



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
INSTITUTO DE QUÍMICA**

**GABRIELA ZANOTTO BOSSHARD**

**PROPRIEDADES ÓPTICAS E ESTRUTURAIS  
DE ÓXIDO DE ZINCO CONTENDO ENXOFRE**

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO APRESENTADA AO  
INSTITUTO DE QUÍMICA DA UNICAMP PARA  
OBTENÇÃO DO TÍTULO DE MESTRA EM  
QUÍMICA NA ÁREA DE QUÍMICA INORGÂNICA.**

**ORIENTADOR: PROF. DR. FERNANDO APARECIDO SIGOLI**

**ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À VERSÃO FINAL DA DISSERTAÇÃO DEFENDIDA  
POR GABRIELA ZANOTTO BOSSHARD, E ORIENTADA PELO PROF. DR. FERNANDO  
APARECIDO SIGOLI.**

---

**Assinatura do Orientador**

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA POR SIMONE LUCAS - CRB8/8144 -  
BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE QUÍMICA DA UNICAMP**

B654p Bosshard, Gabriela Zanotto (1986-).  
Propriedades ópticas e estruturais de óxido de zinco  
contendo enxofre / Gabriela Zanotto Bosshard. –  
Campinas, SP: [s.n.], 2012.

Orientador: Fernando Aparecido Sígoli.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de  
Campinas, Instituto de Química.

1. Óxido de zinco. 2. Sulfeto de zinco. 3. Óxido de  
zinco contendo enxofre. 4. Luminescência. I. Sígoli,  
Fernando Aparecido. II. Universidade Estadual de  
Campinas. Instituto de Química. III. Título.

Informações para Biblioteca Digital

**Título em inglês:** Structural and optical properties of sulfur-containing zinc oxide

**Palavras-chave em inglês:**

Zinc oxide

Zinc sulfide

Sulfur-containing zinc oxide

Luminescence

**Área de concentração:** Química Inorgânica

**Titulação:** Mestra em Química na área de Química Inorgânica

**Banca examinadora:**

Fernando Aparecido Sígoli [Orientador]

Heloise de Oliveira Pastore

Oswaldo Antonio Serra

**Data de defesa:** 25/07/2012

**Programa de pós-graduação:** Química



## **Agradecimentos**

Ao Professor Dr. Fernando A. Sigoli, pelo incentivo, apoio, amizade e dedicação ao desenvolvimento do projeto.

Aos integrantes do grupo do Laboratório de Materiais Funcionais do Instituto de Química da Unicamp, que participaram cotidianamente do desenvolvimento do projeto e com tive a oportunidade de conviver nos últimos anos.

Ao Professor Dr. Marco Cebim do Instituto de Química da UNESP de Araraquara, pelas medidas e pela ajuda no estudo de luminescência com excitação por raios X.

Aos docentes e funcionários do Instituto de Química da Unicamp, que sempre se esforçaram em ajudar todas as vezes que foi necessário. Agradeço nominalmente àqueles que estiveram diretamente ligados ao projeto, Raquel Miller, Renata Magueta, Renata Sigristi, Cláudia Marteli e Fabiana Favoretto, assim como aos funcionários da secretaria de pós-graduação.

À minha família por todo o apoio e incentivo, principalmente à minha irmã Priscila Zanotto Bosshard e à minha mãe Tereza de Fátima Zanotto Bosshard, que sempre estiveram comigo.

Às amigas com quem tive o prazer de morar durante o mestrado: Fernanda Menna Barreto, Ana Karina Brambilla, Tainá Nishimura, Meire Resende e Beatriz Malaman.

Aos meus amigos, principalmente àqueles que me ajudaram direta e indiretamente, inúmeras vezes, no desenvolvimento do projeto: Thalita Cristina Souza Cruz, Carolina Marcondes, Rafael Augusto Caldato, Reginaldo Alves do Nascimento, João Paulo Headler Camargo, Pedro Rollo, Sergio Augusto Venturinelli Januzzi, Tábita Cristina Belini e André de Oliveira Guerrero.

Ao Daniel Monte Cardoso, por todo apoio e carinho.

À CAPES pela bolsa concedida.



## **Curriculum vitae**

### **Dados Pessoais**

Nome: Gabriela Zanotto Bosshard  
Data de Nascimento: 09 de outubro de 1986  
RG: 40.263.087-7  
CPF: 358.631,368-39  
Email: gzbosshard@gmail.com

### **Formação Acadêmica**

2005-2009 Graduação - Bacharelado em Química com Atribuições Tecnológicas  
Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP, São Paulo, Brasil

### **Publicações**

Bosshard, G.Z. ; de Souza e Silva, J.M. ; LIMA, S. A. M. ; Mazali I.O. ; Sigoli, F.A. . Optical properties of polydisperse submicrometer aggregates of sulfur-containing zinc oxide consisting of spherical nanocrystallites. *New Journal of Chemistry*, v. 35, p. 902-908, 2011.

### **Trabalhos em congressos nacionais**

Bosshard, G.Z., Cebim, M.A., Mazali, I.O., Sigoli, F.A., Óxido de zinco contendo enxofre: fotoluminescência e XEOL. 35<sup>a</sup> Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2012, Águas de Lindóia - SP.

Bosshard, G.Z.; Mazali I.O., Sigoli, F.A., Controle das propriedades eletrônicas do ZnO dopado com enxofre a partir do controle da temperatura e do tempo. 34<sup>a</sup> Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2011, Florianópolis - SC.

Brunozzi, A.L.B., Bosshard, G.Z., Mazali I.O., Sigoli, F.A., Óxido de zinco co-dopado com enxofre e íons alcalinos terrosos obtidos a partir de precursores *single-source* . 34<sup>a</sup> Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2011, Florianópolis – SC.

Silva, T.S.G., Bosshard, G.Z., Sigoli, F.A., Longo, C, ZnO e ZnO dopado com enxofre: foto-estabilidade em meio aquoso. 34<sup>a</sup> Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2011, Florianópolis – SC

Silva, T.S.G., Bosshard. G.Z., Sigoli, F.A., Longo, C., Síntese e caracterização de ZnO dopado com enxofre para aplicação em conversão de energia solar. 33<sup>a</sup> Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2010, Águas de Lindóia - SP.

Bosshard. G.Z., Lima, S. A. M., Sigoli, F.A., Decomposição térmica de nanopartículas de sulfeto de zinco a óxido de zinco: influência do enxofre nas propriedades eletrônicas. 32<sup>a</sup> Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2009, Fortaleza - CE.

Bosshard. G.Z. ; LIMA, S. A. M. ; SIGOLI, F. A. . Decomposição térmica de nanopartículas de sulfeto de zinco a óxido de zinco:tamanho de cristalito e *band gap* dos semicondutores. 31<sup>a</sup> Reunião Anula da Sociedade Brasileira de Química, 2008, Águas de Lindóia - SP.

Bosshard, G.Z. ; Sigoli, F. A. . Decomposição térmica de sulfeto de zinco a óxido de zinco: propriedades ópticas. XVI Congresso Interno de Iniciação Científica UNICAMP, 2008, Campinas. PIBIC:

### **Trabalhos em Congressos Internacionais**

Bosshard, G.Z., Lima, S.A.M., Sigoli, F.A., *Optical Properties of S-doped nanocrystallites presenting band gap red shift*. E-MRS Spring Meeting, 2009, Estrasburgo.

Silva, T.S.G., Bosshard, G.Z., Sigoli, F.A., Longo, C., *Porous S-doped ZnO electrode for application in solar energy conversion*. 11th International Conference on Advanced Materials - ICAM 2009, Rio de Janeiro - RJ.

## **Resumo.**

O objetivo deste projeto foi investigar a síntese de óxido de zinco contendo enxofre obtido a partir de sulfeto de zinco nas fases wurtzita (hexagonal) e blenda de zinco (cúbica), assim como fazer a caracterização e estudar as alterações estruturais e ópticas dos materiais sintetizados e compará-las às propriedades do óxido de zinco sintetizado a partir de hidroxicarbonato de zinco. O método de síntese utilizado permite a obtenção de sulfeto de zinco hexagonal ou cúbico a baixa temperatura, permitindo um estudo comparativo da influência da estrutura cristalina do sulfeto de zinco na formação do óxido de zinco. Os estudos por difração de raios X mostram que há leve variação nos parâmetros de rede do material obtido, principalmente quando a síntese parte da fase hexagonal do ZnS. Somado a isso, a análise da luminescência dos materiais obtidos mostra emissão em torno de 520 nm, que pode ser atribuída a transição eletrônica entre defeitos de Frenkel ( $Zn_i^{\cdot}$  e  $V_{Zn}''$ ) que foram formados a temperaturas inferiores à requerida para a formação deste tipo de defeito, indicando, portanto alterações na rede do óxido de zinco contendo enxofre.



## **Abstract**

This project aimed to investigate the synthesis of sulfur-containing zinc oxide obtained from zinc sulfide in the wurtzite (hexagonal) or zinc blende (cubic) phases, in order to study possible changes in the structural and optical properties of the obtained material which were compared to the properties of zinc oxide synthesized from zinc hydroxycarbonate.

The used method of synthesis allowed obtaining zinc sulfide hexagonal or cubic at low temperature and therefore comparative studies of the influence of crystalline structure of zinc sulfide in the formation of zinc oxide was possible. X-ray diffraction data show that there is a slight variation in the lattice parameters of the obtained material, especially in the material synthesized from hexagonal ZnS. In addition to that, luminescence emission around 520 nm, assigned to the electronic transition among Frenkel defects ( $Zn_i$  and  $V_{Zn}$ ), indicate changes in the network of the sulfur-containing zinc oxide, since this type of defect is expected to be formed at temperatures above the ones used in the present work.



# Índice

<i>Lista de Abreviaturas</i> .....	<i>xvi</i>
<i>Lista de Tabelas</i> .....	<i>xvii</i>
<i>Lista de Figuras</i> .....	<i>xix</i>
<i>Lista de Equações</i> .....	<i>xxiii</i>
<b>1</b> <i>Introdução</i> .....	<b>1</b>
<b>1.1</b> <b>Sulfeto de Zinco</b> .....	<b>1</b>
1.1.1 Propriedades Estruturais.....	1
1.1.2 Propriedades Ópticas.....	3
1.1.3 Luminescência.....	3
1.1.4 Métodos de Síntese do Sulfeto de Zinco.....	6
1.1.4.1 Sínteses Hidro e Solvotérmica.....	7
1.1.4.2 Dietilditiocarbamatos.....	7
<b>1.2</b> <b>Óxido de Zinco</b> .....	<b>9</b>
1.2.1.1 Propriedades Estruturais.....	10
1.2.1.2 Propriedades Ópticas.....	15
1.2.2 Métodos de Síntese do óxido de zinco.....	18
1.2.2.1 Decomposição Térmica de Sulfeto de Zinco.....	18
1.2.2.1.1 Dopagem Substitucional de Óxido de Zinco.....	19
<b>2</b> <i>Objetivos</i> .....	<b>21</b>
<b>3</b> <i>Experimental</i> .....	<b>22</b>
<b>3.1</b> <b>Preparação</b> .....	<b>22</b>
3.1.1 bis(dietilditiocarbamato)zinco(II).....	22
3.1.2 Sulfeto de Zinco.....	22
3.1.3 Óxido de zinco puro e contendo enxofre.....	23
3.1.4 Fluxograma do processo de síntese:.....	24
<b>3.2</b> <b>Caracterização</b> .....	<b>25</b>
3.2.1 Difratomia de Raios X (XRD).....	25

3.2.2	Análise Térmica Diferencial (DTA).....	25
3.2.3	Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM) .....	25
3.2.4	Espectroscopia de Reflectância Difusa (DRS).....	26
3.2.5	Fotoluminescência (PL).....	26
3.2.6	Luminescência com excitação por raios X (XEOL).....	26
<b>4</b>	<b><i>Resultados e Discussão</i></b> .....	<b>28</b>
<b>4.1</b>	<b>Obtenção e Caracterização do Sulfeto de Zinco (ZnS)</b> .....	<b>28</b>
4.1.1	Síntese do precursor do sulfeto de zinco .....	28
4.1.2	Obtenção e caracterização do sulfeto de zinco via síntese hidrotérmica .....	29
4.1.3	Obtenção e caracterização do sulfeto de zinco via síntese solvotérmica .....	33
4.1.4	Análises termogravimétricas das amostras de sulfeto de zinco obtidas via sínteses hidrotérmica e solvotérmica.....	35
<b>4.2</b>	<b>Óxido de Zinco contendo enxofre</b> .....	<b>40</b>
4.2.1	Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM) .....	41
4.2.1.1	Estudo por microscopia eletrônica de varredura das amostras obtidas a partir do tratamento térmico do sulfeto de zinco sintetizadas em meio hidrotérmico (ZnSC150/630 e ZnSC180/675) .....	41
4.2.1.2	Estudo por microscopia eletrônica de varredura das amostras obtidas a partir do tratamento térmico do sulfeto de zinco sintetizado em meio solvotérmico (ZnSH180/630).....	45
4.2.2	Difratometria de raios X (XRD) .....	47
4.2.2.2	Parâmetros de Rede.....	49
4.2.2.3	Tamanho de Cristalito .....	51
4.2.2.4	Estudo por difratometria de raios X das amostras obtidas a partir do tratamento térmico do sulfeto de zinco sintetizado em meio hidrotérmico (ZnSC150 e ZnSC180) .....	51
4.2.2.5	Estudos aprimorados fundamentados nos difratogramas de raios X para as amostras ZnSC180 (10, 15 e 20 minutos).....	56
4.2.2.5.1	Método de Williamson-Hall.....	57
4.2.2.5.2	Parâmetros de Rede .....	60
4.2.2.5.3	Tamanho de Cristalito .....	61
4.2.2.6	Estudo por difratometria de raios X das amostras obtidas a partir do tratamento térmico do sulfeto de zinco sintetizado em meio solvotérmico (ZnSH180).....	62
4.2.2.7	Estudos aprimorados fundamentados nos difratogramas de raios X para as amostras ZnSH180 (20, 30 e 40 minutos).....	64
4.2.2.7.1	Método de Williamson-Hall.....	65
4.2.2.7.2	Parâmetros de Rede .....	68
4.2.2.7.3	Tamanho de Cristalito .....	69

4.2.3	Reflectância Difusa (DRS) .....	70
4.2.3.1	Determinação da porcentagem de enxofre.....	72
4.2.3.2	Estudo por reflectância difusa das amostras obtidas a partir do tratamento térmico do sulfeto de zinco sintetizado em meio hidrotérmico (ZnSC150 e ZnSC180).....	72
4.2.3.2.1	Determinação da Porcentagem de Enxofre .....	79
4.2.3.3	Estudo por reflectância difusa das amostras obtidas a partir do tratamento térmico do sulfeto de zinco sintetizado em meio solvotérmico (ZnSH180).....	81
4.2.3.3.1	Determinação da porcentagem de enxofre .....	83
4.2.4	Luminescência (PL e XEOL).....	85
4.2.4.1	Estudo de fotoluminescência das amostras obtidas a partir do tratamento térmico do sulfeto de zinco sintetizado em meio hidrotérmico (ZnSC150/630 e ZnSC180/675) .....	85
4.2.4.2	Estudo de fotoluminescência das amostras obtidas a partir do tratamento térmico do sulfeto de zinco sintetizado em meio solvotérmico (ZnSC180/630).....	87
4.2.4.3	Estudo de espectroscopia de emissão por excitação com raios X (XEOL) das amostras obtidas a partir do tratamento térmico do sulfeto de zinco sintetizado em meio solvotérmico (ZnSC180/630).....	89
<b>5</b>	<b><i>Considerações Finais</i></b> .....	<b>91</b>
<b>5.1</b>	<b>Síntese Hidrotérmica</b> .....	<b>91</b>
<b>5.2</b>	<b>Síntese Solvotérmica</b> .....	<b>94</b>
<b>6</b>	<b><i>Propostas de continuidade do trabalho</i></b> .....	<b>96</b>
<b>7</b>	<b><i>Referências</i></b> .....	<b>97</b>

## Lista de Abreviaturas

### *Substâncias Química e Amostras*

**HCZ** – hidroxicarbonato de zinco

**Zn(ddtc)<sub>2</sub>** – bis(dietilditiocarbamato)zinco(II)

**ZnO:S** – óxido de zinco contendo enxofre

**ZnSC150** – sulfeto de zinco sintetizado em meio hidrotérmico à 150 °C

**ZnSC150/530** – amostra ZnSC150 tratada termicamente à 530 °C

**ZnSC150/630** – amostra ZnSC150 tratada termicamente à 630 °C

**ZnSC180** – sulfeto de zinco sintetizado em meio hidrotérmico à 180 °C

**ZnSC180/630** – amostra ZnSC180 tratada termicamente à 630 °C

**ZnSC180/675** – amostra ZnSC180 tratada termicamente à 675 °C

**ZnSH180** – sulfeto de zinco sintetizado em meio solvotérmico (etanol) à 180 °C

**ZnSH180/550** – amostra ZnSH180 tratada termicamente à 550 °C

**ZnSH180/630** – amostra ZnSH180 tratada termicamente à 630 °C

### *Nomenclatura de Kröger-Vink*

**Zn<sub>i</sub>** – zinco intersticial com carga não determinada

**Zn<sub>Zn</sub>** – zinco em interstício de Zn

**Zn<sub>i</sub><sup>x</sup>** – zinco intersticial neutro

**Zn<sub>i</sub><sup>·</sup> e Zn<sub>i</sub><sup>''</sup>** – zinco intersticial carregado positivamente

**S<sub>i</sub>** – enxofre intersticial com carga não determinada

**O<sub>O</sub><sup>x</sup>** – oxigênio neutro em interstício de O

**Zn<sub>i</sub><sup>x</sup>** – zinco intersticial neutro

**Zn<sub>i</sub><sup>·</sup> e Zn<sub>i</sub><sup>''</sup>** – zinco intersticial carregado positivamente

**V<sub>Zn</sub>** – vacância de zinco com carga não determinada

**V<sub>Zn</sub><sup>x</sup>** – vacância neutra de zinco

**V<sub>Zn</sub><sup>·</sup> e V<sub>Zn</sub><sup>''</sup>** – vacância de zinco carregada negativamente

**V<sub>S</sub>** – vacância de enxofre com carga não determinada

**V<sub>O</sub><sup>x</sup>** – vacância neutra de oxigênio

**V<sub>O</sub><sup>·</sup> e V<sub>O</sub><sup>''</sup>** – vacância de zinco carregada positivamente

## Lista de Tabelas

Tabela I: Parâmetros estruturais do sulfeto de zinco nas fases cúbica e hexagonal.....	2
Tabela II: Tipos de Luminescência.....	4
Tabela III: Possíveis atribuições para a transição no verde detectada para o ZnO.....	18
Tabela IV: Abreviação das amostras de sulfeto de zinco conforme solvente e temperatura de reação adotados.....	23
Tabela V: Temperaturas selecionadas para o tratamento térmico do sulfeto de zinco obtido por sínteses hidrotérmica (ZnSC150 e ZnSC180) e solvotérmica (ZnSH180). ....	38
Tabela VI: Largura a meia altura dos picos (111) do ZnS esfarelita para as amostras ZnSC150 e ZnSC180 e largura a meia altura do pico (002) do ZnS wurtzita para a amostras ZnSH180. ....	39
Tabela VII: Coeficiente Angular obtido pelo gráfico de Williamson-Hall para as amostras de sulfeto de zinco obtidas via síntese hidrotérmica à 180 °C e tratadas termicamente à 675 °C por 10, 15 e 20 minutos e também para a amostra de óxido de zinco obtida via decomposição térmica à 900 °C de hidroxicarbonato de zinco. ....	60
Tabela VIII: Parâmetros de rede da cela unitária para as amostras ZnSC180/675 tratadas termicamente por 10, 15 e 20 minutos. ....	61
Tabela IX: Tamanhos de cristalito calculados para o plano (100) do óxido de zinco no conjunto de amostras ZnSC180/675 tratadas termicamente por 10, 15 e 20 minutos e amostra de ZnO obtida pelo tratamento térmico de hidroxicarbonato de zinco à 900 °C por 20 minutos. ....	62
Tabela X: Coeficiente Angular obtido pelo gráfico de Williamson-Hall para as amostras de sulfeto de zinco obtidas via síntese solvotérmica à 180 °C e tratadas termicamente à 630 °C por 20, 30 e 40 minutos e também para a amostra de óxido de zinco obtida via decomposição térmica à 900 °C de hidroxicarbonato de zinco. ....	68
Tabela XI: Parâmetros de rede da cela unitária para o conjunto de amostras ZnSH180/630 tratadas termicamente por 20 minutos, 30 minutos e 40 minutos. ....	69

Tabela XII: Tamanhos de cristalito calculados para o plano (100) do óxido de zinco no conjunto de amostras ZnSH180/630 tratadas termicamente por 20, 30 e 40 minutos e amostra de ZnO obtida pelo tratamento térmico de hidroxicarbonato de zinco à 900 °C por 20 minutos. ....	69
Tabela XIII: Energias da banda proibida das amostras ZnSC150/530 tratadas termicamente por 5, 10, 15, 20 e 30 minutos e das amostras ZnO e ZnS. ....	74
Tabela XIV: Energias da banda proibida das amostras ZnSC150/630 tratadas termicamente por 5, 10, 15, 20 e 30 minutos e das amostras ZnO e ZnS. ....	76
Tabela XV: Energias da banda proibida das amostras ZnSC180/630 tratadas termicamente por 5, 10, 15, 20 e 30 minutos e das amostras ZnO e ZnS. ....	78
Tabela XVI: Energias da banda proibida das amostras ZnSC180/630 tratadas termicamente por 5, 10, 15, 20 e 30 minutos e para as das amostras ZnO e ZnS. ....	78
Tabela XVII: Porcentagem em mol de enxofre, nas amostras de óxido de zinco contendo enxofre, calcula pelo método de Vegard. ....	80
Tabela XVIII: Energias da banda proibida das amostras ZnSH180/550 e ZnSH180/630 tratadas termicamente por 5, 10, 15, 20 e 30 minutos e das amostras ZnO e ZnS. ....	83
Tabela XIX: Porcentagem em mol de enxofre, nas amostras de óxido de zinco contendo enxofre, calcula pelo método de Vegard. ....	84

