) nano-sized powders with superior UV attenuation. **Journal of Crystal Growth**, v. 312, p. 100-108, 2009.
71. SRIVASTAVA, M.; CHAUBEY, S.; OJHA, A. K. Investigation on size dependent structural and magnetic behavior of nickel ferrite nanoparticles prepared by sol-gel and hydrothermal methods. **Materials Chemistry and Physics**, v. 118, p. 174-180, 2009.
72. MENG, F.; YIN, J.; DUAN, Y. Q.; YUAN, Z.-H.; BIE, L. J. Co-precipitation synthesis and gas-sensing properties of ZnO hollow sphere with porous shell. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 156, p. 703-708, 2011.
73. MILLOT, N.; LE GALLET, S.; AYMES, D.; BERNARD, F.; GRIN, Y. Spark plasma sintering of cobalt ferrite nanopowders prepared by coprecipitation and hydrothermal synthesis. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 27, p. 921-926, 2007.
74. KRIPAL, R.; GUPTA, A. K.; SRIVASTAVA, R. K.; MISHRA, S. K. Photoconductivity and photoluminescence of ZnO nanoparticles synthesized via co-precipitation method. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 79, p. 1605-1612, 2011.
75. WANG, M. H.; YAO, C.; ZHANG, N. F. Degradation characteristics of low-voltage ZnO varistor manufactured by chemical coprecipitation processing. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 202, p. 406-411, 2008.
76. EL-OKR, M. M.; SALEM, M. A.; SALIM, M. S.; EL-OKR, R. M.; ASHOUSH, M.; TALAAT, H. M. Synthesis of cobalt ferrite nano-particles and their magnetic characterization. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 323, p. 920-926, 2011.
77. KUMAR, V. R.; WARIAR, P. R. S.; PRASAD, V. S.; KOSHY, J. A novel approach for the synthesis of nanocrystalline zinc oxide powders by room temperature co-precipitation method. **Materials Letters**, v. 65, p. 2059-2061, 2011.
78. ROHILLA, S.; KUMAR, S.; AGHAMKAR, P.; SUNDER, S.; AGARWAL, A. Investigations on structural and magnetic properties of cobalt ferrite/silica nanocomposites

prepared by the coprecipitation method. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 323, p. 897-902, 2011.

79. WANG, J.; DENG, T.; LIN, Y.; YANG, C.; ZHAN, W. Synthesis and characterization of CoFe_2O_4 magnetic particles prepared by co-precipitation method: Effect of mixture procedures of initial solution. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 450, p. 532-539, 2008.

80. PAREKH, K. Effect of preparative conditions on magnetic properties of CoFe_2O_4 nanoparticles. **Indian Journal of Pure & Applied Physics**, v. 48, p. 581-585, 2010.

81. MAAZ, K.; KARIM, S.; MASHIATULLAH, A.; LIU, J.; HOU, M. D.; SUN, Y. M.; DUAN, J. L.; YAO, H. J.; MO, D.; CHEN, Y. F. Structural analysis of nickel doped cobalt ferrite nanoparticles prepared by coprecipitation route. **Physica B-Condensed Matter**, v. 404, p. 3947-3951, 2009.

82. MAAZ, K.; MUMTAZ, A.; HASANAIN, S. K.; CEYLAN, A. Synthesis and magnetic properties of cobalt ferrite (CoFe_2O_4) nanoparticles prepared by wet chemical route. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 308, p. 289-295, 2007.

83. REDDY, A. J.; KOKILA, M. K.; NAGABHUSHANA, H.; CHAKRADHAR, R. P. S.; SHIVAKUMARA, C.; RAO, J. L.; NAGABHUSHANA, B. M. Structural, optical and EPR studies on ZnO:Cu nanopowders prepared via low temperature solution combustion synthesis. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 509, p. 5349-5355, 2011.

