

DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA DE SULFETO DE ZINCO À ÓXIDO DE ZINCO: PROPRIEDADES ÓPTICAS.

INSTITUTO DE QUÍMICA – UNICAMP

Gabriela Zanotto Bosshard (*gzbosshard@gmail.com*), Fernando Aparecido Sigoli

SAE/UNICAMP – CNPq – FAPESP – LNLS/LME

Óxido de Zinco – Sulfeto de Zinco - Luminescência



INTRODUÇÃO

A utilização de semicondutores II-VI para absorver energia e transferir para íons terras-raras, como o európio(III), 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 *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 aos seus tamanhos e cargas. 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 *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.

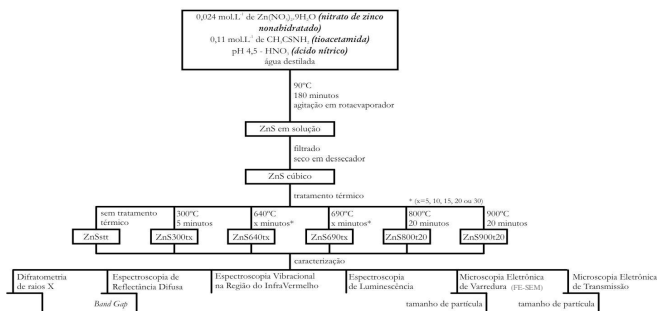
OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho é estudar a decomposição térmica do ZnS a ZnO, sob diferentes temperaturas e atmosferas, sua influência no tamanho de cristalito (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.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

EXPERIMENTAL



ANÁLISE TÉRMICA

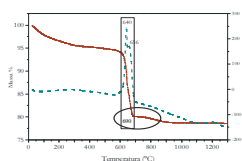


Figura 01: Análise térmica de sulfeto de zinco sem tratamento térmico em atmosfera de ar sintético, na faixa de 0 °C a 1300 °C.

ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO

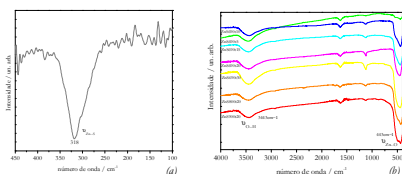


Figura 02: Espectros vibracionais na região do infravermelho de amostras de (a) sulfeto de zinco sem tratamento térmico (450 cm⁻¹ a 100 cm⁻¹) e (b) tratadas a 690 °C, por tempos variando de 5 a 30 minutos e tratadas a 800 °C e 900 °C, por 20 minutos, conforme nomenclatura empregada (4000 cm⁻¹ a 450 cm⁻¹).

DIFRATOMETRIA DE RAIOS X

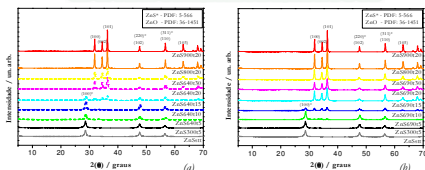


Figura 03: Difratogramas de raios X de amostras de sulfeto de zinco tratadas termicamente a 300 °C, 640 °C, 690°C, 800 °C e 900 °C, em tempos variando entre 5 e 30 minutos, conforme descrito na nomenclatura empregada.

ESPECTROSCOPIA DE REFLECTÂNCIA DIFUSA

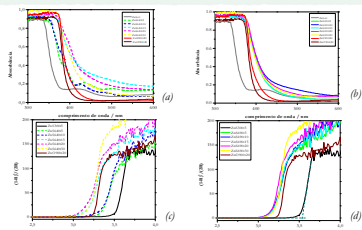


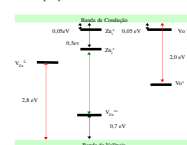
Figura 04: Espectros obtidos por espectroscopia de reflectância difusa para as amostras de sulfeto de zinco tratadas termicamente conforme descrito pela nomenclatura empregada. (a) e (b) em absorvância e (c) e (d) em F(R).