## Lista de Figuras

Figura 1: Estrutura cristalina do sulfeto de zinco cúbico (a-b) e hexagonal (c-d). Adaptado de Fang, Y <i>et al</i> <sup>3</sup> .....	2
Figura 2: Diagrama de energia do sulfeto de zinco adaptado de Wang <i>et al</i> <sup>5</sup> .....	5
Figura 3: Síntese de dietilditiocarbamato de sódio.....	8
Figura 4: Síntese de bis(dietilditiocarbamato)zinco(II) a partir de dietilditiocarbamato de sódio e acetato de zinco.....	8
Figura 5: Representação estrutural do bis(dietilditiocarbamato)zinco(II).....	9
Figura 6: Estruturas cristalinas nas quais o óxido de zinco pode ser obtido: (a) tipo NaCl (cúbica), (b) esfarelita ou blenda de zinco (cúbica) e (c) wurtzita (hexagonal). .....	11
Figura 7: Mecanismo envolvido na formação de defeitos no óxido de zinco. ....	12
Figura 8: Representação esquemática da estrutura hexagonal do óxido de zinco, indicando os interstícios tetraédrico e octaédrico. ....	12
Figura 9: Diagrama de energia do óxido de zinco, adaptado de Mende <i>et al</i> <sup>23</sup> .....	17
Figura 10: Diagrama de energias do sulfeto de zinco e do óxido de zinco. Adaptado de Persson. <sup>39</sup> .....	20
Figura 11: Fluxograma do procedimento experimental.....	24
Figura 12: Difratoograma de raios X da amostra de sulfeto de zinco obtido por síntese hidrotérmica à 150 °C. ....	30
Figura 13: Difratoograma de raios X da amostra de sulfeto de zinco obtido por síntese hidrotérmica à 180 °C. ....	31
Figura 14: Difratoograma de raios X da amostra de sulfeto de zinco obtido por síntese solvotérmica à 180 °C.....	34
Figura 15: Curvas termogravimétricas (TG e DTA) da amostra de sulfeto de zinco obtido por síntese hidrotérmica à 150 °C. ....	35
Figura 16: Curvas termogravimétricas (TG e DTA) da amostra de sulfeto de zinco obtido por síntese hidrotérmica à 180 °C. Em destaque, a variação da temperatura em relação à taxa programada, que ocorre em decorrência do processo ser exotérmico. ....	36
Figura 17: Curvas termogravimétricas (TG e DTA) da amostra de sulfeto de zinco obtido por síntese solvotérmica à 180 °C. Em destaque, a variação da	

temperatura em relação à taxa programada, que ocorre em decorrência do processo ser exotérmico. ....	37
Figura 18: Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura da amostra ZnSC150.....	41
Figura 19: Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura da amostra ZnSC150/630 tratada termicamente por: (a) 5 minutos e (b) 10 minutos. ....	42
Figura 20: Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura da amostra ZnSC150/630 tratada termicamente por: (a) 20 minutos e (b) 30 minutos. ....	43
Figura 21: Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura da amostra ZnSC180.....	43
Figura 22: Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura das amostras ZnSC180/675 tratadas termicamente por: (a) 5 minutos e (b) 10 minutos. ....	44
Figura 23: Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura das amostras ZnSC180/675 tratadas termicamente por: (a) 15 minutos, (b) 20 minutos e (c) 30 minutos. ....	45
Figura 24: Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura das amostras ZnSH180/630 (a) sem tratamento térmico e tratadas termicamente por: (b) 5 minutos, (c) 10 minutos, (d) 15 minutos, (e) 20 minutos e (f) 30 minutos. ....	46
Figura 25: Esquema do deslocamento do pico de difração com a permanência de íons enxofre na estrutura do ZnO.....	48
Figura 26: Estrutura cristalina do ZnO com representação dos interstícios tetraédrico e octaédrico e dos planos (100) e (002).....	50
Figura 27: Difratomogramas de raios X da amostra ZnSC150 tratada termicamente à 530 °C, por 5, 10, 15, 20 e 30 minutos, conforme indicado na legenda, e difratogramas das referências de ZnO, ZnS blenda de zinco e ZnS wurtzita. ....	52
Figura 28: Difratomogramas de raios X da amostra ZnSC150 tratada termicamente à 630 °C, por 5, 10, 15, 20 e 30 minutos, conforme indicado na legenda, e difratogramas das referências de ZnO, ZnS blenda de zinco e ZnS wurtzita. ....	53

Figura 29: Difratoformas de raios X da amostra ZnSC180 tratada termicamente à 630 °C, por 5, 10, 15, 20 e 30 minutos, conforme indicado na legenda, e difratogramas das referências de ZnO, ZnS blenda de zinco e ZnS wurtzita. ....	54
Figura 30: Difratoformas de raios X da amostra ZnSC180 tratada termicamente à 675 °C, por 10, 15, 20 e 30 minutos, conforme indicado na legenda, e difratogramas das referências de ZnO, ZnS blenda de zinco e ZnS wurtzita. ....	55
Figura 31: Difratoformas de raios X, em alta resolução, de sulfeto de zinco cúbico (ZnSC180/675) tratado termicamente por 10, 15 e 20.....	58
Figura 32: Gráfico de Williamson-Hall das amostras de óxido de zinco obtidas por tratamento térmico à 675 °C por 10 minutos, 15 minutos e 20 minutos, da amostra ZnSC180 comparadas com uma amostra de óxido de zinco obtida a partir da decomposição térmica de hidroxicarbonato de zinco à 900°C por 20 minutos (HCZ 900 °C). ....	59
Figura 33: Difratoformas de raios X da amostra ZnSH180 tratada termicamente à 550 °C por 5, 10, 15, 20 e 30 minutos, conforme indicado na legenda, e difratogramas das referências de ZnO, e ZnS wurtzita.....	63
Figura 34: Difratoformas de raios X da amostra ZnSH180 tratada termicamente à 630 °C, por 10, 15, 20 e 30 minutos, conforme indicado na legenda, e difratogramas das referências de ZnO e ZnS wurtzita.....	64
Figura 35: Difratoformas de raios X, em alta resolução, de sulfeto de zinco hexagonal (ZnSH180/630) tratado termicamente por 20, 30 e 40 minutos. ....	66
Figura 36: Gráfico de Williamson-Hall das amostras de óxido de zinco obtidas por tratamento térmico à 630 °C por 20 minutos, 30 minutos e 40 minutos, da amostra ZnSH180 comparadas com uma amostra de óxido de zinco obtida a partir da decomposição térmica de hidroxicarbonato de zinco à 900°C por 20 minutos (HCZ 900 °C). ....	67
Figura 37: Representação esquemática do método de Tauc. ....	71
Figura 38: Representação simplificada da zona de Brillouin evidenciando a transição (a) direta e (b) indireta num semiconductor. Adaptado de Fox, M. <i>et al.</i> .....	71
Figura 39: Gráfico da função de Kubelka-Munk da amostra ZnSC150/530 tratada termicamente por 5, 10, 15, 20 e 30 minutos. Os valores de energia da banda proibida estão indicados entre parênteses e foram determinados através do método de Tauc. ....	73

Figura 40: Gráfico da função de Kubelka-Munk da amostra ZnSC150/630 tratada termicamente por 5, 10, 15, 20 e 30 minutos. Os valores de energia da banda proibida estão indicados entre parênteses e foram determinados através do método de Tauc. ....	75
Figura 41: Gráfico da função de Kubelka-Munk da amostra ZnSC180/630 tratada termicamente por 5, 10, 15, 20 e 30 minutos. Os valores de energia da banda proibida estão indicados entre parênteses e foram determinados através do método de Tauc. ....	77
Figura 42: Gráfico da função de Kubelka-Munk da amostra ZnSC180/675 tratada termicamente por 5, 10, 15, 20 e 30 minutos. Os valores de energia da banda proibida estão indicados entre parênteses e foram determinados através do método de Tauc. ....	79
Figura 43: Gráfico da função de Kubelka-Munk da amostra ZnSH180/550 tratada termicamente por 5, 10, 15, 20 e 30 minutos. Os valores de energia da banda proibida estão indicados entre parênteses e foram determinados através do método de Tauc. ....	82
Figura 44: Gráfico da função de Kubelka-Munk da amostra ZnSH180/630 tratada termicamente por 5, 10, 15, 20, 30 e 40 minutos. Os valores de energia da banda proibida estão indicados entre parênteses e foram determinados através do método de Tauc. ....	82
Figura 45: Espectros de excitação ( $\lambda_{em} = 520$ nm) (a) do conjunto de amostras ZnSC150/630 e (b) do conjunto de amostras ZnSC180/675 tratadas termicamente por 5, 10, 20 e 30 minutos. ....	86
Figura 46: Espectros de emissão ( $\lambda_{ex} = 370$ nm) do conjunto de amostras ZnSC150/630 e (b) do conjunto de amostras ZnSC180/675 tratadas termicamente por 5, 10, 15, 20 e 30 minutos. ....	87
Figura 47: Espectros de excitação ( $\lambda_{em} = 520$ nm) do conjunto de amostras ZnSH180/630 tratadas termicamente por 5, 10, 20 e 30 minutos. ....	88
Figura 48: Espectros de emissão ( $\lambda_{ex} = 370$ nm) do conjunto de amostras ZnSH180/630 tratadas termicamente por 5, 10, 15, 20 e 30 minutos. ....	89
Figura 49: Espectros de luminescência com excitação por raios X das amostras de ZnS tratadas termicamente por 5, 10, 15, 20 e 30 minutos. ....	90

## Lista de Equações

Equação 1: Reação de Frenkel de formação dos defeitos zinco intersticial ( $Zn_i^x$ ) e vacância de zinco ( $V_{Zn}^x$ ). .....	13
Equação 2: Formação dos defeitos de zinco intersticial com carga + e 2+, ou seja, $Zn_i^+$ e $Zn_i^{2+}$ , respectivamente. ....	13
Equação 3: Equações de formação dos defeitos (a) Vacância de oxigênio, (b) vacância de oxigênio, (c) vacância de zinco e (d) vacância de zinco. ....	13
Equação 4: Reação entre vacância neutra de oxigênio ( $V_O^x$ ) e oxigênio na superfície com ocupação da vacância pelo oxigênio. ....	14
Equação 5: Reação entre oxigênio superficial com vacâncias negativas de zinco ( $V_{Zn}^-$ ) com captura do elétron pelo oxigênio. ....	14
Equação 6: Reação de formação de excesso de zinco ( $Zn_{Zn}^+$ ) carregado positivamente na superfície do ZnO. ....	14
Equação 7: Reação de formação de óxido de zinco a partir de zinco carregado positivamente ( $Zn_{Zn}^+$ ) e oxigênio carregado negativamente ( $O_O^-$ ) na superfície do ZnO. ....	14
Equação 8: Lei de difração de Bragg. ....	48
Equação 9: Equação de Williamson-Hall. ....	49
Equação 10: Equação para o cálculo do parâmetro a da cela cristalina hexagonal. As letras h, k e l são os índices de Miller e d a distância interplanar obtida através da equação de Bragg (Equação 8). ....	50
Equação 11: Equação para o cálculo do parâmetro c da cela cristalina hexagonal. As letras h, k e l são os índices de Miller, d é a distância interplanar obtida através da equação de Bragg e a é o parâmetro de recalculado na Equação 10. ....	50
Equação 12: Equação de Scherrer, onde $\kappa$ é uma constante relacionada à forma do cristalito (admitindo-se que o cristalito possui geometria aproximadamente esférica utilizou-se $\kappa = 0,9$ ), $\beta$ e b são as larguras a meia altura do pico de difração da amostra e de um padrão (Si), respectivamente, $\lambda$ é o comprimento da radiação eletromagnética difratada e $\tau$ é o tamanho de cristalito. ....	51
Equação 13: Função remissão F(R) utilizando a aproximação de Kubelka-Munk, na qual R é a reflectância difusa em função do comprimento de onda $\lambda$ . ....	70

Equação 14: Equação de Vegard.<sup>49, 15</sup> .....72

# 1 Introdução

## 1.1. Sulfeto de Zinco

O sulfeto de zinco (ZnS) é um semicondutor, do tipo II-VI, de gap largo que tem se destacado e atraído mais atenção, com estudos relacionados à dopagem de nanocristais<sup>4,12</sup>. A dopagem de nanopartículas de ZnS, normalmente com íons de metais de transição, cujos compostos resultantes representam uma classe de materiais luminescentes com bandas largas de emissão, permite otimizar o seu uso em *displays* e sensores, devido às propriedades químicas e físicas, sendo alvo de grande interesse científico e tecnológico<sup>12</sup>. Atualmente o sulfeto de zinco tem como potenciais aplicações o uso como *field emission display (FED)*, transistor, catalisador, sensor no ultravioleta, sensor químico e biosensor, dentre muitas outras aplicações<sup>1,3</sup>.

Diversas morfologias de partículas, como esferas, tubos e fios são obtidas tanto para nanopartículas quanto para a forma bulk do sulfeto de zinco.

### **1.1.1 Propriedades Estruturais**

O sulfeto de zinco pode se cristalizar em duas fases distintas: uma cúbica e outra hexagonal, sendo que em ambas os íons de zinco e enxofre ocupam interstícios tetraédricos. A fase cúbica (esfarelita ou blenda de zinco) é estável em condições ambiente e apresenta empacotamento cúbico compacto com a repetição das camadas ABC. Já a fase hexagonal (wurtzita) que é obtida em temperaturas superiores à 1020 °C apresenta empacotamento hexagonal compacto com repetição das camadas AB<sup>4,2</sup>. Os parâmetros de rede, o número de átomos por cela unitária (Z) e o grupo espacial para ambos os polimorfos estão apresentados na **Tabela I**<sup>3</sup>.

Tabela I: Parâmetros estruturais do sulfeto de zinco nas fases cúbica e hexagonal

		Esfarelita	Wurtzita
Parâmetros de rede	a	5,41 Å	3,82 Å
	c	5,41 Å	6,26 Å
Z (número de átomos por cela unitária)		4	2
Grupo Espacial		F4-3 m	P63mc

A **Figura 1** compara as estruturas da esfarelita e da wurtzita em duas conformações distintas<sup>3</sup>. Na **Figura 1a** e na **Figura 1c** observa-se a representação da cela unitária, na **Figura 1b** observa-se que a conformação alternada da esfarelita e na **Figura 1d** a conformação eclipsada da wurtzita.

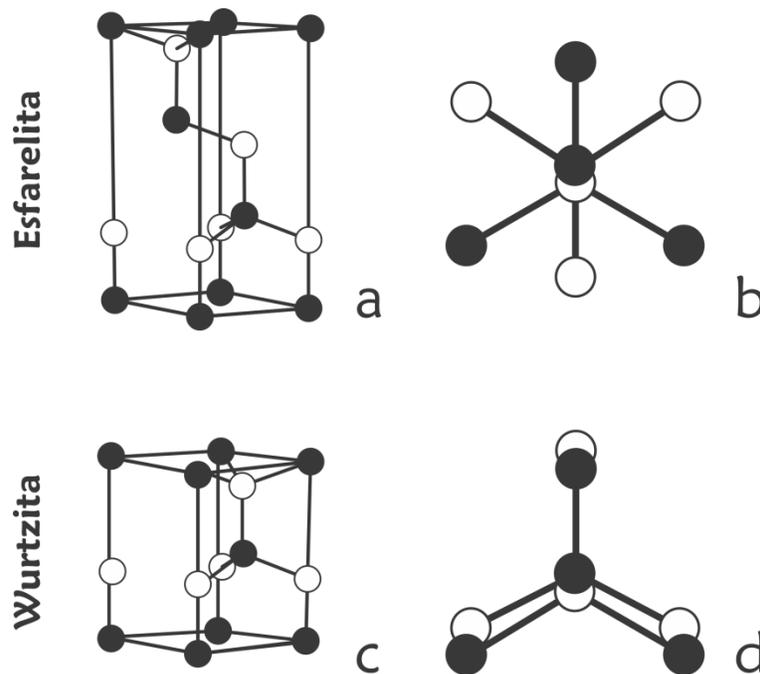


Figura 1: Estrutura cristalina do sulfeto de zinco cúbico (a-b) e hexagonal (c-d). Adaptado de Fang, Y *et al*<sup>3</sup>.

### ***1.1.2 Propriedades Ópticas***

O sulfeto de zinco é, provavelmente, o material mais antigo usado como matriz luminescente e talvez um dos mais importantes<sup>4</sup>. Esse semicondutor de gap largo, com energia variando entre 3,72 eV (334 nm) e 3,77 eV (329 nm) pode ser dopado com diversos íons metálicos e apresentar uma gama de propriedades luminescentes quando excitado por radiação ultravioleta, visível, raios X (cintilação), além de suas propriedades eletroluminescentes. O alto índice de refração (2,27) o coloca com potencial aplicação para dispositivos fotônicos que operem do ultravioleta ao infravermelho próximo<sup>4</sup>. O ZnS possui energia de éxciton de 3,9 meV<sup>3</sup>.

### ***1.1.3 Luminescência***

A absorção de radiação eletromagnética, energia térmica, energia mecânica, energia elétrica, dentre outras, pode promover um sistema para níveis de maior energia, desde que a energia absorvida seja igual à diferença de energia entre o nível fundamental e o excitado.

Os tipos de luminescência são classificados de acordo com o tipo de excitação, como apresentado na **Tabela II**

Tabela II: Tipos de Luminescência.

<b>Fonte de Excitação</b>	<b>Luminescência</b>
<b>UV-Vis</b>	Fotoluminescência (UV-VIS) ,
<b>Raios X</b>	Cintilação (raios X)
<b>Sons</b>	Sonoluminescência
<b>Calor</b>	Termoluminescência
<b>Reação Química</b>	Quimioluminescência
<b>Reação Bioquímica</b>	Bioluminescência
<b>Energia Elétrica</b>	Eletroluminescência
<b>Energia Mecânica</b>	Triboluminescência

A liberação de energia que ocorre quando o sistema retorna do estado excitado para o estado fundamental pode acontecer por meio de processos radiativos ou não radiativos, sendo que no primeiro caso, a luminescência ocorre usualmente na região visível do espectro eletromagnético. Porém, ela pode se dar em outras regiões, como no infravermelho e no ultravioleta. No segundo, ocorre com liberação de calor que é dissipado pela estrutura do material.

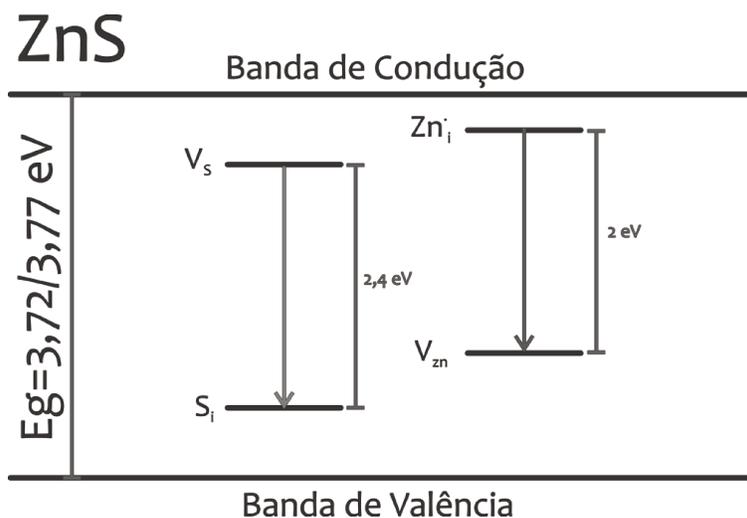
Para compostos de zinco não são esperadas transições intraconfiguracionais do tipo d-d, visto que este íon metálico possui todos os orbitais **d** preenchidos ( $3d^{10}$ ), porém a luminescência, se detectada, é atribuída à presença de defeitos na estrutura cristalina.

A origem das bandas de emissão do sulfeto de zinco são pouco estudadas e normalmente atribuídas a defeitos de superfície, vacâncias de enxofre, vacâncias de zinco, presença de enxofre elementar ou impurezas. No entanto, não é bem compreendido como esses defeitos influenciam na luminescência<sup>5</sup>.

A literatura sugere que a excitação do sulfeto de zinco em 320 nm resulta numa emissão larga na região do azul, centrada em torno de 450 nm<sup>6</sup> e que a

excitação em 370 nm resulta na emissão larga centralizada em 550 nm, ou seja, na região do verde<sup>5</sup>. Os espectros de emissão são influenciados pela temperatura de análise e pelo tamanho das partículas, já que estes parâmetros favorecem a formação de defeitos específicos. Os principais defeitos relacionados às transições eletrônicas no sulfeto de zinco puro são: vacâncias de enxofre ( $V_S$ )<sup>a</sup>, zinco intersticial ( $Zn_i$ ), enxofre intersticial ( $S_i$ ) e vacâncias de zinco ( $V_{Zn}$ ), sendo que os dois primeiros criam níveis doadores e os últimos receptores na banda proibida<sup>5</sup>.