84. TARWAL, N. L.; JADHAV, P. R.; VANALAKAR, S. A.; KALAGI, S. S.; PAWAR, R. C.; SHAIKH, J. S.; MALI, S. S.; DALAVI, D. S.; SHINDE, P. S.; PATIL, P. S. Photoluminescence of zinc oxide nanopowder synthesized by a combustion method. **Powder Technology**, v. 208, p. 185-188, 2011.

85. OSTROVSKY, S.; KAZIMIRSKY, G.; GEDANKEN, A.; BRODIE, C. Selective Cytotoxic Effect of ZnO Nanoparticles on Glioma Cells. **Nano Res.**, v. 2, p. 882-890, 2009.

86. SHARMA, M.; MEHRA, R. M. Sol-gel derived zinc oxide films alloyed with cobalt and aluminium. **Thin Solid Films**, v. 518, p. 3725-3730, 2010.

87. BAHADUR, N.; SRIVASTAVA, A. K.; KUMAR, S.; DEEPA, M.; NAG, B. Influence of cobalt doping on the crystalline structure, optical and mechanical properties of ZnO thin films. **Thin Solid Films**, v. 518, p. 5257-5264, 2010.

88. ZNAIDI, L. Sol-gel-deposited ZnO thin films: A review. **Materials Science and Engineering B-Advanced Functional Solid-State Materials**, v. 174, p. 18-30, 2010.

89. DUTTA, S.; CHATTOPADHYAY, S.; SARKAR, A.; CHAKRABARTI, M.; SANYAL, D.; JANA, D. Role of defects in tailoring structural, electrical and optical properties of ZnO. **Progress in Materials Science**, v. 54, p. 89-136, 2009.

90. MCLACHLAN, M. A.; RAHMAN, H.; ILLY, B.; MCCOMB, D. W.; RYAN, M. P. Electrochemical deposition of ordered macroporous ZnO on transparent conducting electrodes. **Materials Chemistry and Physics**, v. 129, p. 343-348, 2011.
91. FANG, F.; FUTTER, J.; MARKWITZ, A.; KENNEDY, J. UV and humidity sensing properties of ZnO nanorods prepared by the arc discharge method. **Nanotechnology**, v. 20, p. 245502, 2009.
92. GORRN, P.; RABE, T.; RIEDL, T.; KOWALSKY, W.; GALBRECHT, F.; SCHERF, U. Low loss contacts for organic semiconductor lasers. **Applied Physics Letters**, v. 89, p., 2006.
93. WAGER, J. F., *ZnO Transparent Thin-Film Transistor Device Physics*, in *Zinc Oxide — A Material for Micro- and Optoelectronic Applications*, N. Nickel and E. Terukov, Editors. 2005, Springer Netherlands. p. 217-224.
94. BEHNAJADY, M. A.; MODIRSHAHLA, N.; HAMZAVI, R. Kinetic study on photocatalytic degradation of C.I. Acid Yellow 23 by ZnO photocatalyst. **Journal of Hazardous Materials**, v. 133, p. 226-232, 2006.
95. SHINDE, S. S.; SHINDE, P. S.; BHOSALE, C. H.; RAJPURE, K. Y. Zinc oxide mediated heterogeneous photocatalytic degradation of organic species under solar radiation. **Journal of Photochemistry and Photobiology B-Biology**, v. 104, p. 425-433, 2011.
96. OZGUR, U.; ALIVOV, Y. I.; LIU, C.; TEKE, A.; RESHCHIKOV, M. A.; DOGAN, S.; AVRUTIN, V.; CHO, S. J.; MORKOC, H. A comprehensive review of ZnO materials and devices. **Journal of Applied Physics**, v. 98, p., 2005.
97. OZGUR, U.; HOFSTETTER, D.; MORKOC, H. ZnO Devices and Applications: A Review of Current Status and Future Prospects. **Proceedings of the Ieee**, v. 98, p. 1255-1268, 2010.
98. SARVARI, M. H.; SHARGHI, H. Zinc oxide (ZnO) as a new, highly efficient and reusable catalyst for acylation of alcohols, phenols and amines under solvent free conditions. **Tetrahedron**, v. 61, p. 10903-10907, 2005.
99. HOSSEINI-SARVARI, M.; ETEMAD, S. Nanosized zinc oxide as a catalyst for the rapid and green synthesis of β -phosphono malonates. **Tetrahedron**, v. 64, p. 5519-5523, 2008.
100. ZOU, J. P.; LE RENDU, P.; MUSA, I.; YANG, S. H.; DAN, Y.; TON-THAT, C.; NGUYEN, T. P. Investigation of the optical properties of polyfluorene/ZnO nanocomposites. **Thin Solid Films**, v. 519, p. 3997-4003, 2011.

