

## Óxido de zinco contendo enxofre: fotoluminescência e XEOL.

Gabriela Z. Bosshard<sup>1</sup>(PG)\*, Ítalo O. Mazali<sup>1</sup>(PQ), Marco A. Cebim<sup>2</sup>(PQ), Fernando A. Sigoli<sup>1</sup>(PQ)

1. Laboratório de Materiais Funcionais- LMF - Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, CEP 13083-970, Campinas, SP. 2. Laboratório de Materiais Luminescentes – LML – Instituto de Química UNESP. CEP 14800-900, Araraquara, SP. E-mail: gabrielabosshard@iqm.unicamp.br

Palavras Chave: óxido de zinco, enxofre, fotoluminescência, cintilação

### Introdução

O óxido de zinco (ZnO), um semicondutor de gap largo (3,37eV), tem recebido destaque dada a necessidade de dispositivos emissores de luz e detectores sólidos na faixa do azul e do ultravioleta, possuindo aplicação em sensores de gás, varistores, diodos emissores de luz, dentre outros dispositivos eletrônicos e ópticos. A síntese do óxido de zinco dopado ou contendo enxofre a partir de sulfeto de zinco (ZnS), outro semicondutor de gap largo (3,6eV) cujas aplicações em dispositivos optoeletrônicos também são conhecidas, pode ser feita a partir do controle da temperatura de tratamento térmico do ZnS e permite obter um novo conjunto de materiais com propriedades ópticas pouco estudadas. Nesse trabalho foi feito o estudo da influência do tempo de tratamento térmico do ZnS nas propriedades luminescentes do ZnO:S obtido. As amostras foram obtidas por síntese solvotérmica do complexo bisdietilditiocarbamatozinco(II), utilizando-se etanol como solvente. O sólido obtido foi tratado termicamente à 630°C por tempos que variaram de 5 à 30 minutos. As amostras assim preparadas foram caracterizadas por difratometria de raios X (DRX), análise térmica (TG/DTA), fotoluminescência (PL) e luminescência com excitação por raios X (XEOL)

### Resultados e Discussão

A temperatura de tratamento térmico foi definida através TG/DTA, sendo que 630°C é a condição em que o processo de oxidação do ZnS ocorre com a maior taxa, de modo que é possível ter um controle do tempo, que varia na ordem de minutos. A síntese solvotérmica com etanol garante a obtenção de ZnS hexagonal, ou seja, a fase é wurtzita que é a fase do ZnO em temperatura ambiente, conforme caracterizado utilizando a difração de raios X. A partir de 15 minutos de tratamento térmico a fase do ZnO é predominante em relação à fase do ZnS, porém apenas para a amostra tratada termicamente por 30 minutos a fase de ZnS não é detectada por DRX. O espectro de emissão, com excitação em 370nm, da amostra de ZnS tratada termicamente por 5 min. possui máximo em torno de 550 nm. Com o aumento do tempo de tratamento térmico (30 min.) esse máximo se desloca até 520 nm. Essas

bandas surgem das transições eletrônicas oriundas de níveis eletrônicos que ocorrem a partir de defeitos entre a banda de condução e a banda de valência do ZnS e ZnO. Para o óxido de zinco, a emissão no verde pode ser atribuída à transição eletrônica entre os níveis eletrônicos oriundos da presença de zinco intersticial ( $Zn_i^0$ ) e de vacâncias de zinco ( $V_{Zn}$ ). Quando as amostras são excitadas com raios X ( $K\alpha$  Cu, ~8 keV), observa-se o máximo de emissão em torno de 520 nm, assim como observado na fotoluminescência para as amostras que foram submetidas aos maiores tempos de tratamento térmico, porém não há deslocamento desse máximo em função do tratamento térmico, como pode ser visto na Figura 1. Tal fato indica que a excitação por Raios X leva a formação de zinco intersticial ( $Zn_i^0$ ) e a emissão ocorre preferencialmente deste nível para o nível criado pela vacância de zinco ( $V_{Zn}$ )

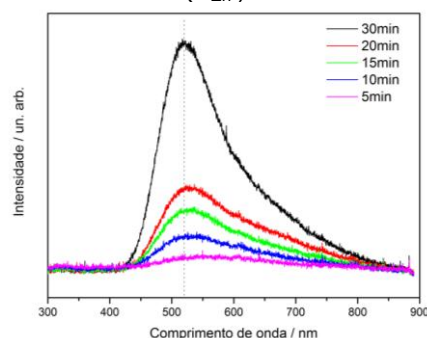


Figura 1: Espectros de luminescência com excitação por raios X das amostras de ZnS tratadas termicamente por 5, 10, 15, 20 e 30 minutos.

### Conclusões

Tanto para a fotoluminescência quanto para a cintilação, observa-se emissão no verde para todas as amostras, sendo que na fotoluminescência ocorre deslocamento do máximo de emissão para comprimentos de onda menores conforme se aumenta o tempo de tratamento térmico, provavelmente devido a maior presença de zinco intersticial ( $Zn_i^0$ ) e de vacâncias de zinco ( $V_{Zn}$ ).

### Agradecimentos

Capes, FAPESP, CNPq e INOMAT.

<sup>1</sup> Rodnyi, P. A.; Khodyuk, I. V.; *Condensed-Matter, Optics and Spectroscopy*. **2011**, 111, 776.