Comparando os níveis criados por vacâncias, o nível criado pela ausência de enxofre ( $V_S$ ) está mais próximo da banda de condução que o nível criado pela vacância de zinco ( $V_{Zn}$ ) está próximo da banda de valência. Já entre os íons intersticiais o nível criado pela presença de enxofre intersticial ( $S_i$ ) está mais distante da banda de valência que o nível criado pela presença de zinco intersticial ( $Zn_i$ ) está da banda de condução, como pode ser visto no diagrama apresentado na **Figura 2**<sup>5</sup>.



**Figura 2:** Diagrama de energia do sulfeto de zinco adaptado de Wang *et al*<sup>5</sup>.

<sup>a</sup> Não foram atribuídas as cargas aos defeitos visto que os autores do trabalho de referência também não as definiram.

Quando o sistema é excitado com energia superior a 2,8 eV (450 nm) aumenta-se a população eletrônica no nível criado pela presença de vacância de enxofre ( $V_S$ ), que, posteriormente, decai para o nível decorrente da presença de enxofre intersticial ( $S_i$ ), produzindo a luminescência na região do verde. Já a excitação com energia superior a 3,1 eV (370 nm) popula o nível criado pela presença de zinco intersticial ( $Zn_i$ ). O decaimento para o nível de vacância de zinco ( $V_{Zn}$ ) resulta na luminescência na região do laranja<sup>5</sup>.

A emissão na região do verde é mais provável de ocorrer do que a emissão na região do laranja, visto que os defeitos enxofre intersticial ( $S_i$ ) e vacância de enxofre ( $V_S$ ) ficam próximos no cristal favorecendo a recombinação elétron-buraco, enquanto que os defeitos zinco intersticial ( $Zn_i$ ) e vacância de zinco ( $V_{Zn}$ ) ficam dispersos no cristal, dificultando esta recombinação. Como consequência, a luminescência na região do laranja é mais dependente das mudanças nos defeitos no ZnS e possui tempo de vida maior para a recombinação elétron-buraco<sup>5</sup>.

#### ***1.1.4 Métodos de Síntese do Sulfeto de Zinco***

A literatura descreve muitos métodos de síntese para a obtenção de sulfeto de zinco, relacionando-os com a morfologia e com o tamanho das partículas de interesse. Os métodos com maior destaque na literatura são a síntese solvotérmica que pode utilizar precursores de fonte única ou solventes coordenantes como alcoóis, as rotas de redução química e os métodos de evaporação química<sup>6,3</sup>.

Neste trabalho foram utilizados os métodos de síntese hidrotérmica e solvotérmica com precursor de fonte única.

#### 1.1.4.1 Sínteses Hidro e Solvotérmica

As sínteses hidro/solvotérmica são realizadas utilizando-se solventes, como água, etanol, tolueno e piridina, acima da sua temperatura de ebulição, em recipientes selados, sendo usadas na produção de materiais sólidos e, recentemente, nanocristais. O uso de recipientes selados e a utilização de temperaturas na faixa de 150 °C à 200 °C fazem com que sejam atingidas altas pressões, tornando possível a obtenção de fases estáveis as quais apenas seriam obtidas por tratamentos térmicos realizados à altas temperaturas<sup>12</sup>.

Materiais semicondutores, como ZnS, ZnSe, Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, dentre outros, podem ser sintetizados a partir dos sais de seus respectivos metais<sup>7</sup>, dentre os quais se destacam os dietilditiocarbamatos e o método do precursor de fonte-única (*single-source precursor – SSP*), que recebe esse nome devido ao fato de apresentar na mesma molécula elementos metálicos e não-metálicos e que tem se sobressaído dentre os métodos para preparação de semicondutores binários.

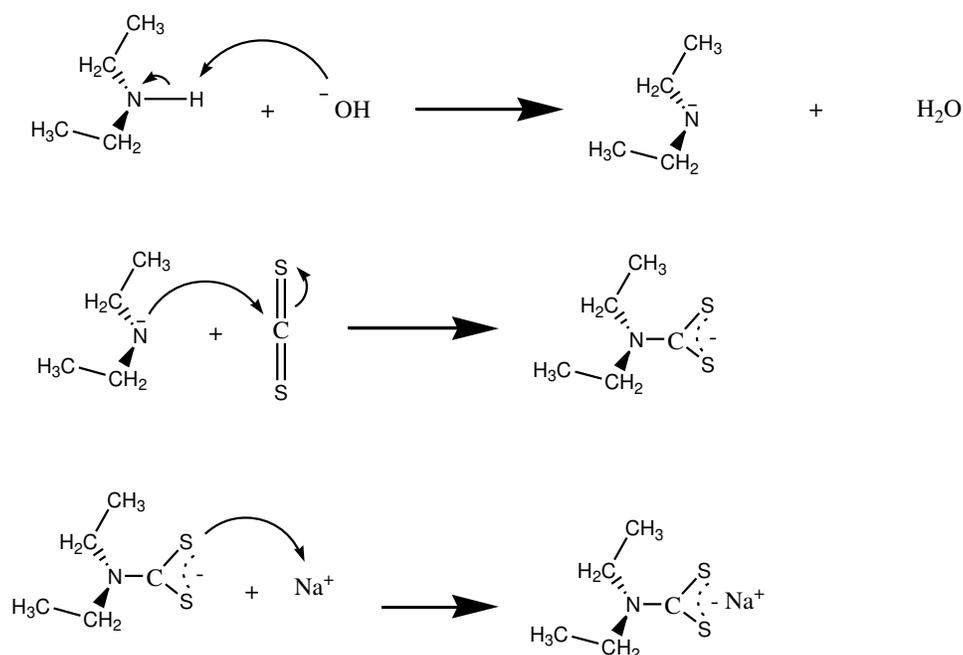
Dentre as vantagens da utilização de tais precursores em relação às usuais rotas baseadas nas reações de metátese, pode-se destacar<sup>12</sup>:

- I. preparação em uma única etapa com elevada taxa de decomposição do precursor;
- II. toxicidade e higroscopicidade reduzida dos precursores se comparadas aos calcogenetos de hidrogênio e organometálicos geralmente utilizados;
- III. fácil controle estequiométrico do produto final;

#### 1.1.4.2 Dietilditiocarbamatos

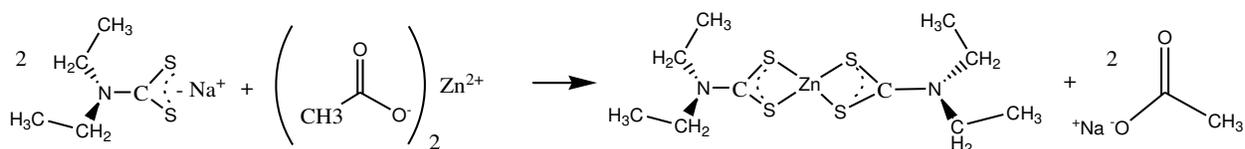
Ditiocarbamatos são sais orgânicos com capacidade quelante cujas principais aplicações estão relacionadas com a ação fungicida, bactericida, pesticida, o uso como solvente para extração e como precursor de sulfetos metálicos. Estes sais orgânicos são sintetizados através da reação química entre

aminas primárias ou secundárias e dissulfeto de carbono em meio básico (**Figura 3**)<sup>8,9,10</sup>.



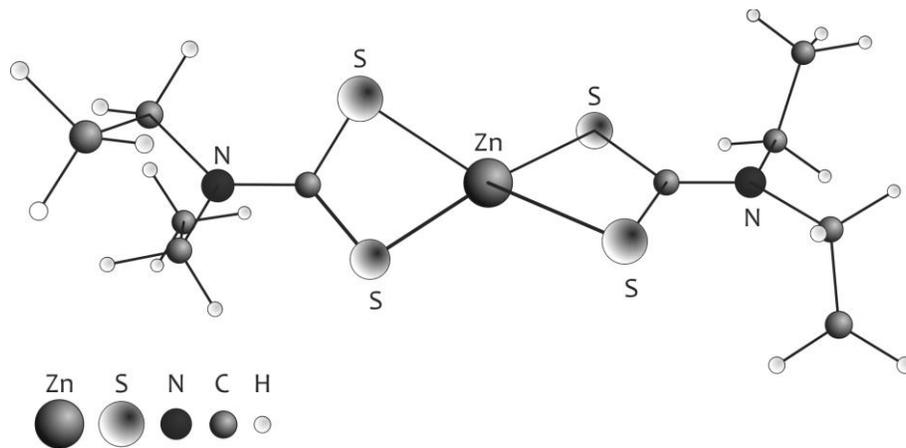
**Figura 3:** Síntese de dietilditiocarbamato de sódio.

Em meio aquoso tanto o ditiocarbamato de sódio quanto o sal de zinco estão ionizados e a mistura dessas soluções faz com que o primeiro atue como base de Lewis através do enxofre, ligando-se ao íon metálico (**Figura 4**). O complexo formado possui quatro átomos de enxofre ligados ao íon zinco em uma geometria tetraédrica em torno deste, sendo que o complexo é monoclinico e possui grupo espacial  $P2_1/C^{11}$ .



**Figura 4:** Síntese de bis(dietilditiocarbamato)zinc(II) a partir de dietilditiocarbamato de sódio e acetato de zinco.

O bis(dietilditiocarbamato)zínco(II) (**Figura 5**) tem sido amplamente usado desde 1980 para deposição de filmes de sulfeto de zinco e faz parte da classe de compostos que têm apresentado maior disseminação na literatura como precursores de fonte única para semicondutores II-VI e IV-VI. Em 1996, Walsh e col.<sup>12</sup>, deram enfoque para a obtenção de nanocristais semicondutores de sulfeto de zinco pela decomposição térmica deste precursor .



**Figura 5:** Representação estrutural do bis(dietilditiocarbamato)zínco(II).

## 1.2 Óxido de Zinco

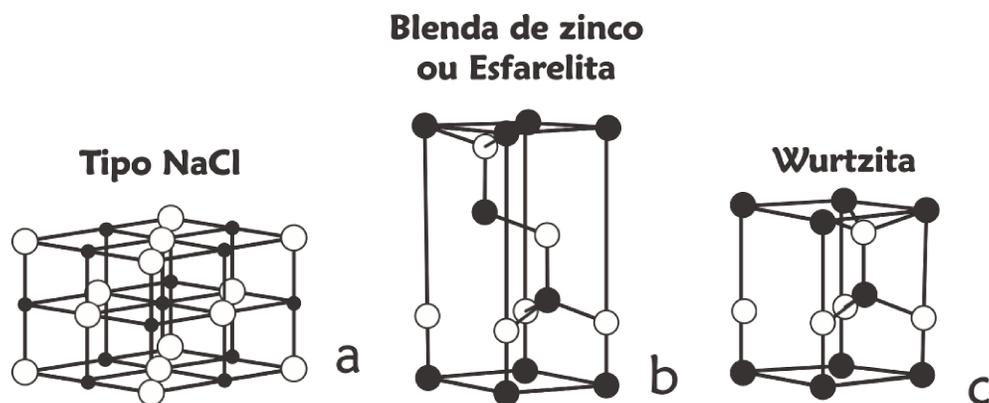
O óxido de zinco é um semicondutor cristalino e branco representado quimicamente pela fórmula ZnO. Esse semicondutor, do tipo II-VI, de gap largo, com energia da banda proibida em torno de 3,37 eV<sup>13</sup>, possui propriedades piroelétricas, piezoelétricas<sup>14</sup>, eletro-eletrônicas e ópticas, que o tornam um dos materiais optoeletrônicos mais interessantes para aplicações em diodos emissores de luz<sup>15</sup>. Somado a isso, o ZnO pode ser usado na fabricação de cerâmicas avançadas com aplicações como transdutores, detectores de gases redutores e oxidantes, varistores, dispositivos optoeletrônicos<sup>16</sup> e *field emission displays* (FED's)<sup>17</sup>, dentre muitas outras aplicações.

O ZnO é polar em suas três estruturas cristalinas, visto que não possui centro de inversão e a orientação da polarização influencia no crescimento, na geração de defeitos e em propriedades como a piezoeletricidade.<sup>18</sup>

#### *1.2.1.1 Propriedades Estruturais*

A maioria dos compostos binários do tipo II-VI cristalizam tanto na forma cúbica (blenda de zinco) quanto na hexagonal (wurtzita), onde cada ânion é rodeado por quatro cátions, formando um tetraedro, e vice-versa. Essa coordenação é típica de ligações covalentes  $sp^3$ , porém há um caráter iônico nas ligações desses compostos que fazem com que a energia da banda proibida seja maior que a esperada para um ligação tipicamente covalente<sup>13</sup>. O ZnO é um semicondutor cuja iniocidade fica no limiar entre um semicondutor covalente e um semicondutor iônico<sup>18</sup>.

O óxido de zinco possui estrutura cristalina hexagonal do tipo wurtzita à temperatura ambiente (cerca de 300K) com parâmetros de rede  $a=0,32495$  nm e  $c=0,52069$  nm e grupo espacial  $P6_3mc$ , na qual os átomos de oxigênio estão empilhados de forma hexagonal compacta e os átomos de zinco ocupam metade dos interstícios tetraédricos<sup>19,20</sup>. Além disso, o ZnO pode ser encontrado com estrutura cúbica tipo NaCl, quando submetido à pressões superiores à  $9,9 \times 10^{13}$  atm, possuindo grupo espacial  $Fm3m$  ou estrutura cristalina cúbica blenda de zinco (esfarelita) que possui grupo espacial  $F43m$ . As estruturas estão apresentadas na **Figura 6**.



**Figura 6:** Estruturas cristalinas nas quais o óxido de zinco pode ser obtido: (a) tipo NaCl (cúbica), (b) esfarelita ou blenda de zinco (cúbica) e (c) wurtzita (hexagonal).

O óxido de zinco é um óxido não estequiométrico, devido à grande facilidade de perda de ânions oxigênio localizados em sua superfície, quando submetido a tratamento térmico, com conseqüente redução do zinco(II) à zinco(I) para que a eletroneutralidade seja mantida. O raio das espécies de zinco aumenta conforme o número de oxidação diminui ( $Zn^{2+}=74$  pm –  $Zn^{+}= 88$  pm –  $Zn^0= 153$  pm), sendo que a diferença nos valores permite que as espécies reduzidas de zinco ocupem interstícios intersticiais octaédricos<sup>21,31</sup>. A **Figura 7** apresenta uma proposta para este mecanismo.

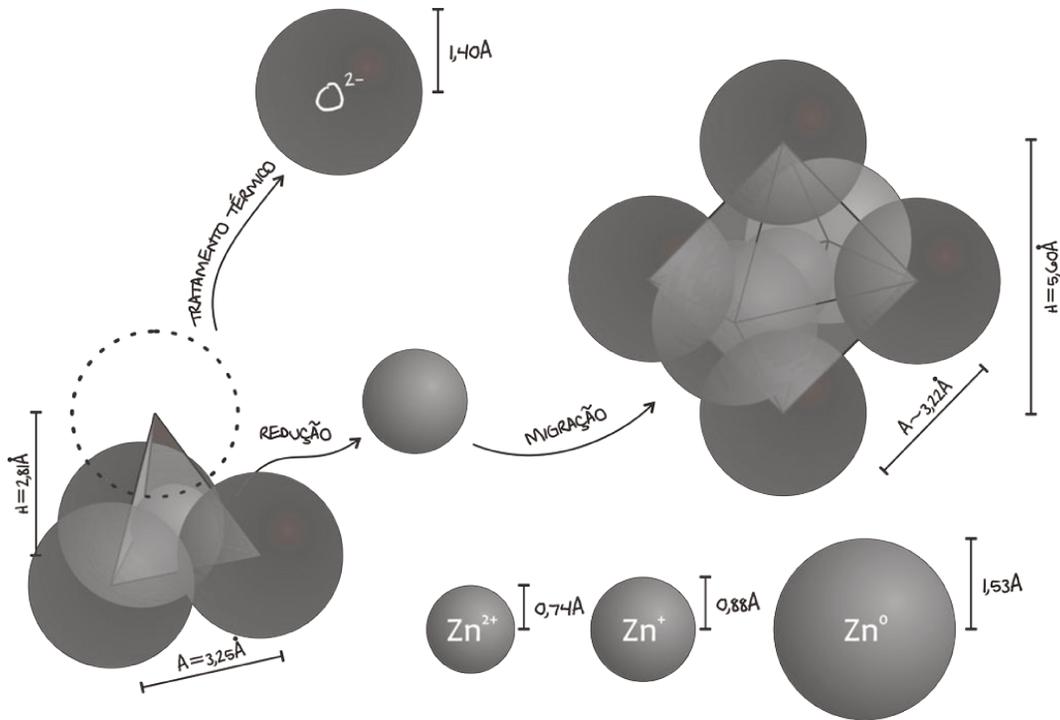


Figura 7: Mecanismo envolvido na formação de defeitos no óxido de zinco.

Na **Figura 8** apresenta-se o ZnO wurtzita com destaque para os interstícios tetraédrico e octaédrico.

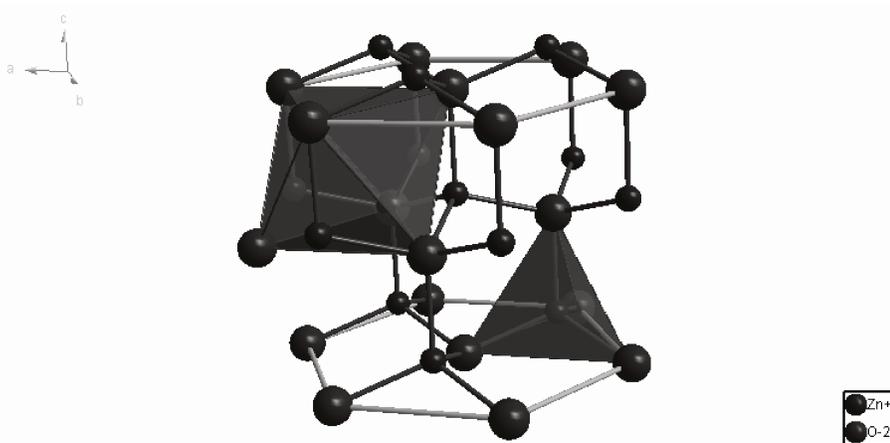


Figura 8: Representação esquemática da estrutura hexagonal do óxido de zinco, indicando os interstícios tetraédrico e octaédrico.

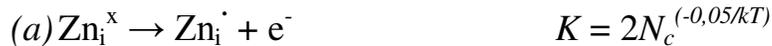
As reações de formação e de recombinação dos defeitos estão descritas a seguir, conforme discutido por Driscoll *et al*<sup>23</sup> e Sigoli, F. A.<sup>21</sup>.

A formação de zinco intersticial neutro ( $Zn_i^x$ ) e vacância neutra de zinco ( $V_{Zn}^x$ ) ocorre por uma reação de Frenkel a partir do íon zinco:



**Equação 1: Reação de Frenkel de formação dos defeitos zinco intersticial ( $Zn_i^x$ ) e vacância de zinco ( $V_{Zn}^x$ ).**

O zinco intersticial neutro ( $Zn_i^x$ ) pode ser ionizado para  $Zn^+$  e  $Zn^{2+}$ , formando  $Zn_i^{\cdot}$  e  $Zn_i^{\prime\prime}$  conforme descrito nas equações abaixo que também apresentam as constantes de equilíbrio de formação dos defeitos.



**Equação 2: Formação dos defeitos de zinco intersticial com carga + e 2+, ou seja,  $Zn_i^{\cdot}$  e  $Zn_i^{\prime\prime}$ , respectivamente.**

A ionização dessas vacâncias e suas constantes de equilíbrio são apresentadas a seguir:



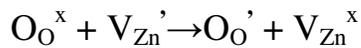
**Equação 3: Equações de formação dos defeitos (a) Vacância de oxigênio, (b) vacância de oxigênio, (c) vacância de zinco e (d) vacância de zinco.**

Durante o tratamento térmico do óxido de zinco o oxigênio migra e reage quimicamente com vacâncias neutras de oxigênio ( $V_O^x$ ) da superfície.



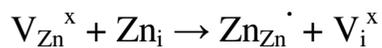
**Equação 4:** Reação entre vacância neutra de oxigênio ( $V_O^x$ ) e oxigênio na superfície com ocupação da vacância pelo oxigênio.

A alta afinidade eletrônica da camada de oxigênio formada na superfície do ZnO resulta na captura de um elétron de vacâncias de zinco carregadas negativamente ( $V_{Zn}^{\cdot}$ ).



**Equação 5:** Reação entre oxigênio superficial com vacâncias negativas de zinco ( $V_{Zn}^{\cdot}$ ) com captura do elétron pelo oxigênio.

A vacância neutra de zinco reage com zinco intersticial, formando um excesso de zinco carregado positivamente na superfície.



**Equação 6:** Reação de formação de excesso de zinco ( $Zn_{Zn}^{\cdot}$ ) carregado positivamente na superfície do ZnO.

O excesso de zinco carregado positivamente ( $Zn_{Zn}^{\cdot}$ ) reage com o excesso de oxigênio carregado negativamente ( $O_O^{\cdot}$ ) na superfície com formação de óxido de zinco.



**Equação 7:** Reação de formação de óxido de zinco a partir de zinco carregado positivamente ( $Zn_{Zn}^{\cdot}$ ) e oxigênio carregado negativamente ( $O_O^{\cdot}$ ) na superfície do ZnO.

### 1.2.1.2 Propriedades Ópticas

A não estequiometria do ZnO leva à presença de níveis eletrônicos intermediários, situados na banda proibida, que levam à transições eletrônicas, reforçando a hipótese de que a luminescência do óxido de zinco, quando excitado com comprimentos de onda abaixo de 385 nm (3,22 eV), seja decorrente do excesso de zinco intersticial, ou vacâncias de oxigênio<sup>31</sup>.