101. FERNANDES, D. M.; HECHENLEITNER, A. A. W.; LIMA, S. M.; ANDRADE, L. H. C.; CAIRES, A. R. L.; PINEDA, E. A. G. Preparation, characterization, and photoluminescence study of PVA/ZnO nanocomposite films. **Materials Chemistry and Physics**, v. 128, p. 371-376, 2011.
102. RASHVAND, M.; RANJBAR, Z.; RASTEGAR, S. Nano zinc oxide as a UV-stabilizer for aromatic polyurethane coatings. **Progress in Organic Coatings**, v. 71, p. 362-368, 2011.
103. YAN, X.; HU, D.; LI, H.; LI, L.; CHONG, X.; WANG, Y. Nanostructure and optical properties of M doped ZnO (M=Ni, Mn) thin films prepared by sol-gel process. **Physica B: Condensed Matter**, v. 406, p. 3956-3962, 2011.
104. ZAK, A. K.; ABRISHAMI, M. E.; MAJID, W. H. A.; YOUSEFI, R.; HOSSEINI, S. M. Effects of annealing temperature on some structural and optical properties of ZnO nanoparticles prepared by a modified sol-gel combustion method. **Ceramics International**, v. 37, p. 393-398, 2011.
105. REZAPOUR, M.; TALEBIAN, N. Comparison of structural, optical properties and photocatalytic activity of ZnO with different morphologies: Effect of synthesis methods and reaction media. **Materials Chemistry and Physics**, v. 129, p. 249-255, 2011.
106. RAUTIO, J.; PERAMAKI, P.; HONKAMO, J.; JANTUNEN, H. Effect of synthesis method variables on particle size in the preparation of homogeneous doped nano ZnO material. **Microchemical Journal**, v. 91, p. 272-276, 2009.
107. SALEH, R.; PRAKOSO, S. P.; FISHLI, A. The influence of Fe doping on the structural, magnetic and optical properties of nanocrystalline ZnO particles. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 324, p. 665-670, 2012.
108. HAO, H.; QIN, M.; LI, P. Structural, optical, and magnetic properties of Co-doped ZnO nanorods fabricated by a facile solution route. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 515, p. 143-148, 2012.
109. VISHWAS, M.; RAO, K. N.; GOWDA, K. V. A.; CHAKRADHAR, R. P. S. Effect of sintering on optical, structural and photoluminescence properties of ZnO thin films prepared by sol-gel process. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 77, p. 330-333, 2010.
110. YOGAMALAR, N. R.; CHANDRA BOSE, A. Burstein-Moss shift and room temperature near-band-edge luminescence in lithium-doped zinc oxide. **Applied Physics A**, v. 103, p. 33-42, 2011.