Tabela 1: Tamanhos de cristalito calculado para os picos (100) do ZnS e (100) do ZnO e Band Gap das amostras calculado segundo modelo de Tauc.

Amostra	Band Gap (eV)	Plano (100) ZnS (Å)	Plano (100) ZnO (Å)
ZnSst	3,55	13,3	---
ZnS300s	3,52	13,3	---
ZnS640s	3,53	13,7	---
ZnS690s	3,54	17,2	126
ZnS800s	3,37	15,8	18,8
ZnS900s	3,19	---	22,2
ZnS640s30	3,21	---	23,3
ZnS690s5	3,15	16,5	13,9
ZnS690s10	3,14	13,8	21,4
ZnS690s15	3,16	---	27,3
ZnS690s20	3,13	---	24,4
ZnS900s30	3,19	---	26,0
ZnS800s20	3,19	---	37,3
ZnS900s20	3,23	---	45,9
ZnS900s20	3,24	---	---

$$L = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad \beta = \sqrt{b^2 - a^2}$$

Equação 01: Lei de Scherrer



Esquema 1: Esquema dos níveis energéticos situados na banda de ZnS puro, (adaptado de Capozzi, 1999)

ESPECTROSCOPIA DE LUMINESCÊNCIA

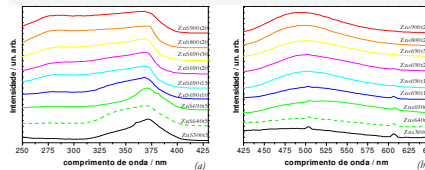


Figura 05: Espectros de luminescência das amostras de sulfeto de zinco tratadas termicamente: (a) excitação (λ_{exc} = 500 nm) e (b) emissão (λ_{em} = 370 nm).

MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

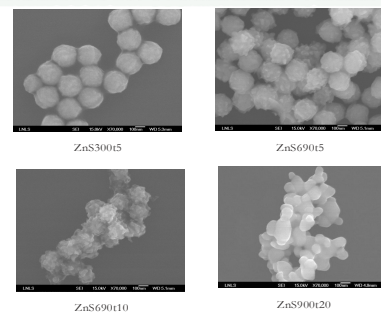


Figura 06: Micrografias de sulfeto de zinco tratadas termicamente de 300 °C a 900 °C, conforme descrito pela nomenclatura empregada.

MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO

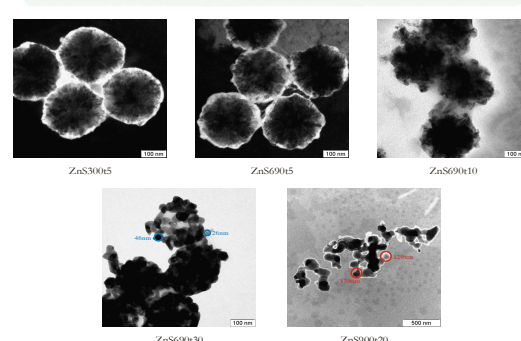


Figura 07: Micrografias de sulfeto de zinco tratadas termicamente de 300 °C a 900 °C, conforme descrito pela nomenclatura empregada.

CONCLUSÃO

A rota de preparação sugerida para a preparação do ZnO:S parece ser promissora. A decomposição do ZnS a ZnO permite ajustar o valor de absorção na região UV-Vis e, conseqüentemente a coloração dessas amostras,

possivelmente devido a presença de enxofre residual nas amostras de ZnO formadas. A variação da temperatura também influenciou o tamanho médio de cristalito dos dois semicondutores.

REFERÊNCIAS

1 MATJEVIC, E.; WILHELMY, D. M.; Preparation and Properties of Monodispersed Spherical-colloidal Particles of Zinc Sulphide, J. Chem. Soc., p. 563-570, 1984.