As impurezas, responsáveis pelos defeitos podem ser de três tipos: doadoras (quando doam um elétron para a banda de condução), receptoras (quando recebem um elétron da banda de valência e deixam um buraco) e isoeletrônicas (quando não contribuem para a condutividade elétrica, mas podem influenciar nas propriedades ópticas do material, atuando como centros de recombinação elétron-buraco)<sup>13,20,22</sup>.

O decaimento radiativo em semicondutores pode ocorrer com energia próxima a da banda proibida, quando o nível doador está localizado próximo à banda de condução, com energia menor, quando este nível está mais distante da banda de condução, ou mesmo entre os níveis doadores e receptores localizados dentro da banda proibida<sup>13,22</sup>.

Como regra, várias formas de ZnO, como monocristais, agulhas, etc possuem duas bandas de luminescência, sendo uma banda próxima da borda de absorção do cristal, cujo máximo fica em torno de 3,35eV (370 nm) e uma banda larga cujo máximo geralmente está na região verde do espectro eletromagnético e que pode ser atribuída à presença de: vacâncias de zinco ( $V_{Zn}''$ ), vacâncias de oxigênio ( $V_O\cdot$ ), ions intersticiais de zinco ( $Zn_i\cdot$ ), e transições entre o nível doador zinco intersticial carregado positivamente e vacância de zinco duplamente carregada positivamente ( $Zn_i\cdot-V_{Zn}''$ ), sendo que todos os eventos podem estar envolvidos graças à imperfeições nos cristais.

A concentração relativa dos diferentes tipos de defeitos depende fortemente da temperatura devido às diferentes energias de ionização para o oxigênio e para o zinco. No entanto, a pressão parcial do oxigênio e do zinco são muito importantes. Sob condições redutoras e altas temperaturas as vacâncias de oxigênio podem ser predominantes. As posições dos níveis dos defeitos na banda proibida do cristal também podem diferenciar. Para a estrutura hexagonal do tipo wurtzita, o zinco intersticial e íons de oxigênio podem estar em interstícios octaédricos (Oh) ou tetraédricos (Td), sendo que é conhecido que o ânion oxigênio é mais estável em interstícios Oh. Vacâncias de oxigênio ( $V_o^{\cdot\cdot}$ ) podem ser detectadas predominantemente em cristais ricos em zinco, visto que sua formação requer menos energia que a de zinco(I) intersticial. Já em cristais obtidos em atmosfera oxidante, vacâncias de zinco podem ser predominantes<sup>23</sup>.

A luminescência cujo máximo está aproximadamente em 535 nm (2,32 eV) pode ser atribuída à transição eletrônica entre o nível eletrônico criado pela presença de zinco intersticial ( $Zn_i^{\cdot}$ ) e o nível eletrônico decorrente da presença vacância de zinco ( $V_{Zn}$ ) em amostras sintetizadas em atmosfera oxidante. Com base nessa transição eletrônica é possível concluir que o nível energético criado pela vacância de zinco é um nível receptor (0,8 eV acima da banda de valência). A emissão ocorre devido às transições eletrônicas entre os níveis excitados da banda de condução ou níveis doadores rasos e o nível profundo criado pela vacância de zinco. Uma banda interna com luminescência em 510 nm (2,43 eV) é decorrente da transição eletrônica entre os níveis criados por zinco intersticial ( $Zn_i^{\cdot}$ ) e por vacância de oxigênio ( $V_o^{\cdot}$ ) (**Figura 9**)<sup>13</sup>.

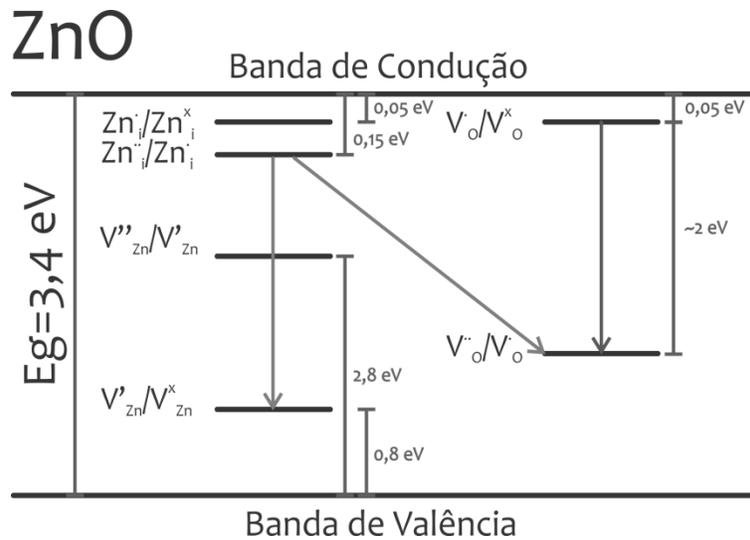


Figura 9: Diagrama de energia do óxido de zinco, adaptado de Mende *et al*<sup>23</sup>.

A luminescência no verde é intensa à temperaturas de 450K, provavelmente como consequência da participação de níveis criados pela presença de zinco(I) intersticial no mecanismo. O estudo com temperatura para o máximo de luminescência no verde mostra que dois processos podem estar envolvidos:

1. Recombinação em alta temperatura de elétrons na banda de condução e vacâncias de oxigênio.
2. Recombinação em baixa temperatura de zinco intersticial (elétrons) com vacâncias de zinco.

Porém, não há consenso na literatura de qual é a transição eletrônica que possui maior contribuição para a emissão no verde, sendo que vários processos podem estar envolvidos, como apresentado na **Tabela III**.

Tabela III: Possíveis atribuições para a transição no verde detectada para o ZnO.

Atribuição	Referência
Vacâncias de zinco	Kogan, G. <i>et al</i> <sup>24</sup> (2000), Bing Guo, Z. R. <i>et al</i> <sup>25</sup> (2003), Özgür,U <i>et al</i> <sup>26</sup> (2005)
Vacâncias de oxigênio	Bing Guo, Z. R. <i>et al</i> <sup>25</sup> (2003), Shan, F.K. <i>et al</i> <sup>27</sup> (2005), Leitera, F. <i>et al</i> <sup>28</sup> (2005)
Íons intersticiais de zinco	Özgür,U <i>et al</i> <sup>26</sup> (2005)

### 1.2.2 Métodos de Síntese do óxido de zinco

Com o desenvolvimento e aperfeiçoamento de metodologias de obtenção de materiais, tornou-se possível controlar o tamanho e a forma das partículas e, a partir disso, obter propriedades químicas e eletrônicas diferenciadas. Neste contexto, o óxido de zinco, um semicondutor intrínseco, voltou a ser o foco de diversas pesquisas, visto que pode ser obtido na forma de nanopartículas com potencial aplicação em campos de óptica não linear, luminescência, eletrônica, catálise, energia solar, dentre outros<sup>29</sup>.

Dentre os principais métodos de preparação do óxido de zinco, a síntese hidrotérmica<sup>18</sup> é o que possui maior destaque. Porém diversos outros métodos são utilizados, como a síntese em meio homogêneo<sup>21</sup>, o método Pechini<sup>19</sup>, e a decomposição térmica de sulfeto de zinco, que foi o método empregado neste trabalho com base em resultados anteriormente obtidos pelo grupo de pesquisa<sup>30</sup>.

#### 1.2.2.1 Decomposição Térmica de Sulfeto de Zinco

A síntese de óxido de zinco a partir da termo-decomposição de sulfeto de zinco leva à formação de óxido contendo enxofre, que possui diferenças ópticas e

estruturais em relação ao ZnO. O estudo das propriedades ópticas e estruturais do material obtido e sua comparação com o óxido de zinco são o foco deste estudo.

#### *1.2.2.1.1 Dopagem Substitucional de Óxido de Zinco*

A atuação de dopantes substitucionais promove alterações estruturais e na banda proibida, sendo que a ação destes pode acontecer de dois modos no óxido de zinco: substituindo íons de zinco ou substituindo íons de oxigênio. A influência nas propriedades ópticas será diferente para cada tipo de dopante, devido à dependência do modo com que o dopante influenciará a estrutura eletrônica do material<sup>31</sup>.

Recentemente, dopantes catiônicos no ZnO tem se destacado, devido às propriedades ópticas, magnéticas e estruturais destes novos materiais, havendo diversos estudos que relatam a formação de óxido de zinco dopado com manganês, cobre, ferro, bário, cálcio, cobalto, titânio, cromo e prata, dentre outros<sup>32,33,34 e 35</sup>. Os metais de transição (Cu, Fe, Co, Mn, Ti, etc) são relacionados principalmente em estudos sobre propriedades magnéticas, visto que induzem magnetismo no ZnO, mas também alteram as propriedades ópticas deste semiconductor. No que se refere à dopagem com prata, são observadas características fotoluminescentes, com forte emissão pelos defeitos e, assim como acontece na dopagem com cálcio e bário, é possível observar alterações estruturais no composto produzido.<sup>32,33,34 e 35</sup>

Os calcogenetos são excelentes candidatos à dopantes substitucionais de oxigênio devido ao fácil controle na taxa de substituição com a temperatura e em decorrência da grande atenção que outros semicondutores da família dos calcogenetos, assim como óxido de zinco, tem recebido com o advento da nanotecnologia. O ZnTe (gap de 2,26 eV) é utilizado em dispositivos eletrônicos como *light emitting diodes* (LED)<sup>36</sup>; e o ZnS (gap de 3,6 eV), apresenta potencial aplicação nos campos de *field emission displays* (FED), *light emitting diodes* (LED), fotodiodos<sup>37</sup> e fotocatalise<sup>38</sup>.

Alguns estudos teórico-computacionais<sup>39</sup> preveem que a dopagem substitucional de enxofre no óxido de zinco criaria níveis energéticos próximos à banda de valência, deslocando a energia da banda proibida para menores valores de energia, sem alterar a banda de condução até que 50% dos átomos de oxigênio fossem substituídos.

A partir do momento em que ocorre alteração energética na banda de valência ocorre diminuição do valor da energia da banda proibida, como pode ser visto na **Figura 10**, sugerindo que quando os valores experimentais de energia para as amostras tratadas termicamente são menores que o do ZnO puro houve alteração na energia da banda proibida em decorrência da criação de níveis energéticos característicos do ZnS na banda proibida do ZnO.

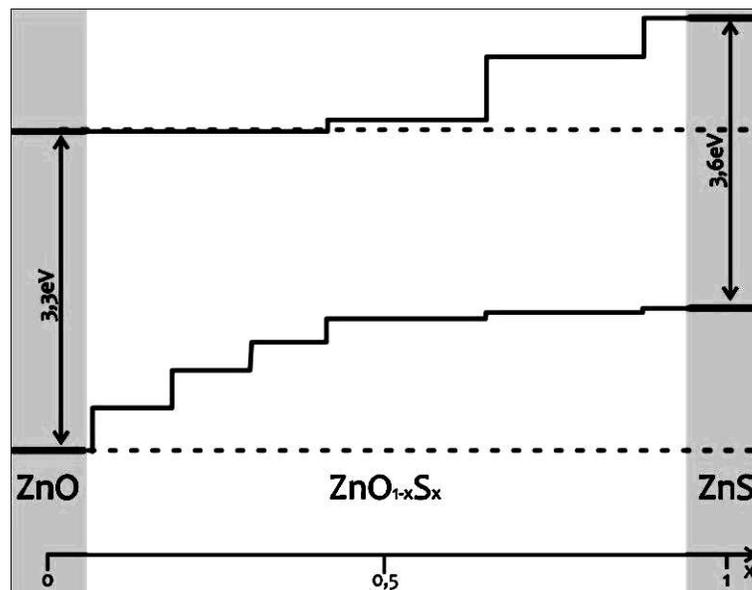


Figura 10: Diagrama de energias do sulfeto de zinco e do óxido de zinco. Adaptado de Persson.<sup>39</sup>

Com base no estudo de Persson *et al*<sup>39</sup> e nos trabalhos previamente desenvolvidos no grupo de pesquisa<sup>30</sup>, conclui-se que a síntese de óxido de zinco a partir da termodecomposição de sulfeto de zinco, sem completa eliminação dos

íons enxofre, leva a formação de óxido de zinco contendo enxofre (ZnO:S), que é um material semiconductor com propriedades ópticas e estruturais diferentes do ZnO e do ZnS puros.

O foco deste trabalho é o estudo das propriedades do ZnO:S obtido por tratamento térmico de sulfeto de zinco sintetizado através de método hidrotérmico/solvotérmico e sua comparação com as propriedades do óxido de zinco puro.

## **2 Objetivos**

Os objetivos deste trabalho compõem-se da síntese e estudo de sulfeto de zinco utilizando um método hidrotérmico ou solvotérmico, a fim de se obter ZnS cúbico (esfarelita) ou hexagonal (wurtzita), respectivamente, e posterior investigação das características estruturais e das propriedades ópticas do óxido de zinco contendo enxofre produzido, comparando-o com o óxido de zinco obtido por decomposição térmica de hidroxicarbonato de zinco, ou seja, sem a presença de íons enxofre.

## 3 Experimental

### 3.1 Preparação

#### 3.1.1 *bis(dietilditiocarbamato)zinco(II)*

O precursor de sulfeto de zinco bis(dietilditiocarbamato)zinco(II) –  $[\text{Zn}(\text{ddtc})_2]$  foi preparado utilizando o dietilditiocarbamato de sódio trihidratado (Sigma-Aldrich), como sal de partida

Em dois béqueres distintos, quantidades equimolares de acetato de zinco (Ecibra 99,0%-99,5%) e de dietilditiocarbamato de sódio (Sigma-Aldrich) foram dissolvidas em água desionizada. Após completa dissolução, os conteúdos dos béqueres foram misturados. O sólido resultante foi filtrado e seco em estufa com circulação e renovação de ar à 60 °C.

#### 3.1.2 *Sulfeto de Zinco*

Em autoclave de 78 mL, foram adicionados 1,4800 g de precursor  $[\text{Zn}(\text{ddtc})_2]$  e 62,4 mL de solvente (água destilada ou etanol), preenchendo 80% da capacidade do recipiente com solvente. A reação permaneceu durante 12 h, a 150 °C ou 180 °C para a síntese hidrotérmica e 180 °C para a síntese solvotérmica (etanol). Os produtos formados foram filtrados, lavados com água desionizada, clorofórmio e etanol, para remover o precursor que não reagiu e, então, secos em dissecador e armazenados em frasco fechado.

As amostras (**Tabela IV**) foram nomeadas de acordo com a estrutura cristalina (C – cúbica e H - hexagonal) obtida e a temperatura de síntese. Por exemplo, a abreviação ZnSC150 é uma amostra de sulfeto de zinco (ZnS), cúbico (C), cuja síntese ocorreu à 150°C.

Tabela IV: Abreviação das amostras de sulfeto de zinco conforme solvente e temperatura de reação adotados.

<b>Amostra</b>	<b>Solvente</b>	<b>Temperatura de Síntese (°C)</b>
<b>ZnSC150</b>	Água desionizada	150 °C
<b>ZnSC180</b>	Água desionizada	180 °C
<b>ZnSH180</b>	Etanol	180 °C

### ***3.1.3 Óxido de zinco puro e contendo enxofre***

As amostras de óxido de zinco puro e de óxido de zinco contendo enxofre foram obtidas por decomposição térmica do sulfeto de zinco em atmosfera dinâmica de ar. As temperaturas de decomposição foram determinadas através da análise termogravimétrica, sendo: 550 °C e 630 °C para a amostra ZnSC150, 630 °C e 675 °C para a amostra ZnSC180 e 530 °C e 630 °C para a amostra ZnSH180. As amostras de sulfeto de zinco foram tratadas termicamente por 5, 10, 15, 20 e 30 minutos, originando as amostras de óxido de zinco contendo enxofre (ZnO:S)

### 3.1.4 Fluxograma do processo de síntese:

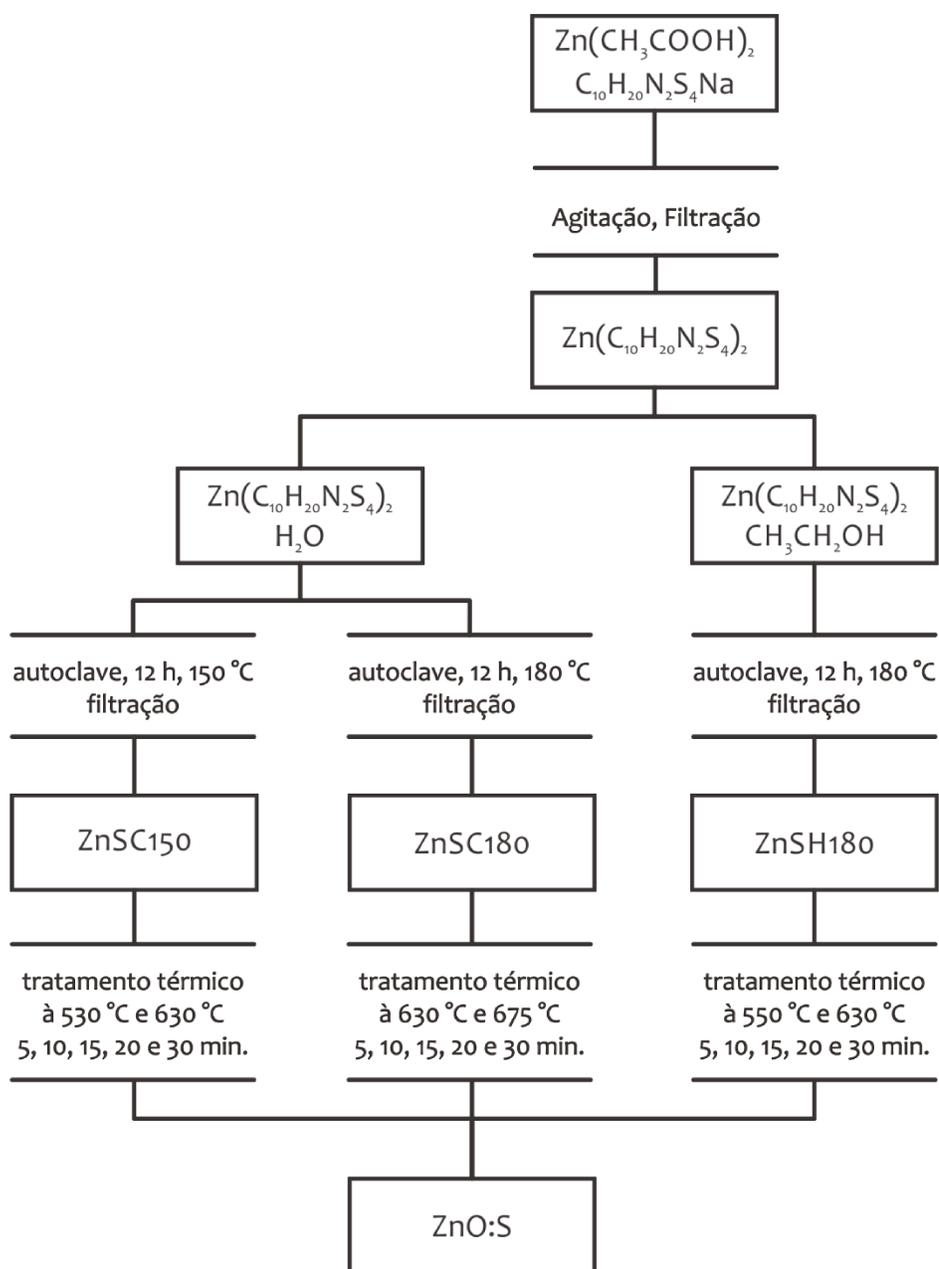


Figura 11: Fluxograma do procedimento experimental.

## **3.2 Caracterização**

### **3.2.1 *Difratometria de Raios X (XRD)***

Os difratogramas de raios X das amostras na forma de pó foram obtidos em um difratômetro Shimadzu XRD-7000, operando em modo de varredura com radiação  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda=1,5418 \text{ \AA}$ ), voltagem 40 kV, corrente 30 mA, velocidade de varredura de  $2 \text{ }^\circ\text{min}^{-1}$  em  $2\theta$ . A calibração do ângulo de varredura ( $2\theta$ ) foi feita utilizando-se silício policristalino. No modo *step* usou-se radiação  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda=1,5418 \text{ \AA}$ ), voltagem 40 kV, corrente 30 mA, com medição a cada 0,01 graus  $2\theta$ , permanecendo 10s em cada ponto.

### **3.2.2 *Análise Térmica Diferencial (DTA)***

As medidas foram realizadas em equipamento da marca TA, modelo SDT Q-600. Foram utilizados cadinhos de platina, sob atmosfera de ar sintético, com uma vazão de  $100 \text{ mL min}^{-1}$ . A taxa de aquecimento foi de  $5 \text{ }^\circ\text{C.min}^{-1}$  ou  $10 \text{ }^\circ\text{C.min}^{-1}$ . Utilizou-se massas de aproximadamente 20 mg das amostras na forma de pó.

### **3.2.3 *Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM)***

As micrografias foram obtidas em um microscópio eletrônico de varredura (FE-SEM JSM 6330F) com aceleração de 5 kV, disponível no laboratório de Luz Síncrotron – LNLS de Campinas-SP, com detector de elétrons secundários. E no microscópio eletrônico de varredura JEOL JSM T-300, com aceleração de 20 kV, disponível no Instituto de Química da UNICAMP.

### ***3.2.4 Espectroscopia de Reflectância Difusa (DRS)***

Os espectros de refletância difusa nas regiões do UV-Vis foram obtidos utilizando-se um espectrofotômetro Cary Varian 5G. Sulfato de bário foi usado como branco.