111. MAENSIRI, S.; LAOKUL, P.; PROMARAK, V. Synthesis and optical properties of nanocrystalline ZnO powders by a simple method using zinc acetate dihydrate and poly(vinyl pyrrolidone). **Journal of Crystal Growth**, v. 289, p. 102-106, 2006.
112. FERNANDES, D. M.; SILVA, R.; HECHENLEITNER, A. A. W.; RADOVANOVIC, E.; MELO, M. A. C.; PINEDA, E. A. G. Synthesis and characterization of ZnO, CuO and a mixed Zn and Cu oxide. **Materials Chemistry and Physics**, v. 115, p. 110-115, 2009.
113. OZKAYA, T.; BAYKAL, A.; TOPRAK, M. S.; KOSEOGLU, Y.; DURMUS, Z. Reflux synthesis of Co_3O_4 nanoparticles and its magnetic characterization. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 321, p. 2145-2149, 2009.
114. MANOUCHEHRI, I.; KAMELI, P.; SALAMATI, H. Facile Synthesis of $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CoO}$ Nanoparticles by Thermal Treatment of Ball-Milled Precursors. **Journal of Superconductivity and Novel Magnetism**, v. 24, p. 1907-1910, 2011.
115. CHEN, J.; WU, X.; SELLONI, A. Electronic structure and bonding properties of cobalt oxide in the spinel structure. **Physical Review B**, v. 83, p. 245204, 2011.
116. CHENG, J. P.; CHEN, X.; MA, R.; LIU, F.; ZHANG, X. B. A facile method to fabricate porous Co_3O_4 hierarchical microspheres. **Materials Characterization**, v. 62, p. 775-780, 2011.
117. AL-TUWIRQI, R.; AL-GHAMDI, A. A.; AAL, N. A.; UMAR, A.; MAHMOUD, W. E. Facile synthesis and optical properties of Co_3O_4 nanostructures by the microwave route. **Superlattices and Microstructures**, v. 49, p. 416-421, 2011.
118. CHEN, Y. C.; HU, L.; WANG, M.; MIN, Y. L.; ZHANG, Y. G. Self-assembled Co_3O_4 porous nanostructures and their photocatalytic activity. **Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 336, p. 64-68, 2009.
119. CHOI, K. I.; KIM, H. R.; KIM, K. M.; LI, D. W.; CAO, G. Z.; LEE, J. H. $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ sensing characteristics of various Co_3O_4 nanostructures prepared by solvothermal reaction. **Sensors and Actuators B-Chemical**, v. 146, p. 183-189, 2010.
120. FU, L.; LIU, Z. M.; LIU, Y. Q.; HAN, B. X.; HU, P. G.; CAO, L. C.; ZHU, D. B. Beaded cobalt oxide nanoparticles along carbon nanotubes: Towards more highly integrated electronic devices. **Advanced Materials**, v. 17, p. 217-221, 2005.
121. YUAN, Y. F.; XIA, X. H.; WU, J. B.; HUANG, X. H.; PEI, Y. B.; YANG, J. L.; GUO, S. Y. Hierarchically porous Co_3O_4 film with mesoporous walls prepared via liquid crystalline template for supercapacitor application. **Electrochemistry Communications**, v. 13, p. 1123-1126, 2011.

