

Decomposição térmica de nanopartículas de sulfeto de zinco a óxido de zinco: tamanho de cristalito e *band gap* dos semicondutores.

Gabriela Z. Bosshard¹(IC)*, Sérgio A. M.de Lima²(PQ), Fernando A. Sigoli¹(PQ).

¹Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, CEP 13084-971, Campinas, SP. ²Laboratório de Optoeletrônica Molecular – PUC, CEP 22453-900, Rio de Janeiro, RJ.
E-mail: gabriela_bosshard@yahoo.com.br

Palavras Chave: sulfeto de zinco, óxido de zinco, decomposição térmica, nanopartículas.

Introdução

A utilização de semicondutores II-VI para absorver energia e transferir para íons terras-raras, como o európio, tem sido alvo de muitas pesquisas, sendo que o óxido de zinco (ZnO) pode ser considerado um dos semicondutores mais promissores, uma vez que possui *band gap* largo absorvendo no ultra-violeta, com possibilidade de transferência de energia aos íons terras-raras que, por sua vez, emitem no visível. Entretanto, sabe-se que há grande dificuldade de dopagem desse semicondutor por íons terras-raras, devido ao seu tamanho e carga. O óxido de zinco possui estrutura hexagonal do tipo wurtzita e tem átomos de zinco ocupando metade dos sítios tetraédricos. A expansão da rede do óxido de zinco com calcogenetos, como o enxofre, pode ser um campo promissor na viabilização da dopagem deste semicondutor, visto que poderá agregar as propriedades físicas e químicas do óxido de zinco à qualidade de emissão dos íons terras-raras. Através da decomposição térmica do sulfeto de zinco, um semicondutor de *band gap* largo e que pode apresentar dois tipos de empacotamentos compactos: cúbico (blenda de zinco) e hexagonal (wurtzita); é possível obter o óxido de zinco, sendo que o controle da temperatura de decomposição pode levar a óxido de zinco contendo enxofre ou mistura de ZnO e ZnS. O objetivo deste trabalho é estudar a decomposição térmica do ZnS a ZnO, sob diferentes temperaturas e atmosferas, sua influência no tamanho de cristalito (ϵ_{TKL}), calculado pela lei de Scherrer, e os valores de *band gap* do semicondutor, que foram obtidos pelos dados de reflectância difusa, utilizando-se o modelo Tauc. As amostras de sulfeto de zinco foram obtidas através da precipitação em meio homogêneo contendo tioacetamida e nitrato de zinco em pH 4,5. As amostras foram caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia vibracional na região do infravermelho (IV), difratometria de raios X (DRX), análise térmica (TG/DTA) e espectroscopia de reflectância difusa.

Resultados e Discussão

As micrografias mostram que as partículas de ZnS apresentam morfologia aproximadamente esférica e

tamanho em torno de 40nm. Os espectros de IV mostram bandas em 413cm^{-1} e 320cm^{-1} , referentes às vibrações das ligações Zn—O e Zn—S, respectivamente. A análise térmica da amostra de sulfeto de zinco, em atmosfera inerte (argônio), apresenta perda significativa de massa em aproximadamente 1000°C , sendo que há um processo exotérmico em 300°C , decorrente da decomposição de nitratos oriundos da síntese do ZnS. Em atmosfera oxidante (ar sintético) observa-se grande perda de massa em 640°C , e um pequeno patamar em 690°C . Com base nesses valores foram feitos tratamentos térmicos em amostras de sulfeto de zinco cúbico à 300°C , 640°C e 690°C em atmosfera oxidante. Observou-se que as amostras tratadas apresentam colorações diferentes, sendo que a mais intensa (amarela) é observada na amostra tratada à 690°C . O estudo de espectroscopia de reflectância difusa mostra que há variação no *band gap* em função da temperatura de tratamento térmico, tendendo ao valor observado para o *band gap* do ZnO. Os difratogramas de raios X revelam que na amostra tratada à 690°C há uma mistura de fases: cúbica (ZnS) e hexagonal (ZnO), enquanto que nas demais temperaturas não houve reação de decomposição do ZnS. Comparando-se os valores de tamanho de cristalito, nota-se que, com o aumento da temperatura, há aumento também no tamanho de cristalito, contudo, ao atingir a temperatura de 690°C há diminuição do cristalito da amostra de ZnS devido ao fato de que parte desta é decomposta à ZnO.

Conclusões

A rota de preparação sugerida para a preparação do ZnO:S parece ser promissora. Obteve-se até o presente momento uma mistura de fases (ZnS cúbico e ZnO hexagonal). A presença desta mistura e sua razão ZnS/ZnO permite ajustar o valor de absorção na região do UV-Vis e, conseqüentemente a coloração dessas amostras. A variação da temperatura também influenciou o tamanho médio de cristalito dos dois semicondutores.

Agradecimentos

IQ-UNICAMP, FAPESP, CNPq, CAPES, LNLS/ME