### ***3.2.5 Fotoluminescência (PL)***

Os espectros de luminescência (excitação e emissão) foram obtidos em um espectrofluorímetro Fluorolog – 3 (Horiba FL3-22-iHR320) com monocromadores duplos de excitação (1200 gr/mm, 330 nm blaze) e de emissão (1200 gr/mm, 500 nm blaze), com uma lâmpada de xenônio de 450 W como fonte de excitação.

Os espectros de excitação foram obtidos fixando o comprimento de onda de emissão em 520 nm. A região medida foi de 220 nm à 500 nm, com fendas de emissão e excitação ajustadas a fim de se obter a melhor relação entre intensidade e resolução dos espectros. Os espectros foram corrigidos em tempo real quanto ao sistema óptico do monocromador de excitação e a intensidade da lâmpada utilizando-se um diodo de silício como referência .

Os espectros de emissão foram obtidos fixando o comprimento de onda de excitação em 370 nm. A região medida foi de 390 nm à 730 nm, com fendas de emissão e excitação ajustadas a fim de se obter a melhor relação entre intensidade e resolução dos espectros. Os espectros foram corrigidos quanto ao sistema óptico do monocromador de emissão e à resposta da fotomultiplicadora (Hamamatsu R928P).

### ***3.2.6 Luminescência com excitação por raios X (XEOL)***

Os espectros de luminescência foram obtidos no sistema montado no Instituto de Química da UNESP/Araraquara, o qual utilizou um difratômetro de raios X Rigaku (Modelo 4032) com cátodo estático de cobre. Foram utilizados

feixes produzidos com energia de 15 kV e 20 kV. A amperagem utilizada variou de 5 mA à 20 mA e faixa espectral medida foi de 300 nm à 900 nm.

## 4 Resultados e Discussão

### 4.1 Obtenção e Caracterização do Sulfeto de Zinco (ZnS)

O método de síntese do sulfeto de zinco empregado neste trabalho consiste de duas etapas, as quais serão discutidas separadamente:

- I. síntese do precursor bis(dietilditiocarbamato)zinco(II) (**item 4.1.1**);
- II. síntese do sulfeto de zinco por método hidrotérmico (**item 4.1.2**) e solvotérmico (etanol)(**item 4.1.3**);

#### 4.1.1 *Síntese do precursor do sulfeto de zinco*

A síntese do bis(dietilditiocarbamato)zinco(II) a partir de dietilditiocarbamato de sódio e acetato de zinco resulta na formação de um complexo com o íon zinco(II) tetracoordenado por íons enxofre, conforme apresentado na **Figura 4**.

A reação de dupla troca ocorre de modo imediato, com formação de um sólido branco insolúvel em meio aquoso. A princípio, poder-se-ia considerar que a ligação do íon dietilditiocarbamato ao zinco pudesse acontecer tanto pelo nitrogênio quanto pelo enxofre, porém isso não é observado. Conforme discutido anteriormente, o bis(dietilditiocarbamato)zinco(II) é um ligante quelante e, portanto a ligação química formada entre os íons enxofre e o íon zinco é dirigida entropicamente, sendo favorecida em relação ao nitrogênio que, inclusive, está impedido estericamente.

O método de síntese para obtenção de sulfeto de zinco a partir do bis(dietilditiocarbamato)zinco(II) foi escolhido para ser empregado neste projeto devido a três características principais:

- I. A possibilidade de sintetizar sulfeto de zinco hexagonal em temperaturas relativamente baixas (até 200°C). O método geralmente

empregado na obtenção de ZnS hexagonal é o tratamento térmico de ZnS cúbico em atmosfera de enxofre à temperaturas superiores à 1020 °C;

- II. Ao fato do precursor possuir o zinco ligado diretamente ao enxofre no complexo;
- III. Ao fato dos demais elementos da estrutura serem eliminados sem grande dificuldade durante a síntese e/ou no tratamento térmico.

Somado a isso, a fase cristalina predominante do produto da síntese hidrotérmica é cúbica, enquanto que a síntese solvotérmica resulta em ZnS hexagonal<sup>40</sup>, permitindo o acompanhamento em paralelo das duas condições experimentais e, conseqüentemente, a definição do melhor sistema cristalino para se obter o material desejado a partir da comparação entre os resultados obtidos.

#### ***4.1.2 Obtenção e caracterização do sulfeto de zinco via síntese hidrotérmica***

Com base no trabalho desenvolvido por Zhang *et al.*<sup>40</sup>, foram determinadas as relações de temperatura e de tempo de reação a fim de se obter sulfeto de zinco cúbico ou hexagonal, de modo que o tempo de reação não fosse demasiadamente longo e que não fosse necessário utilizar temperaturas muito elevadas.

Para a síntese hidrotérmica, o tempo de reação foi fixado em 12 h e as temperaturas de síntese do ZnS foram fixadas em 150 °C e 180 °C, sendo que o uso da temperatura de 150 °C teve como objetivo obter partículas menores do que as obtidas na temperatura de 180 °C.

O produto desta síntese é um sólido branco decantado no fundo do copo de teflon e de um sobrenadante incolor e translúcido. A caracterização por difratometria de raios X evidencia a predominância da fase cúbica, porém é

possível observar a fase hexagonal wurtzita em menor proporção, visto que os picos de difração referentes aos planos desta fase possuem intensidade muito menor que da outra, como pode ser observado na **Figura 12** para a amostra ZnSC150 e na **Figura 13** para a amostra ZnSC180.

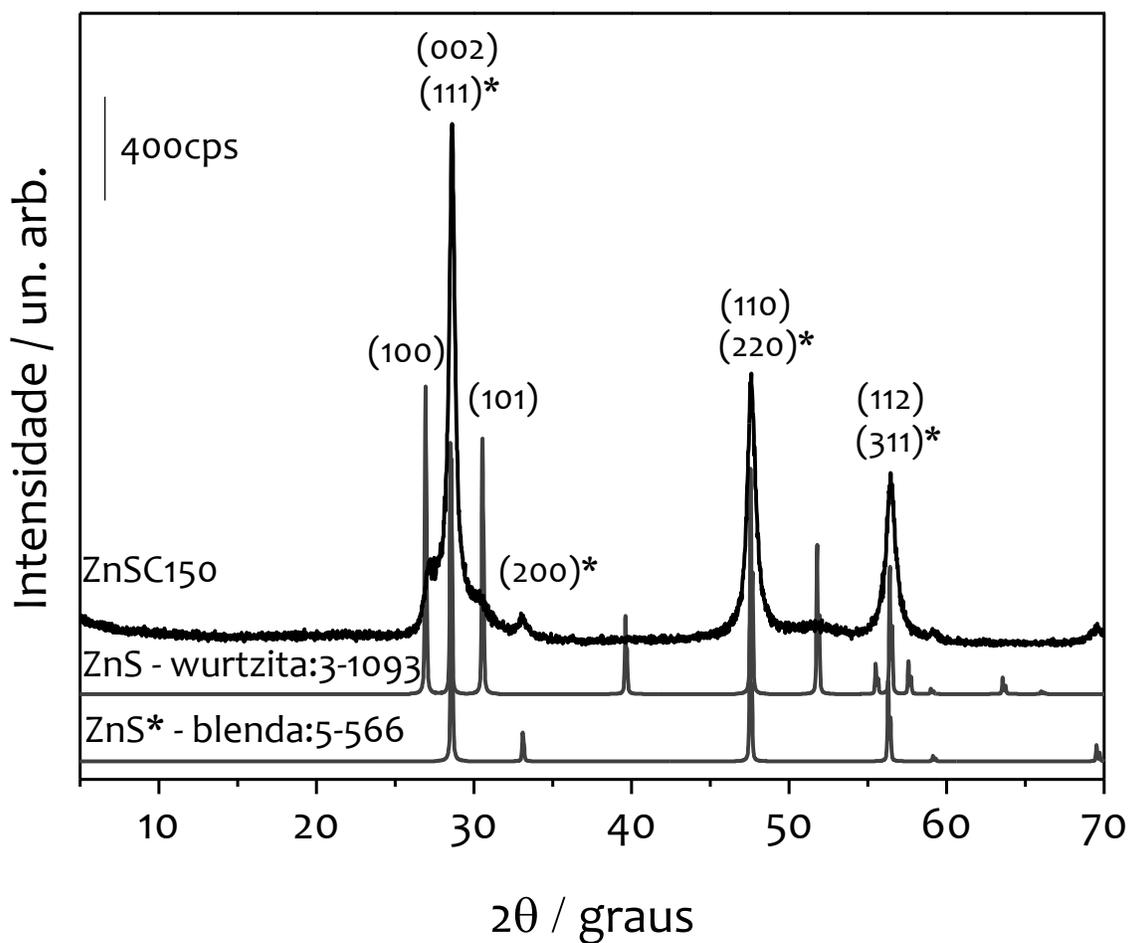


Figura 12: Difratoograma de raios X da amostra de sulfeto de zinco obtido por síntese hidrotérmica à 150 °C.

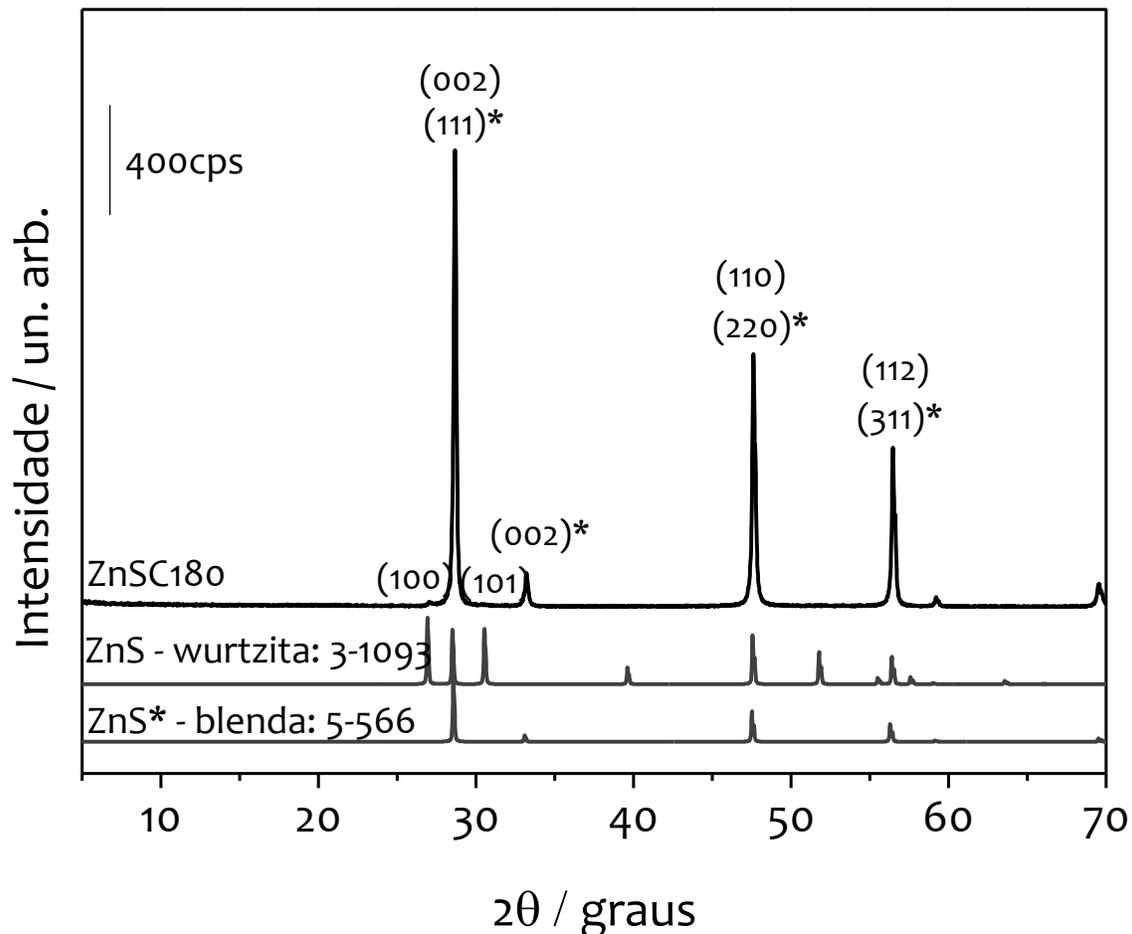


Figura 13: Difratoograma de raios X da amostra de sulfeto de zinco obtido por síntese hidrotérmica à 180 °C.

Há na literatura uma breve discussão sobre o processo de decomposição em ar ou meio aquoso do bis(dietilditiocarbamato)zinco(II), onde são levantadas algumas propostas para a formação de uma ou de outra fase cristalina e mesmo qual o processo que leva à formação e ao crescimento das partículas<sup>10,41</sup>. Segundo a literatura, a decomposição térmica do bis(dietilditiocarbamato)zinco(II) em ar a temperaturas entre 200 °C e 300 °C ou meio ácido leva à formação de dietilamina, dissulfeto de carbono e zinco<sup>10,41</sup>. Porém, a síntese em autoclave faz com que sejam

atingidas pressões mais elevadas, o que deve influenciar no produto da reação química.

No que se refere à formação e crescimento de nanopartículas de sulfeto de zinco obtido por síntese hidrotérmica, possivelmente dois processos estão envolvidos: ligação orientada (*oriented attachment* – AO) e *ripening* de Ostwald. O primeiro processo deve acontecer até poucos nanômetros, a partir de onde o segundo passa a ser predominante<sup>42</sup>.

A ligação orientada depende que duas (ou mais) nanopartículas com planos orientados, de modo que possuam alguma continuidade, se choquem efetivamente e as partículas se unam. Essas colisões podem levar à formação de defeitos no cristal. Já o *ripening* de Ostwald consiste da redissolução de partículas pequenas que se depositam sobre as partículas maiores.

A literatura<sup>42</sup> sugere que o produto cinético da decomposição de bis(dietilditiocarbamato)zinco(II) em síntese hidrotérmica é a fase cúbica do sulfeto de zinco e que a fase hexagonal, que é uma fase termodinamicamente metaestável, pode se formar com o *ripening* de Ostwald a partir dos defeitos formados no crescimento do cristal. Tanto a ligação orientada quanto o *ripening* de Ostwald podem influenciar na formação do cristal, porém apenas o *ripening* de Ostwald pode levar à formação da fase hexagonal, visto que a ligação orientada ocorre pela colisão efetiva de duas partículas com fase cristalina definida.

O processo de mudança de fase no sulfeto de zinco *bulk* ocorre por um processo diferente, onde a mudança de fase decorre do deslocamento periódico de planos, envolvendo o aumento no número de defeitos em torno do eixo parafuso<sup>42</sup>.

### **4.1.3 Obtenção e caracterização do sulfeto de zinco via síntese solvotérmica**

A obtenção do sulfeto de zinco via síntese solvotérmica também seguiu o trabalho de Zhang *et al.*<sup>40</sup>, no qual observou-se que para as mesmas condições de síntese as partículas obtidas pelo método hidrotérmico possuíam tamanhos um pouco maiores do que as partículas obtidas através da síntese solvotérmica, deste modo apenas a temperatura de síntese de 180 °C foi fixada para a síntese solvotérmica, para a qual o tempo de reação também foi de 12 h<sup>40</sup>.

O produto desta síntese, que utilizou etanol como solvente, é um sólido rosa com sobrenadante translúcido de coloração vermelha bastante intensa, sendo que a lavagem com água, clorofórmio e etanol não alterou a coloração do sólido. O bis(dietilditiocarbamato)zinco(II) é parcialmente solúvel em clorofórmio, de modo que o uso deste solvente na lavagem visa eliminar resíduos do precursor. A água é utilizada para solubilizar resíduos iônicos e o etanol é o solvente utilizado na síntese, portanto remove resíduos que possam ter se depositado sobre as partículas de sulfeto de zinco durante a filtração. Tanto o etanol quanto o clorofórmio também cumprem a função de auxiliar na secagem do sólido filtrado.

A caracterização por difratometria de raios X (**Figura 14**) confirma que o produto da síntese solvotérmica é sulfeto de zinco hexagonal (wurtzita), não sendo observada a fase cúbica do semiconductor.

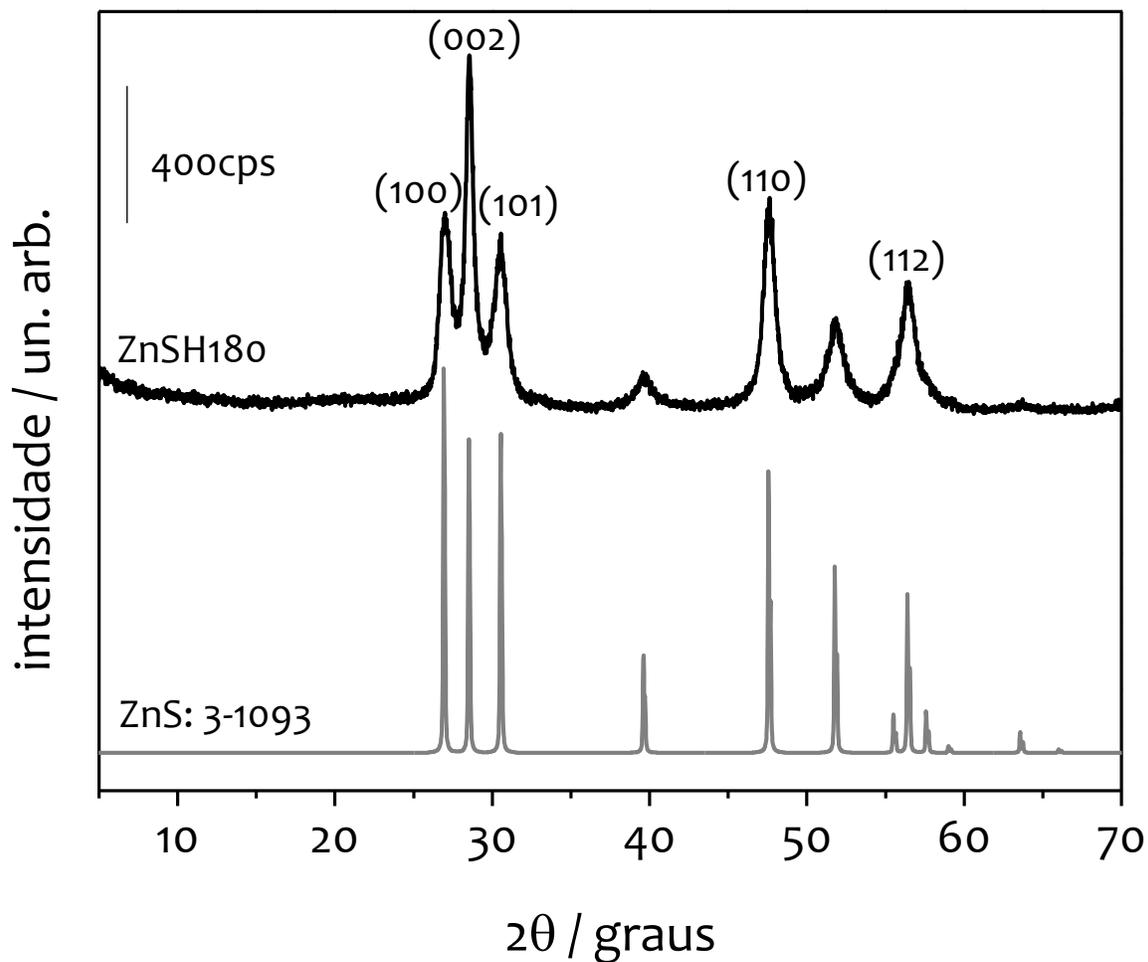


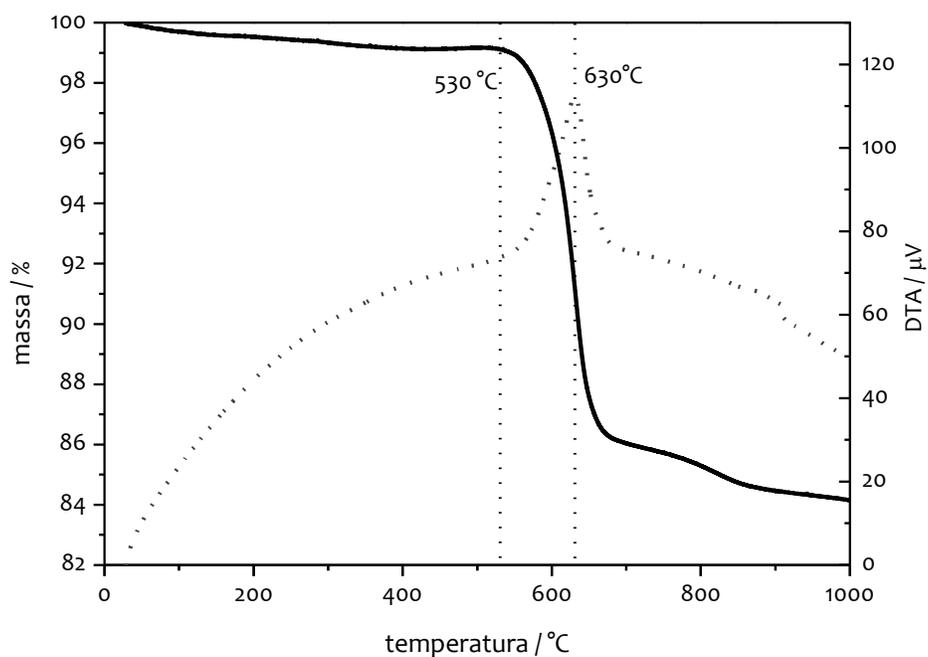
Figura 14: Difratoograma de raios X da amostra de sulfeto de zinco obtido por síntese solvotérmica à 180 °C.