122. PAL, J.; CHAUHAN, P. Study of physical properties of cobalt oxide (Co_3O_4) nanocrystals. **Materials Characterization**, v. 61, p. 575-579, 2010.
123. GU, F.; LI, C. Z.; HU, Y. J.; ZHANG, L. Synthesis and optical characterization of Co_3O_4 nanocrystals. **Journal of Crystal Growth**, v. 304, p. 369-373, 2007.
124. MEHRABADI, Z. S.; AHMADPOUR, A.; SHAHTAHMASEBI, N.; MOHAGHEGHI, M. M. B. Synthesis and characterization of Cu doped cobalt oxide nanocrystals as methane gas sensors. **Physica Scripta**, v. 84, p., 2011.
125. MAN, L. Y.; NIU, B.; XU, H. Y.; CAO, B. Q.; WANG, J. Q. Microwave hydrothermal synthesis of nanoporous cobalt oxides and their gas sensing properties. **Materials Research Bulletin**, v. 46, p. 1097-1101, 2011.
126. UEDA, K.; TABATA, H.; KAWAI, T. Magnetic and electric properties of transition-metal-doped ZnO films. **Applied Physics Letters**, v. 79, p. 988-990, 2001.
127. LEE, H. J.; JEONG, S. Y.; CHO, C. R.; PARK, C. H. Study of diluted magnetic semiconductor: Co-doped ZnO. **Applied Physics Letters**, v. 81, p. 4020-4022, 2002.
128. WANG, T.; LIU, Y. M.; FANG, Q. Q.; XU, Y. G.; LI, G.; SUN, Z. Q.; WU, M. Z.; LI, J. L.; HE, H. Morphology and optical properties of Co doped ZnO textured thin films. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 509, p. 9116-9122, 2011.
129. LOAN, T. T.; LONG, N. N.; HA, L. H. Photoluminescence properties of Co-doped ZnO nanorods synthesized by hydrothermal method. **Journal of Physics D-Applied Physics**, v. 42, p., 2009.
130. VARSHNEY, P.; SRINET, G.; KUMAR, R.; SAJAL, V.; SHARMA, S. K.; KNOBEL, M.; CHANDRA, J.; GUPTA, G.; KULRIYA, P. K. Room temperature ferromagnetism in sol-gel prepared Co-doped ZnO. **Mat. Sci. Semicon. Proc.**, v. 15, p. 314-318, 2012.
131. KUMBHAR, V. S.; JAGADALE, A. D.; SHINDE, N. M.; LOKHANDE, C. D. Chemical synthesis of spinel cobalt ferrite (CoFe_2O_4) nano-flakes for supercapacitor application. **Applied Surface Science**, v. 259, p. 39-43, 2012.
132. LEUNG, Y. H.; CHAN, C. M. N.; NG, A. M. C.; CHAN, H. T.; CHIANG, M. W. L.; DJURISIC, A. B.; NG, Y. H.; JIM, W. Y.; GUO, M. Y.; LEUNG, F. C. C.; CHAN, W. K.; AU, D. T. W. Antibacterial activity of ZnO nanoparticles with a modified surface under ambient illumination. **Nanotechnology**, v. 23, p. 475703, 2012.
133. RATH, C.; SINGH, S.; MALLICK, P.; PANDEY, D.; LALLA, N. P.; MISHRA, N. C. Effect of cobalt substitution on microstructure and magnetic properties in ZnO

nanoparticles. **Indian Journal of Physics and Proceedings of the Indian Association for the Cultivation of Science**, v. 83, p. 415-421, 2009.

134. BOULLOUDENINE, M.; VIART, N.; COLIS, S.; DINIA, A. Zn_{1-x}Co_xO diluted magnetic semiconductors synthesized under hydrothermal conditions. **Catalysis Today**, v. 113, p. 240-244, 2006.

135. CHENG, C.; XU, G.; ZHANG, H.; LUO, Y.; LI, Y. Solution synthesis, optical and magnetic properties of Zn_{1-x}Co_xO nanowires. **Materials Letters**, v. 62, p. 3733-3735, 2008.

136. CHE, P.; LIU, W. B.; GUO, L.; HE, L.; CHEN, C. P. High-temperature ferromagnetism in cobalt-doped ZnO single-crystalline nanorods. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 320, p. 2563-2566, 2008.

137. HAYS, J.; REDDY, K. M.; GRACES, N. Y.; ENGELHARD, M. H.; SHUTTHANANDAN, V.; LUO, M.; XU, C.; GILES, N. C.; WANG, C.; THEVUTHASAN, S.; PUNNOOSE, A. Effect of Co doping on the structural, optical and magnetic properties of ZnO nanoparticles. **Journal of Physics-Condensed Matter**, v. 19, p., 2007.

