

Controle das propriedades eletrônicas do ZnO dopado com enxofre a partir do controle da temperatura e do tempo de tratamento térmico.

Gabriela Z. Bosshard(PG)*, Ítalo O. Mazali(PQ) e Fernando A. Sigoli(PQ).

Laboratório de Materiais Funcionais- LMF - Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, CEP 13083-970, Campinas, SP.

E-mail: gabrielabosshard@iqm.unicamp.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), sempre possuíram aplicações em diversos setores da indústria, como o de dispositivos optoeletrônicos. Porém, com o advento da nanotecnologia novos campos de pesquisa ganharam potencial aplicação, como óptica não linear, luminescência, eletrônica, catálise, energia solar, dentre outros.

O controle da temperatura e do tempo na decomposição térmica do sulfeto de zinco a óxido de zinco permite obter um material cujas características ópticas e eletrônicas são previamente conhecidas, devido à quantidade de enxofre que permanece após a decomposição de sulfeto a óxido. Neste trabalho, nanopartículas cúbicas e hexagonais de sulfeto de zinco obtidas por síntese hidrotermica (cúbica) e solvotérmica (hexagonal). Os produtos de síntese foram tratados termicamente em três temperaturas diferentes e em tempo que variaram de cinco a trinta minutos, visando o estudo da influência no tamanho de cristalito (ϵ_{hkl}), calculado pela lei de Scherrer, e nos valores de *band gap* do semicondutor, que foram obtidos pelos dados de reflectância difusa, utilizando-se o modelo Tauc. As nanopartículas de sulfeto de zinco, cúbicas ou hexagonais, foram obtidas por síntese em autoclave a partir de bisdietilditiocarbamato de zinco(II), sendo que para as nanopartículas cúbicas o solvente utilizado foi água enquanto que para as nanopartículas hexagonais o solvente foi etanol. 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 das amostras de nanopartículas de sulfeto de zinco hexagonal, em atmosfera oxidante (ar sintético), mostra perda significativa de massa em aproximadamente 630°C e um patamar

em 700°C. Já para as nanopartículas de sulfeto de zinco cúbico, em atmosfera oxidante (ar sintético), observa-se grande perda de massa em 675°C. As amostras de ZnS foram tratadas nessas temperaturas por diferentes tempos, assim como a 900°C.

Para os menores tempos de tratamento térmico observa-se, através do estudo por difração de raios X, que há mistura das fases do sulfeto de zinco e do óxido de zinco. A partir de determinado tempo de tratamento térmico apenas a estrutura do óxido de zinco é vista, porém com leve deslocamento dos picos em decorrência da alteração dos parâmetros de rede.

O estudo por espectroscopia de reflectância difusa mostra que há variação no valor do *band gap* em função da temperatura e do tempo de tratamento térmico. Diversas análises comprovam a presença de enxofre nas amostras, mesmo para as que são submetidas à temperatura de 900°C. Somado a isso, em todas as situações há diminuição da energia de *band gap* para valores inferiores à do óxido de zinco. A temperatura utilizada durante a síntese hidrotermica ou solvotérmica influencia no tamanho das partículas sintetizadas.

Conclusões

O ZnO dopado com enxofre que é obtido pela síntese em autoclave resulta em partículas nanométricas e com valores de energia de *band gap* inferiores às do sulfeto de zinco e do óxido de zinco. Tanto para as partículas cúbicas quanto para as hexagonais, o controle da temperatura e do tempo de tratamento térmico permite controlar a quantidade de enxofre que permanece, o tamanho de cristalito e o *band gap* do semicondutor.

Agradecimentos

Os autores agradecem à Capes, FAPESP e ao CNPq pelo suporte financeiro e ao INOMAT

Zhang, Y. C.; Wang, G.Y.; Hu, X. Y.; Shi, Q.F.; Qiao, T. e Yang, Y. *Journal of Crystal Growth*. 2005, 284, 554.