Assim como discutido anteriormente na síntese hidrotérmica, a utilização de autoclave, que leva a pressões maiores do que nas condições ambiente, somada à utilização de etanol como solvente podem influenciar no produto final da reação, porém não há dados suficientes para propor um mecanismo de formação das diferentes fases cristalinas nesse meio de reação.

#### 4.1.4 Análises termogravimétricas das amostras de sulfeto de zinco obtidas via sínteses hidrotérmica e solvotérmica.

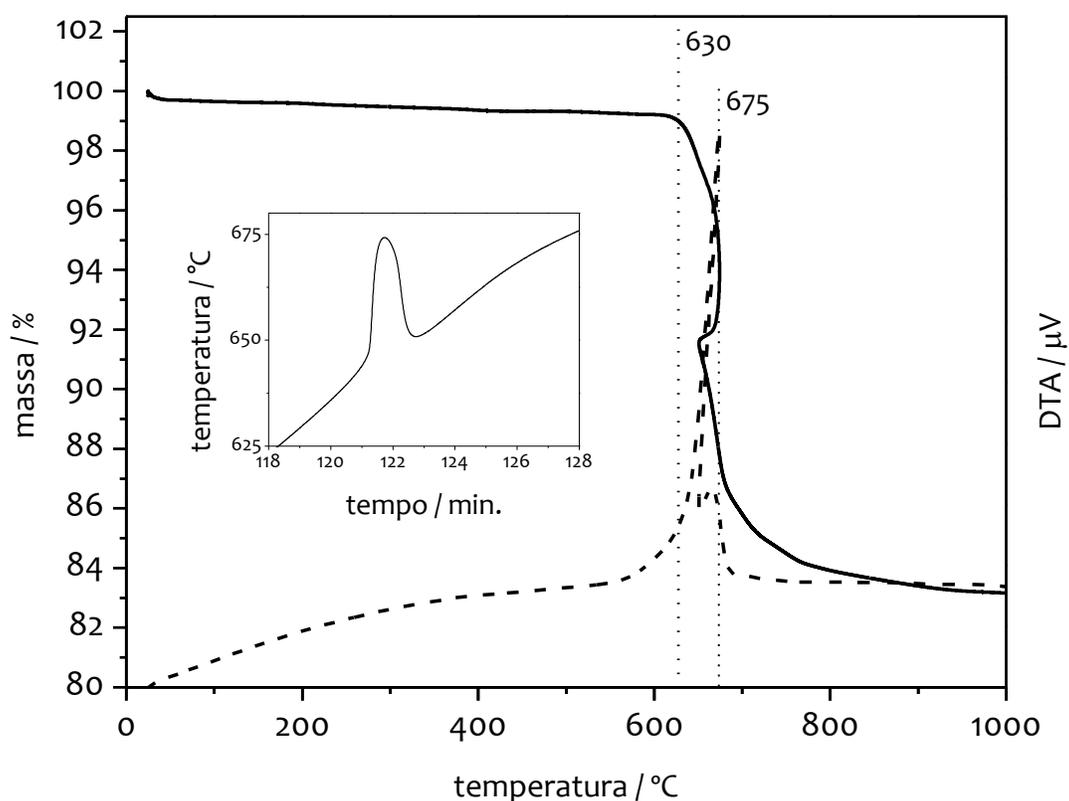
Após a caracterização por difratometria de raios X, as amostras de sulfeto de zinco nas três condições de síntese (ZnSC150, ZnSC180 e ZnSH180) foram, então, submetidas à análise termogravimétrica para determinar as temperaturas de tratamento térmico empregadas na obtenção de óxido de zinco contendo enxofre, cujos resultados podem ser vistos na **Figura 15** para a amostra ZnSC150, na **Figura 16** para a amostra ZnSC180 e na **Figura 17** para a amostra ZnSH180.

A curva de análise térmica diferencial (DTA) da amostra ZnSC150 (**Figura 15**) possui um pico com máximo em torno de 630 °C, evidenciando que o processo é exotérmico.



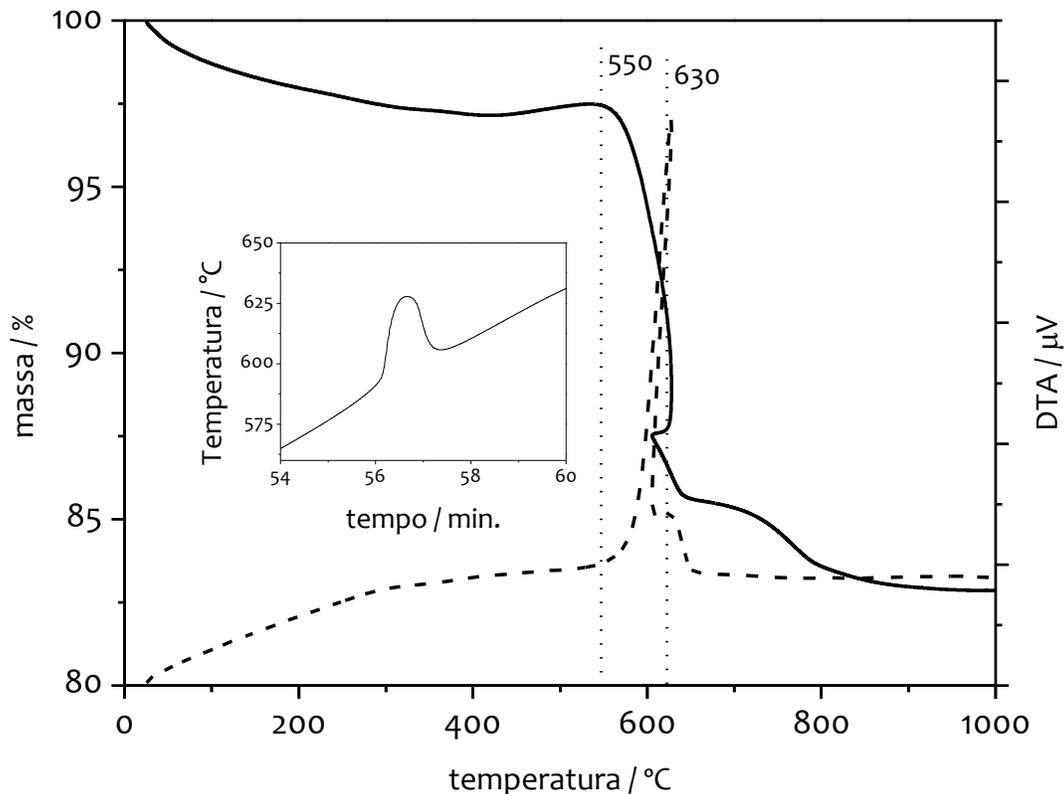
**Figura 15:** Curvas termogravimétricas (TG e DTA) da amostra de sulfeto de zinco obtido por síntese hidrotérmica à 150 °C.

A análise termogravimétrica da amostra ZnSC180 (**Figura 16**) evidencia que o processo é bastante exotérmico, levando a um retorno da curva de perda de massa para uma temperatura menor (na taxa máxima de decomposição do ZnS à ZnO). Isso ocorre porque o processo é demasiadamente exotérmico e leva a um aumento momentâneo na temperatura do sistema (forno + calor liberado pela amostra). Quando o calor liberado pela amostra é dissipado, apenas o aquecimento referente à taxa programada de aquecimento é medida, havendo o retorno da curva para um valor menor de temperatura.



**Figura 16:** Curvas termogravimétricas (TG e DTA) da amostra de sulfeto de zinco obtido por síntese hidrotérmica à 180 °C. Em destaque, a variação da temperatura em relação à taxa programada, que ocorre em decorrência do processo ser exotérmico.

As curvas obtidas pela análise termogravimétrica da amostra ZnSH180 (**Figura 17**) tem comportamento semelhante ao observado para a amostra ZnSC180 (**Figura 16**), evidenciando o comportamento exotérmico desta amostra.



**Figura 17:** Curvas termogravimétricas (TG e DTA) da amostra de sulfeto de zinco obtido por síntese solvotérmica à 180 °C. Em destaque, a variação da temperatura em relação à taxa programada, que ocorre em decorrência do processo ser exotérmico.

De acordo com os dados das curvas termogravimétricas, foram selecionadas duas temperaturas diferentes de tratamento térmico para cada amostra de sulfeto de zinco, a fim de avaliar qual condição permitiria o maior controle na formação do óxido de zinco contendo enxofre (ZnO:S);

- I. Temperatura anterior àquela em que há maior taxa da reação de termodecomposição do ZnS à ZnO;

- II. Temperatura onde há maior taxa de termodecomposição do ZnS à ZnO:

As temperaturas selecionadas estão descritas na **Tabela V**.

**Tabela V:** Temperaturas selecionadas para o tratamento térmico do sulfeto de zinco obtido por sínteses hidrotérmica (ZnSC150 e ZnSC180) e solvotérmica (ZnSH180).

<b>Momento</b>	<b>ZnSC150</b>	<b>ZnSC180</b>	<b>ZnSH180</b>
I – antes do máximo de perda de massa	530 °C	630 °C	550 °C
II - no máximo de perda de massa	630 °C	675 °C	630 °C

Comparando-se os valores de temperatura determinados pelas análises termogravimétricas, nota-se que as amostras ZnSC150 e ZnSH180 possuem a taxa máxima de perda de massa numa temperatura inferior àquela observada para a amostra ZnSC180. Um dos fatores que pode ter maior influência neste resultado é a cristalinidade dos sólidos obtidos em cada síntese.

A análise dos difratogramas de raios X das amostras ZnSC150 (**Figura 12**), ZnSC180 (**Figura 13**) e ZnSH180 (**Figura 14**) permite a determinação da largura a meia altura dos picos de difração, que é um parâmetro diretamente relacionado à cristalinidade do material. Quanto maior for a organização periódica dos átomos no cristal maior será a coerência entre os ângulos de difração, resultando em uma menor interferência destrutiva entre as ondas difratadas e, conseqüentemente, em um pico mais fino. A **Tabela VI** apresenta os valores de largura a meia altura dos picos (111) do ZnS esfarelita para as amostras ZnSC150, ZnSC180 e (002) do ZnS wurtzita da amostra ZnSH180.

**Tabela VI: Largura a meia altura dos picos (111) do ZnS esfarelita para as amostras ZnSC150 e ZnSC180 e largura a meia altura do pico (002) do ZnS wurtzita para a amostras ZnSH180.**

<b>Amostra (hkl)</b>	<b>Largura a meia altura (<math>^{\circ} 2\theta</math>)</b>
<b>ZnSC150 (111)</b>	0,3
<b>ZnSC180 (111)</b>	0,2
<b>ZnSH180 (002)</b>	0,5

A partir dos dados apresentados na **Tabela VI** nota-se que entre as amostras obtidas por síntese hidrotérmica (ZnSC150 e ZnSC180), a largura a meia altura da amostra ZnSC180 é quase a metade do que a largura a meia altura para a amostra ZnSC150, corroborando com a hipótese de que a amostra ZnSC180 é mais cristalina. Para a amostra obtida por síntese solvotérmica (ZnSH180), não é possível fazer comparações com as amostras obtidas pelo método hidrotérmico, visto que o pico analisado refere-se à outro plano e também ao fato do sistema cristalino predominante ser diferente. Desse modo, a única conclusão que se pode obter é que os picos são alargados, o que indica baixa cristalinidade da amostra.

A partir deste momento as amostras ZnSC150, ZnSC180 e ZnSH180 serão denominadas também pela temperatura em que foi realizado o tratamento térmico. Por exemplo, a amostra ZnSC150 tratada termicamente à 530 °C será representada por ZnSC150/530.

## 4.2 Óxido de Zinco contendo enxofre

A fim de se obter amostras de óxido de zinco contendo enxofre, as amostras de sulfeto de zinco foram tratadas termicamente em ar nas temperaturas apresentadas na **Tabela V** por 5, 10, 15, 20 e 30 minutos e, então, caracterizadas.

Após o tratamento térmico as amostras apresentaram coloração levemente amarelada, havendo uma variação bastante sutil para diferentes tempos de tratamento térmico. Para todos os sistemas, quanto maior o tempo de tratamento mais próximo de branco foi a coloração final das amostras.

A discussão dos resultados referentes às amostras ZnO:S serão discutidos em quatro tópicos principais, relacionados com as técnicas de caracterização utilizadas:

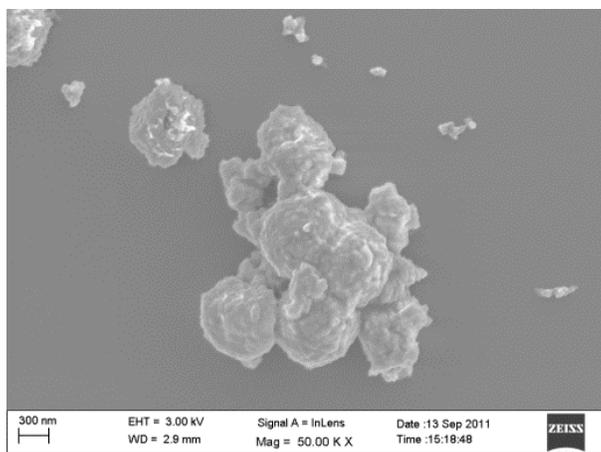
- *Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM)*
- *Difratometria de raios X (XRD)*
- *Reflectância Difusa (DRS)*
- *Luminescência (PL e XEOL)*

#### 4.2.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM)

O estudo por microscopia eletrônica de varredura teve como objetivo avaliar a morfologia e o tamanho das partículas obtidas via sínteses hidrotérmica ou solvotérmica e, posteriormente, tratadas termicamente nas temperaturas onde há maior taxa de decomposição do ZnS à ZnO, conforme determinado nas análises termogravimétricas (**Tabela V**), ou seja, ZnSC150/630, ZnSC180/675 e ZnSH180/630.

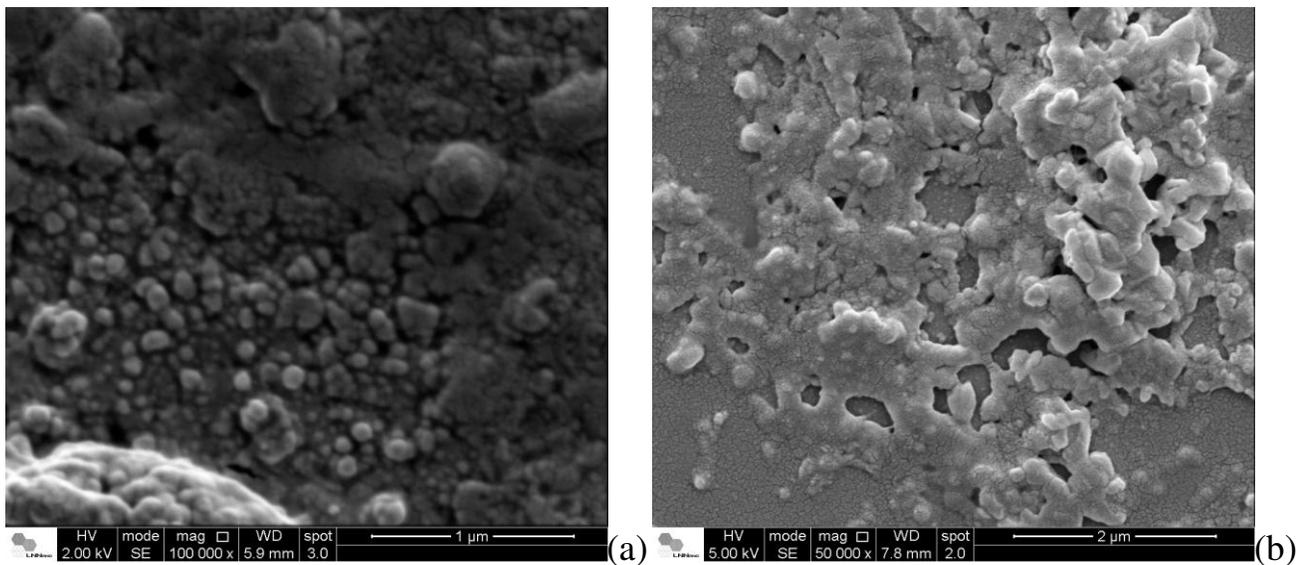
##### 4.2.1.1 Estudo por microscopia eletrônica de varredura das amostras obtidas a partir do tratamento térmico do sulfeto de zinco sintetizadas em meio hidrotérmico (ZnSC150/630 e ZnSC180/675)

Na micrografia referente à amostra ZnSC150, ou seja, sem tratamento térmico (**Figura 18**), observa-se um conjunto de partículas aproximadamente esféricas com dimensão de centenas de nanômetros, compostas por partículas esferoidais menores que se aglomeram formando o arranjo maior.



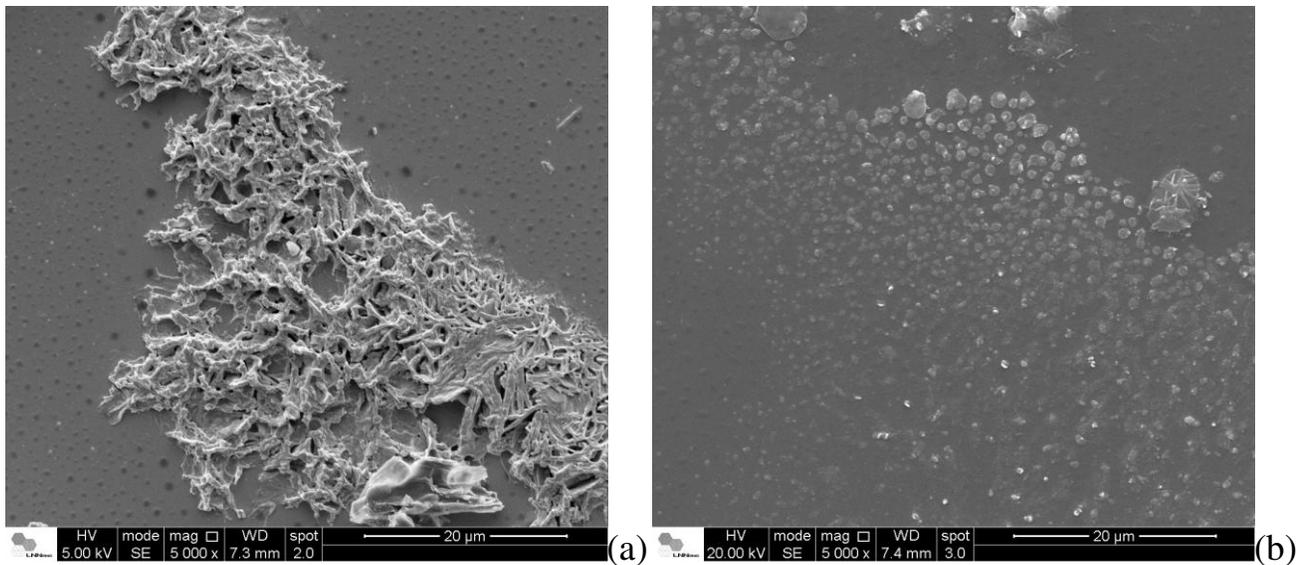
**Figura 18:** Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura da amostra ZnSC150.

As micrografias obtidas quando a amostra ZnSC150 é tratada termicamente (**Figuras 19-20**) apresentam grande coalescência das partículas. Para a amostra tratada termicamente por 10 minutos (**Figura 19.b**), nota-se claramente a formação de filmes em decorrência da coalescência das partículas.



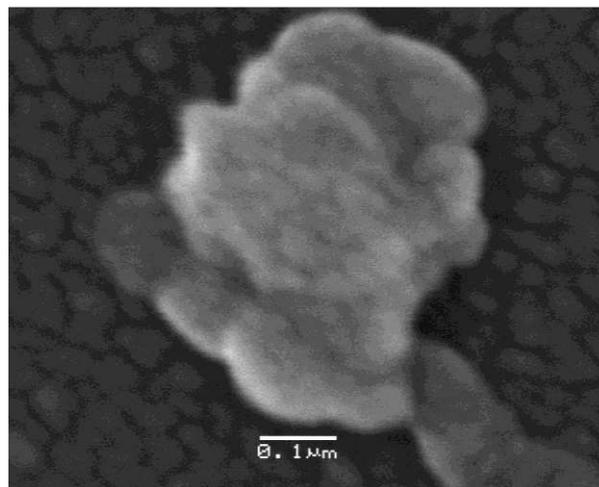
**Figura 19:** Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura da amostra ZnSC150/630 tratada termicamente por: (a) 5 minutos e (b) 10 minutos.

Na amostra ZnSC150/630 tratada termicamente por 20 minutos (**Figura 20.a**) observa-se a formação de filmes com dimensões na ordem de milhares de nanômetros, enquanto que a micrografia da amostra ZnSC180/630 tratada termicamente por 30 minutos (**Figura 20.b**) evidencia a formação de filmes com dimensão na ordem de centenas de nanômetros, nos quais é possível observar a borda do filme.



**Figura 20:** Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura da amostra ZnSC150/630 tratada termicamente por: (a) 20 minutos e (b) 30 minutos.