138. MAENSIRI, S.; LAOKUL, P.; KLINKAEWNARONG, J.; THOMAS, C. Structure and magnetic properties of Zn_{0.9}Co_{0.1}O nanorods synthesized by a simple sol-gel method using metal acetylacetonate and poly(vinyl alcohol). **Applied Physics A**, v. 94, p. 601-606, 2009.

139. SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R., **Fundamentos de química analítica**. Pioneira Thomson Learning. 2007.

140. ELILARASSI, R.; CHANDRASEKARAN, G. Microstructural and photoluminescence properties of Co-doped ZnO films fabricated using a simple solution growth method. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 14, p. 179-183, 2011.

141. AI, L. H.; JIANG, J. Rapid synthesis of nanocrystalline Co₃O₄ by a microwave-assisted combustion method. **Powder Technology**, v. 195, p. 11-14, 2009.

142. ANITHA, S.; THIRUVADIGAL, D. J.; NATARAJAN, T. S. In-situ preparation of high optical quality ZnO nanoparticles in nanofibrous PVA matrix. **Materials Letters**, v. 65, p. 2872-2876, 2011.

143. ATKINS, P. W., **Físico-química**. 7ª edição ed Rio de Janeiro: LTC. 2004.

144. BASAHEL, S. N.; EL-MAKSOD, I. H. A.; ABU-ZIED, B. M.; MOKHTAR, M. Effect of Zr⁴⁺ doping on the stabilization of ZnCo-mixed oxide spinel system and its catalytic activity towards N₂O decomposition. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 493, p. 630-635, 2010.

145. GOODHEW, P. J.; HUMPHREYS, F. J.; BEANLAND, R., **Electron Microscopy and Analysis**. Taylor & Francis Group. 2001.
146. SALA, O., **Fundamentos da espectroscopia Raman e no infravermelho**. Unesp. 2008.
147. MURATIKOV, K. L. On the theory of photoacoustic effect with solids. The influence of the gas dilatation. **9th International Conference on Photoacoustic and Photothermal Phenomena, Conference Digest**, v., p. 24-25, 1996.
148. TAUC, J., **Amorphous and liquid semiconductors**. Plenum. 1974.
149. REDDY, A. J.; KOKILA, M. K.; NAGABHUSHANA, H.; RAO, J. L.; SHIVAKUMARA, C.; NAGABHUSHANA, B. M.; CHAKRADHAR, R. P. S. Combustion synthesis, characterization and Raman studies of ZnO nanopowders. **Spectrochimica Acta Part a-Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 81, p. 53-58, 2011.
150. KLUG, H. P.; ALEXANDER, L. E., **X-Ray Diffraction Procedures: For Polycrystalline and Amorphous Materials**. Wiley. 1974.
151. PATTERSON, A. L. The Scherrer Formula for X-Ray Particle Size Determination. **Physical Review**, 56: 978-982, 1939.
152. EGERTON, R. F., **Physical Principles of Electron Microscopy: An Introduction to TEM, SEM, and AEM**. Springer. 2005.
153. LEE, W. H.; RHEE, C. K.; KOO, J.; LEE, J.; JANG, S.; CHOI, S.; LEE, K. W.; BAE, H. Y.; LEE, G. J.; KIM, C. K.; HONG, S.; KWON, Y.; KIM, D.; KIM, S.; HWANG, K.; KIM, H.; HA, H.; LEE, S. H.; CHOI, C.; LEE, J. H. Round-robin test on thermal conductivity measurement of ZnO nanofluids and comparison of experimental results with theoretical bounds. **Nanoscale Research Letters**, v. 6, p. 1-11, 2011.
154. HAMEDANI, N. F.; MAHJOUR, A. R.; KHODADADI, A. A.; MORTAZAVI, Y. Microwave assisted fast synthesis of various ZnO morphologies for selective detection of CO, CH₄ and ethanol. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 156, p. 737-742, 2011.
155. XU, X. Y.; CAO, C. B. Hydrothermal synthesis of Co-doped ZnO flakes with room temperature ferromagnetism. **J. Alloy Compd.**, v. 501, p. 265-268, 2010.
156. FERNANDES, D. M.; HECHENLEITNER, A. A. W.; SILVA, M. F.; LIMA, M. K.; BITTENCOURT, P. R. S.; SILVA, R.; MELO, M. A. C.; PINEDA, E. A. G. Preparation and characterization of NiO, Fe₂O₃, Ni_{0.04}Zn_{0.96}O and Fe_{0.03}Zn_{0.97}O nanoparticles. **Materials Chemistry and Physics**, v. 118, p. 447-452, 2009.
157. TANG, C. W.; WANG, C. B.; CHIEN, S. H. Characterization of cobalt oxides studied by FT-IR, Raman, TPR and TG-MS. **Thermochimica Acta**, v. 473, p. 68-73, 2008.

