

## V. CONCLUSÃO

Ao contrário de parte dos relatos existentes na literatura que apontam para a produção de partículas coloidais de ZnO obtidas por hidrólise básica de sais orgânicos em meio etanólico, a metodologia empregada neste trabalho não produziu partículas coloidais inorgânicas, mas sim um complexo orgânico de dimensões coloidais. A preparação de precursores orgânicos contendo íons  $Zn^{2+}$  e, separadamente, os íons dopantes  $Al^{3+}$  e  $Eu^{3+}$  foi realizada com sucesso, originando sóis transparentes. A incorporação de íons lactato na estrutura dos filmes foi confirmada por difração de raios X, o que leva a concluir que ácido láctico não só estabiliza as partículas do sol, impedindo a precipitação de acetato de zinco no estágio pós-refluxo, como também é incorporado na estrutura do mesmo, formando um complexo estável.

O processo de transferência por *dip-coating* por si só não é capaz de produzir filmes de boa qualidade. A necessidade de se promover uma limpeza bastante cuidadosa nos substratos de vidro é importante. Além disso, é de fundamental importância o tratamento básico dado aos substratos visando a hidrofilização dos mesmos e o controle da velocidade de suspensão dos substratos, pois somente deste modo se consegue a produção de filmes homogêneos livres de estratificações.

Através da técnica da microbalança a cristal de quartzo foi evidenciada a necessidade de se promover calcinações sucessivas dos filmes orgânicos formados por *dip-coating*. Independentemente da temperatura na qual os sóis do precursor orgânico se encontram durante a etapa de transferência, observou-se variações de massa negativas a partir da segunda deposição, sendo este o indicativo da perda de material do substrato. Picos de difração de raios X referentes às orientações para os planos (100), (002) e (101), característicos de ZnO, somente foram observados quando filmes mais espessos foram formados através do emprego de calcinações sucessivas às transferências.

---

A presença do aditivo acetilacetona não provoca alterações no processo de decomposição térmica dos sóis do precursor orgânico quando comparado à decomposição na ausência de aditivo. Por outro lado, a presença de dietanolamina nos sóis do precursor origina filmes de ZnO:Al com menores tamanhos de partícula.

O efeito da temperatura no processo de formação de ZnO:Al, investigado através de termogravimetria e espectroscopia no infravermelho, mostra que a 200°C inicia-se a decomposição do material orgânico e, ao mesmo tempo, ZnO é formado. Entretanto, o composto ZnO dopado livre de material orgânico somente é obtido a 450°C. As alterações morfológicas existentes quando do aumento da temperatura em filmes de sóis transferidos mostra uma mudança significativa quando a temperatura é elevada de 200 para 300°C, ou seja, partículas com forma elipsoidal adquirem forma esférica.

A emissão característica de ZnO devida aos centros de defeito auto-ativados foi observada em amostras de ZnO:Al obtidas por tratamento térmico a 450°C, independentemente da presença ou não de aditivos. A presença de aditivos, entretanto, provoca alterações nos máximos de emissão e fica evidente o deslocamento para o azul em filmes de ZnO:Al/dietanolamina, resultado este concordante com os obtidos por difratometria de raios X e microscopia de força atômica.

Todos os filmes de ZnO:Al formados apresentam transmitância superior a 80% e as flutuações de transmitância notadas para filmes mais espessos são devidas a efeitos de interferência originados por diferenças na rugosidade do material.

Com exceção dos filmes de ZnO:Al formados por 10 ciclos de deposição e calcinação do material precursor, os valores de *band gap* obtidos para filmes menos espessos são maiores do que os relatados na literatura. Este aumento no valor do *band gap* não representa um aumento na concentração de portadores de carga em filmes mais finos, mas pode ter origem na alta densidade de defeitos intrínsecos capazes de originar uma barreira potencial que está associada a uma segregação de cargas elétricas.

---

Além disso, algumas caracterizações foram prejudicadas pela pequena quantidade de material, originada pela baixa espessura dos filmes como consequência da calcinação ser realizada apenas ao final de um certo número de camadas transferidas. A condutividade elétrica também é consequência direta do processo de densificação do material orgânico durante a etapa de calcinação e também da espessura dos filmes. Assim, o insucesso em se obter materiais com características de condutor elétrico pode ter o processo de calcinação e baixa espessura dos filmes como causas.

A emissão de íons  $\text{Eu}^{3+}$  presente na matriz de ZnO foi observada em filmes calcinados a  $450^\circ\text{C}$  através da transição  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$  com máximo em 611 nm. Entretanto, não se observa o efeito de supressão da banda larga devida aos centros de defeito auto-ativados do ZnO. Admite-se que os íons  $\text{Eu}^{3+}$  estejam presentes tanto na superfície como no interior das partículas de ZnO.

---