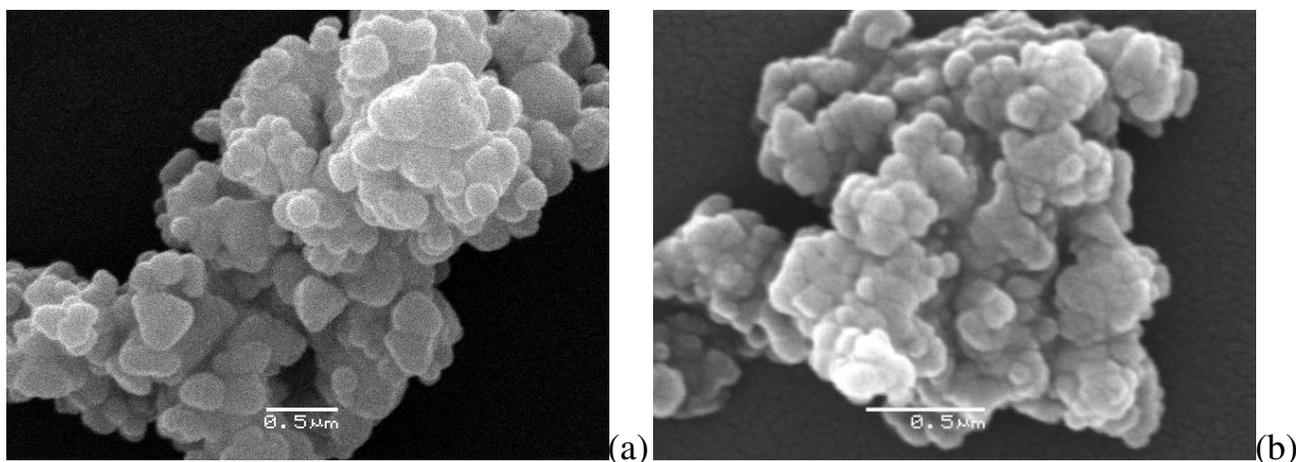
Na micrografia referente à amostra ZnSC180, ou seja, sem tratamento térmico (**Figura 21**), observa-se um conjunto de partículas aproximadamente esféricas com dimensão de dezenas de nanômetros formando aglomerados que possuem dimensão na ordem de centenas de nanômetros.



**Figura 21:** Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura da amostra ZnSC180.

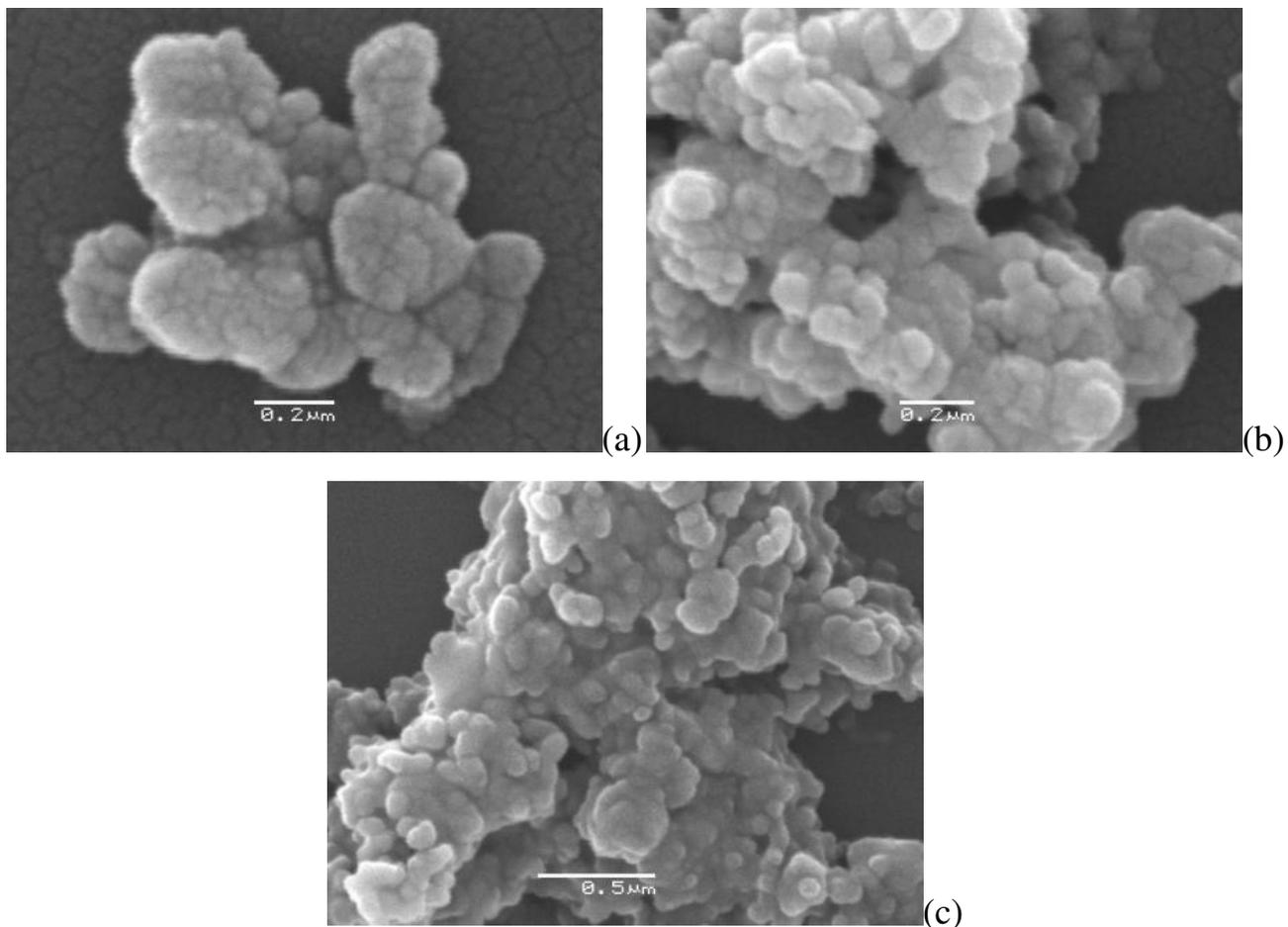
As micrografias das amostras ZnSC180/675 tratadas termicamente por 5 e 10 minutos (**Figura 22**) indicam comportamento semelhante ao observado para a

amostra ZnSC180 sem tratamento térmico (**Figura 21**), ou seja, aglomerados aproximadamente esféricos formados por partículas esferoidais menores. No entanto, para as amostras submetidas à reação de termodecomposição do ZnS ao ZnO (**Figura 22**), observa-se maior coalescência e diminuição na uniformidade das partículas menores, que possuem dimensão na ordem de dezenas de nanômetros.



**Figura 22:** Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura das amostras ZnSC180/675 tratadas termicamente por: (a) 5 minutos e (b) 10 minutos.

O aumento no tempo de tratamento térmico leva à coalescência e perda da forma esférica das partículas menores, porém na amostra ZnSC180/675 que foi submetida à reação de termodecomposição por 15 minutos (**Figura 23.a**) o contorno esferoidal do aglomerado de partículas ainda é nítido. Nas micrografias das amostras tratadas termicamente por 20 minutos (**Figura 23.b**) e, principalmente, 30 minutos (**Figura 23.c**) observa-se que a coalescência das partículas leva à perda da forma aproximadamente esférica do aglomerado.

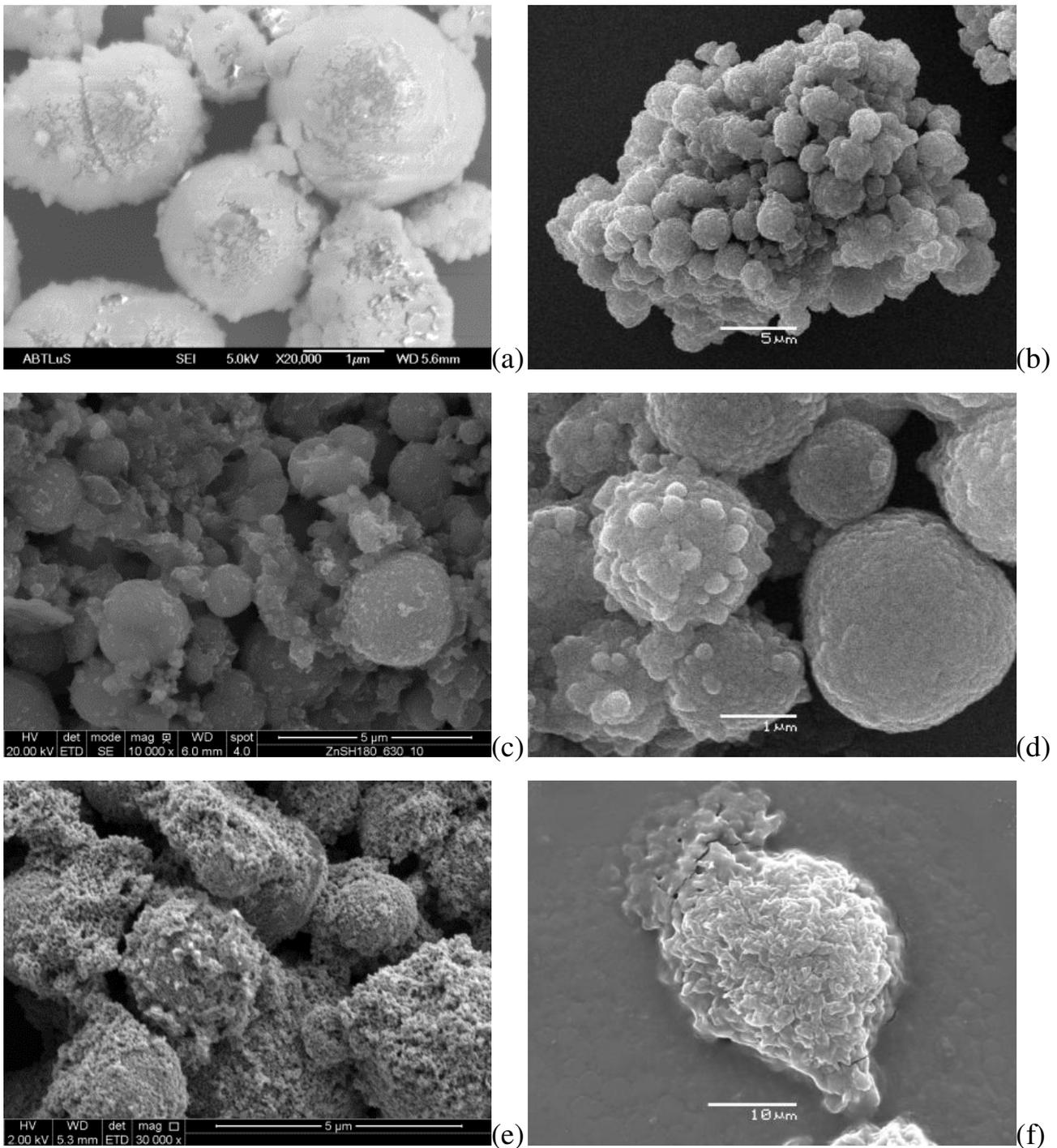


**Figura 23:** Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura das amostras ZnSC180/675 tratadas termicamente por: (a) 15 minutos, (b) 20 minutos e (c) 30 minutos.

*4.2.1.2 Estudo por microscopia eletrônica de varredura das amostras obtidas a partir do tratamento térmico do sulfeto de zinco sintetizado em meio solvotérmico (ZnSH180/630)*

Nas micrografias das amostras obtidas pelo tratamento térmico do sulfeto de zinco sintetizado em meio solvotérmico, ZnSH180/675, (**Figura 24**), observa-se um comportamento semelhante ao identificado nas micrografias do conjunto ZnSC180/675 (**Figuras 22 e 23**), com a formação de aglomerados esferoidais com dimensões de centenas de nanômetros formados por partículas também esferoidais que possuem dimensão na ordem de dezenas de nanômetros e que, com o aumento

do tempo de tratamento térmico coalescem, perdendo a morfologia das partículas pequenas, porém mantendo a morfologia do aglomerado.



**Figura 24:** Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura das amostras ZnSH180/630 (a) sem tratamento térmico e tratadas termicamente por: (b) 5 minutos, (c) 10 minutos, (d) 15 minutos, (e) 20 minutos e (f) 30 minutos.

A partir das análises das micrografias dos três conjuntos de amostras (ZnSC150/630, ZnSC180/675 e ZnSH180/630), conclui-se que o sulfeto de zinco, sintetizado em meio hidrotérmico ou solvotérmico e independentemente da temperatura de síntese, possui partículas esferoidais com dezenas de nanômetros aglomeradas esfericamente, atingindo centenas de nanômetros. O tratamento térmico leva à coalescência das partículas e perda da forma esférica, sendo que para os sistemas hidrotérmicos também ocorre perda de forma para os aglomerados com o aumento no tempo de tratamento térmico.

#### **4.2.2 Difractometria de raios X (XRD)**

A difração de raios X foi empregada neste trabalho com a finalidade de determinar a presença das fases ZnO e ZnS nas amostras ZnSC150, ZnSC180 e ZnSH180 após os tratamentos térmicos, e também observar possíveis variações na estrutura da rede cristalina do ZnO em decorrência da permanência de ânions enxofre, o que poderia causar expansão dos parâmetros de rede, refletindo no deslocamento dos picos para menores ângulos de difração (**Figuras 27-30, 33 e 34**).

A alteração estrutural esperada deve-se ao fato do íon enxofre(II), cujo raio iônico é 1,84 pm, ser maior que o íon oxigênio(II) que possui raio iônico de 1,40 pm, resultando numa maior distância interplanar ou distorções na rede. Como não há variação na radiação que incide sobre a amostra, para que a lei de Bragg (**Equação 8**) seja respeitada,  $\text{sen}\theta$  deve diminuir. A diminuição do valor de  $\text{sen}\theta$  acontece quando o ângulo de difração diminui, conforme representado na **Figura 25**.

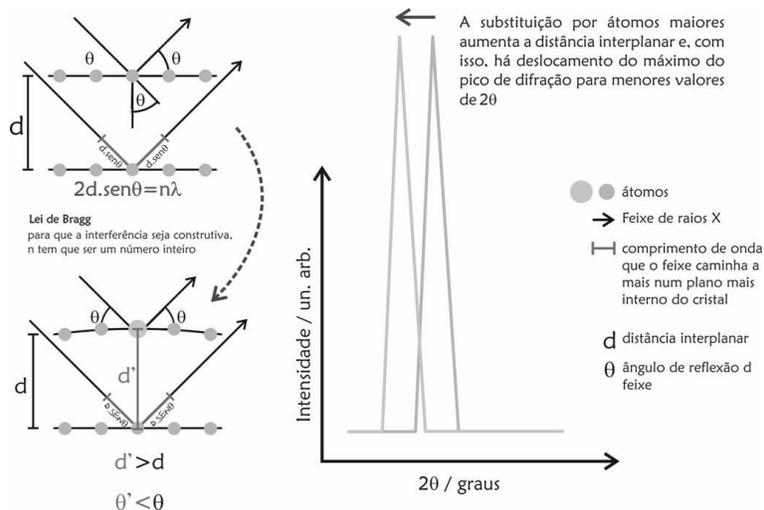


Figura 25: Esquema do deslocamento do pico de difração com a permanência de íons enxofre na estrutura do ZnO.

A lei de difração de Bragg relaciona a distância interplanar (**d**), o ângulo de incidência da radiação ( **$\theta$** ) e o comprimento de onda da radiação ( **$\lambda$** ), como apresentado na **Equação 8**.

$$2d \text{sen}\theta = n\lambda$$

**Equação 8:** Lei de difração de Bragg.

#### 4.2.2.1 Método de Williamson-Hall

A partir dos dados de difratometria de raios é possível determinar a microdeformação da estrutura do óxido de zinco na presença de defeitos e outros íons, como enxofre, por exemplo. Para tal determinação utiliza-se o gráfico de Williamson-Hall, onde o coeficiente angular da reta corresponde à microdeformação da estrutura. O método deconvolui o alargamento do pico de difração separando as influências do tamanho de cristalito e da microdeformação da rede, permitindo estudar essas propriedades separadamente, visto que o tamanho de

crystalito varia segundo a relação  $1/\cos\theta$  enquanto que a microdeformação segue  $\tan\theta$ <sup>43</sup>.

Na **Equação 9**, os termos  $\epsilon$  e  $\eta$  correspondem respectivamente ao tamanho efetivo do microcrystalito e à microdeformação da estrutura. Esta é uma equação de reta, de modo que  $1/\epsilon$  é o coeficiente linear e  $\eta$  o coeficiente angular da equação.

$$\frac{\beta \cos \theta}{\lambda} = \frac{1}{\epsilon} + n \frac{\sin \theta}{\lambda}$$

**Equação 9: Equação de Williamson-Hall.**<sup>44</sup>

Os parâmetros  $\beta$  (largura a meia altura do pico estudado menos a largura a meia altura do pico de difração do silício, que é utilizado como referência para eliminar interferências do equipamento),  $\theta$  (ângulo de difração) e  $\lambda$  (comprimento de onda da radiação –  $\text{CuK}\alpha \sim 1,5418 \text{ \AA}$ ) são obtidos a partir dos difratogramas, o que justifica a importância de terem alta resolução.

#### 4.2.2.2 Parâmetros de Rede

Estruturas cristalinas hexagonais, como o óxido de zinco, possuem dois parâmetros de rede: **a** e **c** (**Figura 26**), que, conforme discutido anteriormente, podem ser determinados utilizando-se os dados contidos nos difratogramas de raios X.

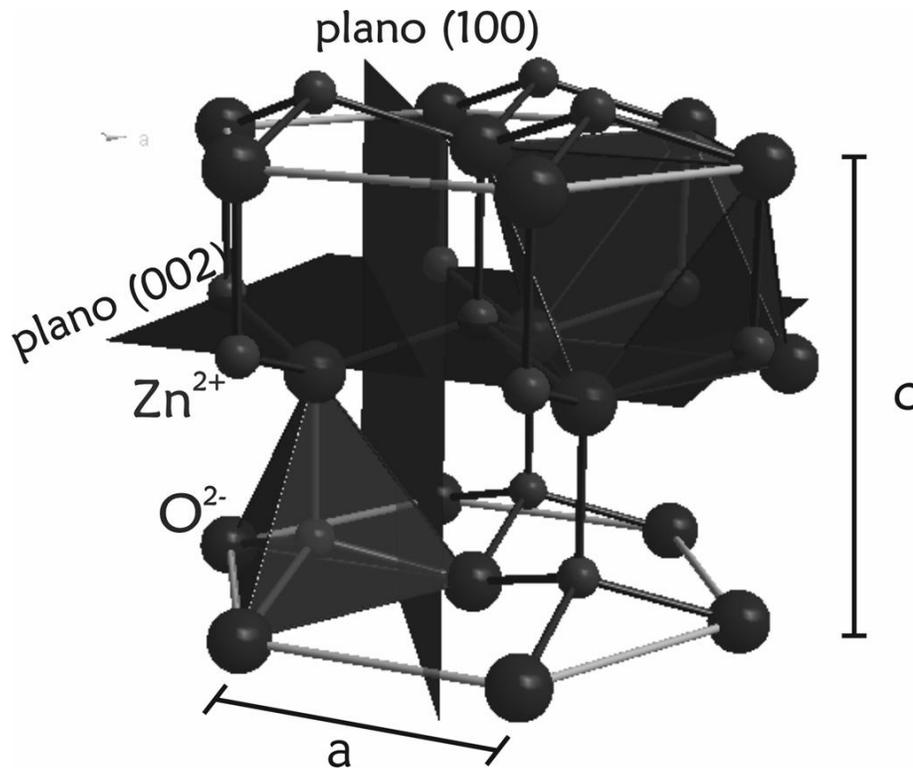


Figura 26: Estrutura cristalina do ZnO com representação dos interstícios tetraédrico e octaédrico e dos planos (100) e (002).

Para a determinação do parâmetro **a** (Equação 10) selecionou-se o pico correspondente ao plano (100), visto que a escolha deste pico torna o cálculo mais simples, enquanto que para a determinação do parâmetro **c** (Equação 11) selecionou-se o pico correspondente ao plano (002) pelo mesmo motivo.

$$a = \frac{\sqrt{4d^2(h^2 + hk + k^2)}}{3}$$

Equação 10: Equação para o cálculo do parâmetro **a** da cela cristalina hexagonal. As letras **h**, **k** e **l** são os índices de Miller e **d** a distância interplanar obtida através da equação de Bragg (Equação 8).

$$c = \frac{\sqrt{3l^2d^2a^2}}{(3a^2 - 4d^2(h^2 + hk + k^2))}$$

Equação 11: Equação para o cálculo do parâmetro **c** da cela cristalina hexagonal. As letras **h**, **k** e **l** são os índices de Miller, **d** é a distância interplanar obtida através da equação de Bragg e **a** é o parâmetro de rcalculado na Equação 10.