158. WEI, X.; CHEN, D.; TANG, W. Preparation and characterization of the spinel oxide ZnCo_2O_4 obtained by sol-gel method. **Materials Chemistry and Physics**, v. 103, p. 54-58, 2007.
159. ILICAN, S.; CAGLAR, M.; CAGLAR, Y. Sn doping effects on the electro-optical properties of sol gel derived transparent ZnO films. **Applied Surface Science**, v. 256, p. 7204-7210, 2010.
160. YOUSEFI, M. H.; MANOUCHEHRI, S.; ARAB, A.; MOZAFFARI, M.; AMIRI, G. R.; AMIGHIAN, J. Preparation of cobalt-zinc ferrite ($\text{Co}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{Fe}_2\text{O}_4$) nanopowder via combustion method and investigation of its magnetic properties. **Materials Research Bulletin**, v. 45, p. 1792-1795, 2010.
161. CASAS-CABANAS, M.; BINOTTO, G.; LARCHER, D.; LECUP, A.; GIORDANI, V.; TARASCON, J. M. Defect Chemistry and Catalytic Activity of Nanosized Co_3O_4 . **Chemistry of Materials**, v. 21, p. 1939-1947, 2009.
162. NIRMALA, M.; ANUKALIANI, A. Characterization of undoped and Co doped ZnO nanoparticles synthesized by DC thermal plasma method. **Physica B: Condensed Matter**, v. 406, p. 911-915, 2011.
163. FITZGERALD, C. B.; VENKATESAN, M.; LUNNEY, J. G.; DORNELES, L. S.; COEY, J. M. D. Cobalt-doped ZnO – a room temperature dilute magnetic semiconductor. **Applied Surface Science**, v. 247, p. 493-496, 2005.
164. MAENSIRI, S.; LAOKUL, P.; PHOKHA, S. A simple synthesis and magnetic behavior of nanocrystalline $\text{Zn}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}$ powders by using Zn and Co acetates and polyvinyl pyrrolidone as precursors. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 305, p. 381-387, 2006.
165. PATRA, M. K.; MANZOOR, K.; MANOTH, M.; VADERA, S. R.; KUMAR, N. Studies on structural and magnetic properties of Co-doped pyramidal ZnO nanorods synthesized by solution growth technique. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 70, p. 659-664, 2009.
166. WANG, H.; HE, Q.; WANG, H.; WANG, X.; ZHANG, J.; JIANG, Y.; LI, Q. Intrinsic room temperature ferromagnetism in $\text{Zn}_{0.92}\text{Co}_{0.08}\text{O}$ thin films prepared by pulsed laser deposition. **Thin Solid Films**, v. 519, p. 3312-3317, 2011.
167. INOUE, Y.; MIYAUCHI, Y.; KIMURA, A.; KAWAHARA, T.; OKAMOTO, Y.; MORIMOTO, J. Photoacoustic spectra from Co doped ZnO with different grain or cluster sizes. **Japanese Journal of Applied Physics**, v. 43, p. 2936, 2004.

