

RESUMO

O interesse na preparação de filmes finos de óxidos pelo processo sol-gel aumentou nos últimos anos devido a alta qualidade dos filmes, baixo custo dos precursores orgânicos e grande importância tecnológica. Dependendo das condições de preparação e das espécies dopantes, é possível obter filmes com características diversas: piezelétricos, luminescentes, isolantes, semicondutores ou condutores.

Filmes de óxido de zinco (ZnO) podem ser usados na formação de camadas semicondutoras. Além disso, a dopagem deste composto com elementos da família IIIA promove um aumento da condutividade e a dopagem com íons de terras raras origina filmes luminescentes. A literatura sobre filmes de óxido de zinco, contudo, é em sua maior parte descritiva e não há uma compreensão total do processo e mecanismos envolvidos na formação dos filmes.

No contexto do presente trabalho, filmes de ZnO:Al e ZnO:Eu foram preparados através do processo sol-gel não-alcóxido. Neste método, sais orgânicos são usados ao invés dos alcóxidos na preparação de sóis orgânicos. Ao contrário do primeiro método, a literatura relacionada à técnica sol-gel a base de acetatos é ainda muito limitada. Portanto, um dos objetivos desta pesquisa é investigar os mecanismos existentes nos estágios iniciais de formação dos filmes. Efeito da temperatura, velocidade de deposição e nível de dopagem foram estudados. Acetato de zinco dihidratado e nitrato de alumínio nonahidratado foram refluxados em etanol a 75°C por um período de tempo dependente da concentração das soluções. Os níveis de dopagem do íon Al³⁺ foram de 0,8 e 5%. Ácido láctico foi adicionado à solução etanólica para promover a hidrólise do acetato de zinco. Os aditivos acetilacetona e dietanolamina foram adicionados aos sóis antes da deposição para melhorar a homogeneidade dos filmes. Os sóis foram transferidos para substratos de vidro através do método de imersão-emersão (*dip-coating*). A formação de géis foi obtida por evaporação do solvente. Os filmes do óxido inorgânico foram formados

por tratamento térmico a 450°C por 1 hora em atmosfera de ar. Ciclos de deposição de uma ou mais camadas, intermediadas ou não por calcinação, foram realizados.

Por análise térmica e FTIR observa-se que acetato de zinco funde a 200-250°C e que concomitantemente ZnO:Al começa a ser formado como mostra a banda de estiramento de ZnO de baixa intensidade nos espectros. Não é observada perda de massa após 450°C, o que indica a total decomposição dos precursores orgânicos e na mesma temperatura o estiramento ZnO é intensificado.

Medidas feitas com a técnica de microbalança a cristal de quartzo (QCM) evidenciaram a importância da calcinação após cada transferência dos sóis para substratos sólidos. A cinética de evaporação do solvente no estágio pós-deposição também foi verificada com esta técnica.

Resultados de difração de raios X (XRD) a partir de amostras de ZnO:Al calcinadas a 450°C após cada transferência de sóis para substratos sólidos mostram cristalinidade com picos de baixa intensidade para os planos (100), (002) e (101). Também foi verificado que a cristalinidade do material aumenta com a temperatura. Micrografias de força atômica (AFM) mostram uma cobertura completa da superfície do substrato e a ausência de craqueamento ou buracos na superfície dos filmes. A presença de dietanolamina nos sóis promove um decréscimo no tamanho médio das partículas de ZnO:Al. Espectros de emissão nas regiões do UV e visível mostram a emissão verde característica de ZnO atribuída a centros de defeito auto-ativados. Filmes de ZnO:Al apresentam transmitância superior a 80% na região do visível mas a energia do *band gap* é maior do que a esperada.

Os picos de emissão vermelha dos íons Eu^{3+} são observados nos espectros dos precursores orgânicos. Ao contrário, somente o pico em 615 nm é notado nos espectros das amostras calcinadas devido ao efeito de supressão pela matriz de ZnO.
