

Decomposição térmica de nanopartículas de sulfeto de zinco a óxido de zinco: influência do enxofre nas propriedades eletrônicas.

Gabriela Z. Bosshard (IC)*, Sérgio A. M. Lima (PQ), Fernando A. Sigoli (PQ).

Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas-UNICAMP, CEP 13083-970, Campinas, SP.

E-mail: gabriela_bosshard@yahoo.com.br

Palavras Chave: sulfeto de zinco, óxido de zinco, decomposição térmica, band gap.

Introdução

O óxido de zinco (ZnO), um semicondutor de *gap* largo, do tipo II-VI e o sulfeto de zinco (ZnS), também de *gap* largo e que pode apresentar dois tipos de empacotamento: cúbico (blenda de zinco) e hexagonal (wurtzita). Atualmente com o desenvolvimento da nanotecnologia passaram a representar potencial aplicação em um amplo campo de pesquisa em óptica não linear, luminescência, eletrônica, catálise, energia solar, dentre outros. A decomposição térmica de sulfeto de zinco a óxido de zinco, com controle da temperatura e do tempo de tratamento pode levar a óxido de zinco contendo enxofre ou mistura de fases de ZnO e de ZnS. O objetivo deste trabalho é estudar a decomposição térmica do ZnS hexagonal a ZnO sob diferentes temperaturas, sua influência no tamanho de cristalito (ξ_{hkl}), 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, e são dependentes da presença de enxofre, que foi determinada por espectroscopia Raman. Os resultados obtidos a partir do ZnS hexagonal foram comparados aos obtidos para amostras originadas de ZnS cúbico e submetidas aos mesmos tratamentos e análises. As amostras de sulfeto de zinco foram obtidas através da precipitação em meio homogêneo contendo tioacetamida e nitrato de zinco em pH 4,5 e, posteriormente, submetidas a tratamento térmico (1020°C) em atmosfera inerte. As amostras foram caracterizadas por espectroscopia vibracional na região do infravermelho (IV), difratometria de raios X (DRX), análise térmica (TG/DTA), espectroscopias Raman e de reflectância difusa.

Resultados e Discussão

A análise térmica da amostra de sulfeto de zinco hexagonal, em atmosfera inerte (nitrogênio), apresenta perda significativa de massa em aproximadamente 1000°C, assim como para o ZnS cúbico, sendo que há um processo exotérmico em 300°C, decorrente da decomposição de nitratos oriundos da síntese do ZnS. Para o sulfeto cúbico, em atmosfera oxidante (ar sintético), observa-se grande perda de massa em 640°C, e um pequeno

patamar em 690°C, já para o hexagonal os valores equivalentes para o mesmo tratamento foram 715°C e 750°C, respectivamente. As amostras de ZnS foram tratadas nessas temperaturas por diferentes tempos, assim como a 300°C e 900°C. O estudo por espectroscopia de reflectância difusa mostra que há variação no *band gap* em função da temperatura e do tempo de tratamento térmico, tendendo a valores menores que o *band gap* do ZnO. Para as amostras obtidas a partir do composto hexagonal essa variação ocorre em tempos menores, dentro de uma mesma temperatura. Os resultados obtidos por Raman mostram que todas as amostras possuem algum teor de enxofre, sendo este um fator determinante nos resultados obtidos. Os difratogramas de raios X revelam que nas amostras originadas por ZnS cúbico há mistura das fases cúbica (ZnS) e hexagonal (ZnO) em tempos curtos de tratamentos térmicos e somente ZnO para tratamentos longos. As amostras obtidas do ZnS hexagonal há presença das fases hexagonais de ZnO e ZnS em tempos curtos de tratamentos térmicos e somente ZnO para tratamentos longos. No que se refere ao tamanho de cristalito, observa-se tendência de crescimento do cristalito, para ambos os sistemas, com o aumento da temperatura até o início da formação do óxido de zinco, sendo que a partir deste momento há diminuição do tamanho do cristalito. Entretanto, nos compostos com ZnS hexagonal, os cristalitos calculados a partir dos picos referentes ao sulfeto de zinco são bem maiores, já os cristalitos calculados a partir dos picos do ZnO possuem tamanho semelhante àqueles calculados quando há ZnS cúbico.

Conclusões

O ZnS hexagonal possui estrutura mais resistente à decomposição que o correspondente cúbico, influenciando em parâmetros como a perda de enxofre, tamanho de cristalito e band gap do semicondutor, no processo de decomposição térmica. Contudo o controle da temperatura e do tempo de tratamento térmico permite controlar estes parâmetros.

Agradecimentos

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