168. CHEN, D. H.; HE, X. R. Synthesis of nickel ferrite nanoparticles by sol-gel method. **Materials Research Bulletin**, v. 36, p. 1369-1377, 2001.
169. WANG, A. H.; ZHANG, B. L.; WANG, X. C.; YAO, N.; GAO, Z. F.; MA, Y. K.; ZHANG, L.; MA, H. Z. Nano-structure, magnetic and optical properties of Co-doped ZnO films prepared by a wet chemical method. **J. Phys. D Appl. Phys.**, v. 41, p. 215308, 2008.
170. WANG, A. H.; ZHONG, Z. G.; LU, C.; LV, L. X.; WANG, X. C.; ZHANG, B. L. Study on field-emission characteristics of electrodeposited Co-doped ZnO thin films. **Physica B-Condensed Matter**, v. 406, p. 1049-1052, 2011.
171. WANG, G. X.; SHEN, X. P.; HORVAT, J.; WANG, B.; LIU, H.; WEXLER, D.; YAO, J. Hydrothermal Synthesis and Optical, Magnetic, and Supercapacitance Properties of Nanoporous Cobalt Oxide Nanorods. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 113, p. 4357-4361, 2009.
172. SHARMA, D.; SHARMA, S.; KAITH, B. S.; RAJPUT, J.; KAUR, M. Synthesis of ZnO nanoparticles using surfactant free in-air and microwave method. **Applied Surface Science**, v. 257, p. 9661-9672, 2011.
173. SALAVATI-NIASARI, M.; KHANSARI, A.; DAVAR, F. Synthesis and characterization of cobalt oxide nanoparticles by thermal treatment process. **Inorganica Chimica Acta**, v. 362, p. 4937-4942, 2009.
174. ZHAO, J.; HAN, Z.; LU, H.; WANG, X.; CHEN, J. Synthesis and photoluminescence properties of ZnO powder by solution combustion method. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 22, p. 1361-1365, 2011.
175. DEBERNARDI, A.; FANCIULLI, M. The magnetic interaction of Fe doped ZnO with intrinsic defects: A first principles study. **Physica B-Condensed Matter**, v. 401, p. 451-453, 2007.
176. HADJIEV, V. G.; ILIEV, M. N.; VERGILOV, I. V. The Raman spectra of Co_3O_4 . **Journal of Physics C: Solid State Physics**, v. 21, p. L199, 1988.
177. TANG, C. W.; WANG, C. B.; CHIEN, S. H. Characterization of cobalt oxides studied by FT-IR, Raman, TPR and TG-MS. **Thermochimica Acta**, v. 473, p. 68-73, 2008.
178. CAO, B. Q.; CAI, W. P.; ZENG, H. B.; DUAN, G. T. Morphology evolution and photoluminescence properties of ZnO films electrochemically deposited on conductive glass substrates. **Journal of Applied Physics**, v. 99, p., 2006.
179. WANG, J. B.; HUANG, G. J.; ZHONG, X. L.; SUN, L. Z.; ZHOU, Y. C.; LIU, E. H. Raman scattering and high temperature ferromagnetism of Mn-doped ZnO nanoparticles. **Applied Physics Letters**, v. 88, p. 252502-3, 2006.

180. ALARIA, J.; BIEBER, H.; COLIS, S.; SCHMERBER, G.; DINIA, A. Absence of ferromagnetism in Al-doped $\text{Zn}_{0.9}\text{Co}_{0.10}\text{O}$ diluted magnetic semiconductors. **Applied Physics Letters**, v. 88, p. 112503-3, 2006.
181. XU, X. Y.; CAO, C. B.; CHEN, Z. Effects of temperature and atmosphere on the magnetic properties of Co-doped ZnO rods. **J. Magn. Magn. Mater.**, v. 323, p. 1886-1889, 2011.