#### 4.2.2.3 *Tamanho de Cristalito*

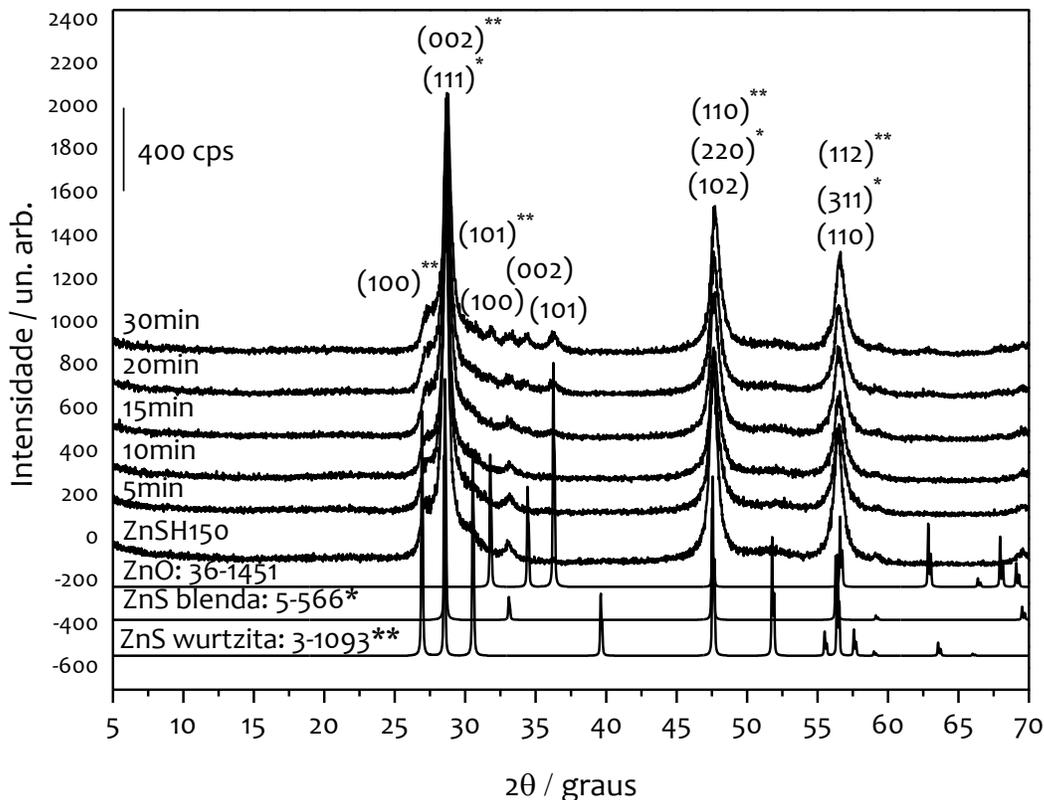
Os tamanhos de cristalito ( $\tau$ ) foram calculados para os planos (100), (002) e (101) do óxido de zinco, a partir dos dados obtidos na difratometria de raios X, utilizando-se a equação de Scherrer (**Equação 12**).

$$\tau = \frac{\kappa\lambda}{(\beta - b) \cos \theta}$$

**Equação 12:** Equação de Scherrer, onde  $\kappa$  é uma constante relacionada à forma do cristalito (admitindo-se que o cristalito possui geometria aproximadamente esférica utilizou-se  $\kappa = 0,9$ ),  $\beta$  e  $b$  são as larguras a meia altura do pico de difração da amostra e de um padrão (Si), respectivamente,  $\lambda$  é o comprimento da radiação eletromagnética difratada e  $\tau$  é o tamanho de cristalito.

#### 4.2.2.4 *Estudo por difratometria de raios X das amostras obtidas a partir do tratamento térmico do sulfeto de zinco sintetizado em meio hidrotérmico (ZnSC150 e ZnSC180)*

Os difratogramas de raios X do conjunto de amostras ZnSC150/530 tratadas termicamente por 5, 10, 15, 20 e 30 minutos estão apresentados na **Figura 27**. Para esta temperatura de tratamento térmico (530 °C), que é anterior à taxa máxima de decomposição do ZnS à ZnO, observa-se tanto a fase cúbica quanto a fase hexagonal do sulfeto de zinco, mesmo quando o tempo de reação é de 30 minutos, indicando que estes tempos de tratamento térmico são insuficientes para se obter um material com predominância de óxido de zinco na qual possa-se detectar a influência de íons enxofre na estrutura cristalina do óxido de zinco.

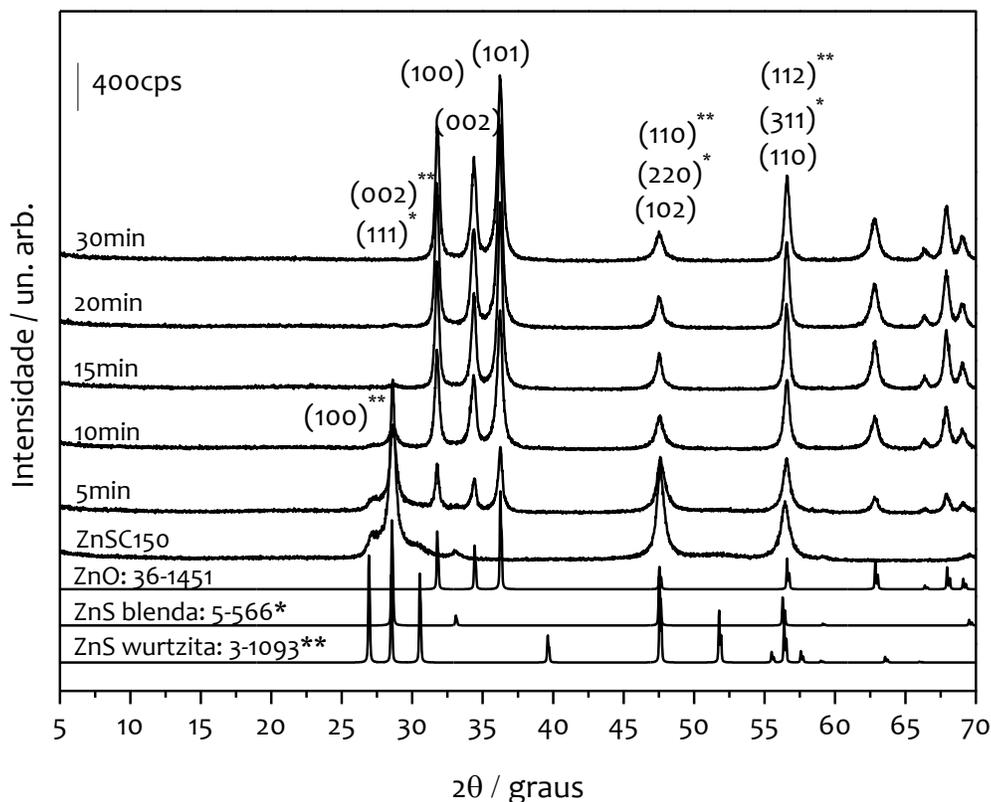


**Figura 27:** Difratogramas de raios X da amostra ZnSC150 tratada termicamente à 530 °C, por 5, 10, 15, 20 e 30 minutos, conforme indicado na legenda, e difratogramas das referências de ZnO, ZnS blenda de zinco e ZnS wurtzita.

Os difratogramas do conjunto de amostras ZnSC150/630 tratadas termicamente na taxa máxima de decomposição do ZnO à ZnS (**Figura 28**) resultou em um comportamento diferente em relação ao que foi observado para os tratamentos térmicos da amostra ZnSC150/530 (**Figura 27**), com redução significativa da intensidade do pico (111) do ZnS cúbico em relação aos picos do ZnO.

Para tratamentos térmicos com duração de 15 minutos da amostra ZnSC150/630 (**Figura 28**) não se observa a fase hexagonal do sulfeto de zinco e para tempos iguais a 30 minutos também não se detecta a fase cúbica do ZnS, indicando que, conforme esperado, nessa condição de síntese a decomposição do sulfeto a óxido ocorre numa taxa maior, em relação ao tratamento térmico realizado

a 530 °C. Contudo, não foram observados deslocamentos significativos nos picos de difração para este conjunto de amostras.



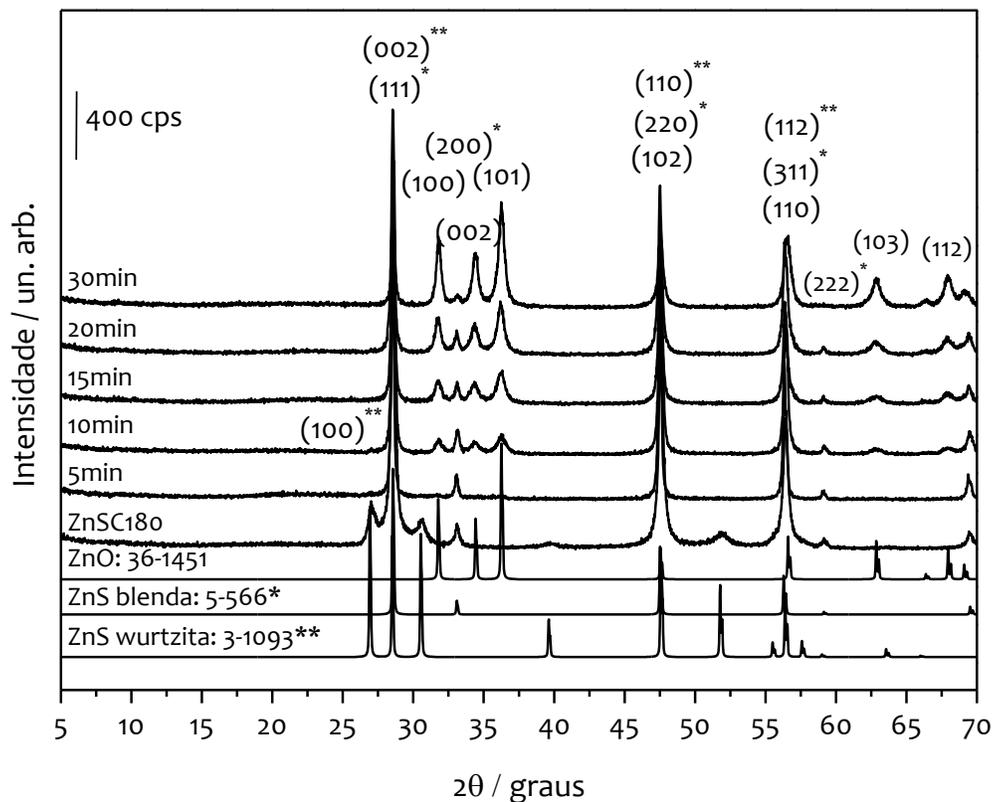
**Figura 28:** Difratomogramas de raios X da amostra ZnSC150 tratada termicamente à 630 °C, por 5, 10, 15, 20 e 30 minutos, conforme indicado na legenda, e difratogramas das referências de ZnO, ZnS blenda de zinco e ZnS wurtzita.

Observa-se que para o conjunto de amostras ZnSC180/630 os tempos de tratamento térmico não foram suficientes para decompor o sulfeto de zinco à óxido de zinco (**Figura 29**), assim como foi observado para o conjunto de amostras ZnSC150/530 (**Figura 27**).

No conjunto de amostras ZnSC180/630 (**Figura 29**), a fase cúbica do sulfeto de zinco ainda é detectada quando a amostra é submetida à 30 minutos de reação de termodecomposição, indicando que os tempos de tratamento térmico

selecionados são insuficientes para decompor completamente o sulfeto de zinco à óxido de zinco na temperatura que antecede a taxa máxima de perda de massa.

Ao contrário da fase cúbica, a fase hexagonal do ZnS não é detectada nem para 5 minutos de reação (**Figura 29**), de modo que também é possível sugerir que a fase hexagonal do sulfeto de zinco é consumida antes que a fase cúbica no processo de decomposição térmica.



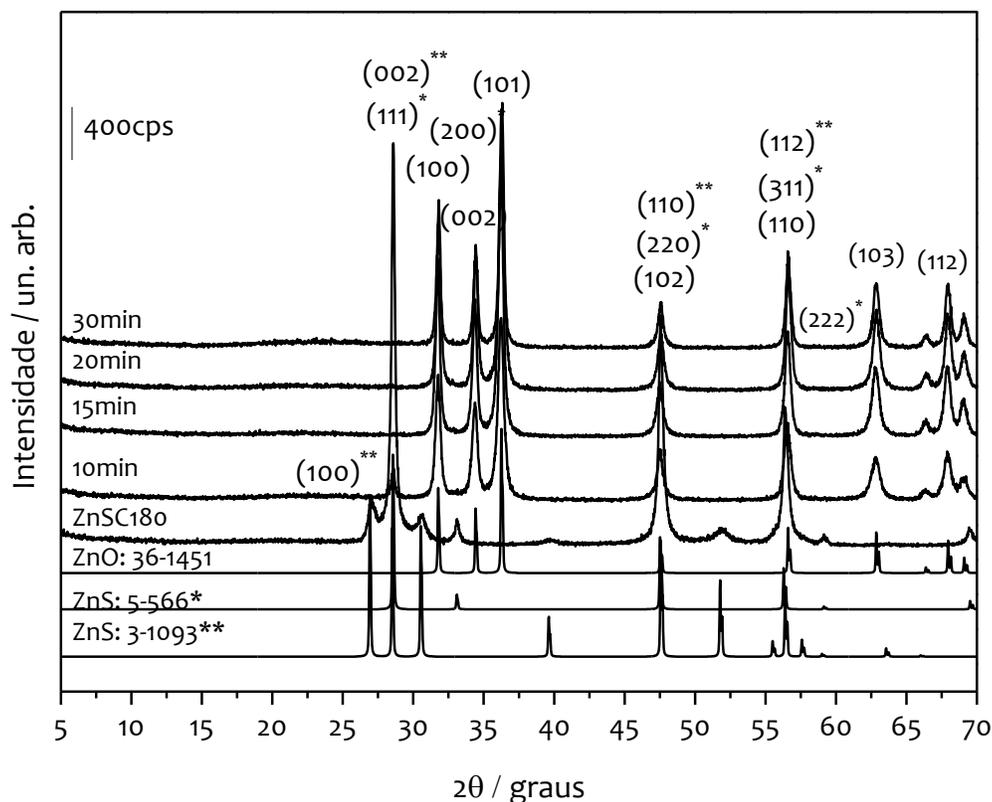
**Figura 29:** Difratogramas de raios X da amostra ZnSC180 tratada termicamente à 630 °C, por 5, 10, 15, 20 e 30 minutos, conforme indicado na legenda, e difratogramas das referências de ZnO, ZnS blenda de zinco e ZnS wurtzita.

Para o tratamento térmico da amostra ZnSC180/675 (**Figura 30**), o pico (111) correspondente à fase cúbica do sulfeto de zinco não foi detectado para tempos de reação iguais ou superiores à 15 minutos. Tal fato indica que a partir deste tempo de tratamento térmico não há presença da fase cúbica do ZnS, ou que

esta fase está em proporção não detectável pela técnica, de modo que poder-se-ia concluir que praticamente todo o ZnS foi convertido à óxido de zinco.

Observa-se também na **Figura 30** que há deslocamentos dos picos (100), (002) e (101) do ZnO para valores menores de  $2\theta$ , evidenciando aumento nos parâmetros de rede do óxido de zinco e sugerindo que parte dos ânions de enxofre permaneceu ligada ao zinco. A amostra tratada termicamente por 15 minutos é a que apresenta maior deslocamento destes picos de difração.

Observa-se ainda que os picos referentes à fase hexagonal do sulfeto de zinco já não são detectados com dez minutos de reação (**Figura 30**), indicando que na maior taxa de decomposição de ZnS à ZnO foi possível eliminar uma quantidade superior de enxofre do que na temperatura de 630 °C (**Figura 29**).



**Figura 30:** Difratogramas de raios X da amostra ZnSC180 tratada termicamente à 675 °C, por 10, 15, 20 e 30 minutos, conforme indicado na legenda, e difratogramas das referências de ZnO, ZnS blenda de zinco e ZnS wurtzita.

Nota-se que para ambos os conjuntos de amostras obtidos via síntese hidrotérmica e posterior tratamento térmico (**Figuras 27-30**), o desaparecimento dos picos de difração referentes à fase hexagonal do ZnS ocorre antes do que o desaparecimento dos picos referentes à fase cúbica, de modo que pode-se supor que a fase wurtzita seja convertida à ZnO antes que a fase esfarelita por dois efeitos, sendo que ambos podem contribuir:

1. A fase hexagonal existe em proporção inferior à fase cúbica, de modo que é consumida antes que a fase cúbica no decorrer da reação química.
2. Supondo que, durante a síntese hidrotérmica, a formação da fase hexagonal do ZnS surja com o *ripening* de Ostwald, esta deve estar na superfície das partículas e, portanto, mais disponível para a reação com oxigênio;

#### 4.2.2.5 Estudos aprimorados fundamentados nos difratogramas de raios X para as amostras ZnSC180 (10, 15 e 20 minutos)

Com base nos dados obtidos até o momento, optou-se por fazer estudos aprimorados da amostra ZnSC180/675 tratada termicamente por 15 minutos, que possui maior deslocamento dos picos de difração e maior pureza da fase de óxido de zinco mediante análise por difratometria de raios X. Incluiu-se neste estudo as amostras ZnSC180/675 tratadas termicamente por 10 e 20 minutos, visto que estes são os tempos de tratamento térmico que antecedem e sucedem o tratamento com duração de 15 minutos.

O objetivo deste estudo foi avaliar a influência da presença de enxofre nas propriedades ópticas e estruturais do óxido de zinco quando comparadas com a

amostra de ZnO obtida pela termodecomposição de hidroxicarbonato de zinco e com os dados encontrados na ficha cristalográfica JC-PDS 36-1451.

#### *4.2.2.5.1 Método de Williamson-Hall*

Inicialmente, essas amostras (ZnSC180 – 10, 15 e 20 minutos) foram analisadas por difratometria de raios X numa maior resolução, conforme descrito na parte experimental no **item 3.2.1**, a fim de garantir dados mais precisos quanto aos deslocamentos dos picos e tornar possível o cálculo de microdeformação da estrutura através do método de Williamson-Hall.

Na **Figura 31** estão apresentados os difratogramas das amostras ZnSC180/675 tratadas termicamente por 10, 15 e 20 minutos em comparação com o ZnO obtido por tratamento térmico à 900 °C por 20 minutos de uma amostra de hidroxicarbonato de zinco. Observa-se que o maior deslocamento dos picos de difração (100), (002) e (101), em relação ao ZnO advindo do hidroxicarbonato de zinco, é observado para a amostra que foi submetida à 15 minutos de reação de termodecomposição, principalmente para o pico (002).

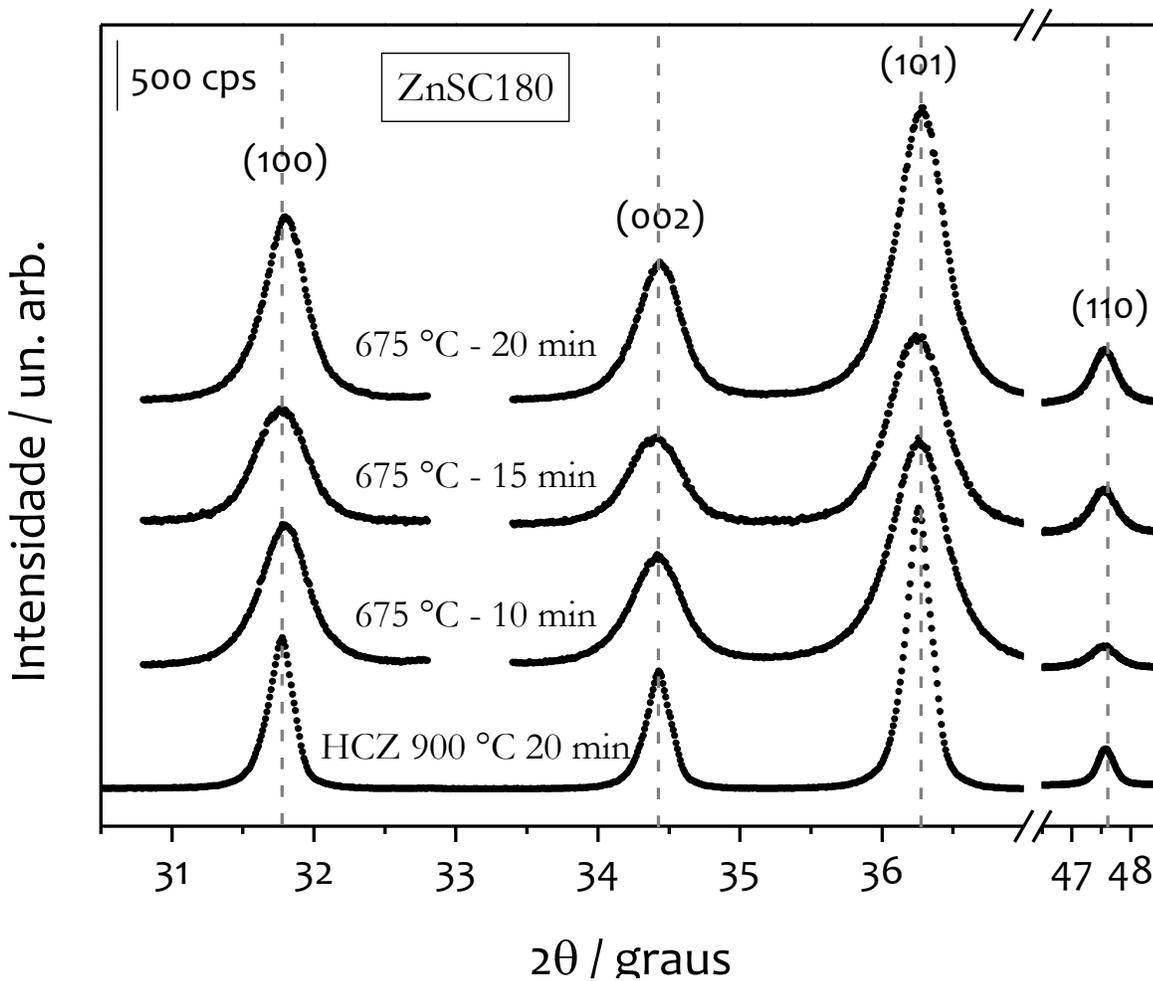


Figura 31: Difratoogramas de raios X, em alta resolução, de sulfeto de zinco cúbico (ZnSC180/675) tratado termicamente por 10, 15 e 20.

A largura a meia altura do pico ( $\beta$ ) e sua posição ( $2\theta$ ) obtidos a partir dos difratogramas (**Figura 31**) foram aplicados na equação de Williamson-Hall e plotados num gráfico de  $\beta \cos\theta$  em função de  $\sin\theta/\lambda$  (**Figura 32**).

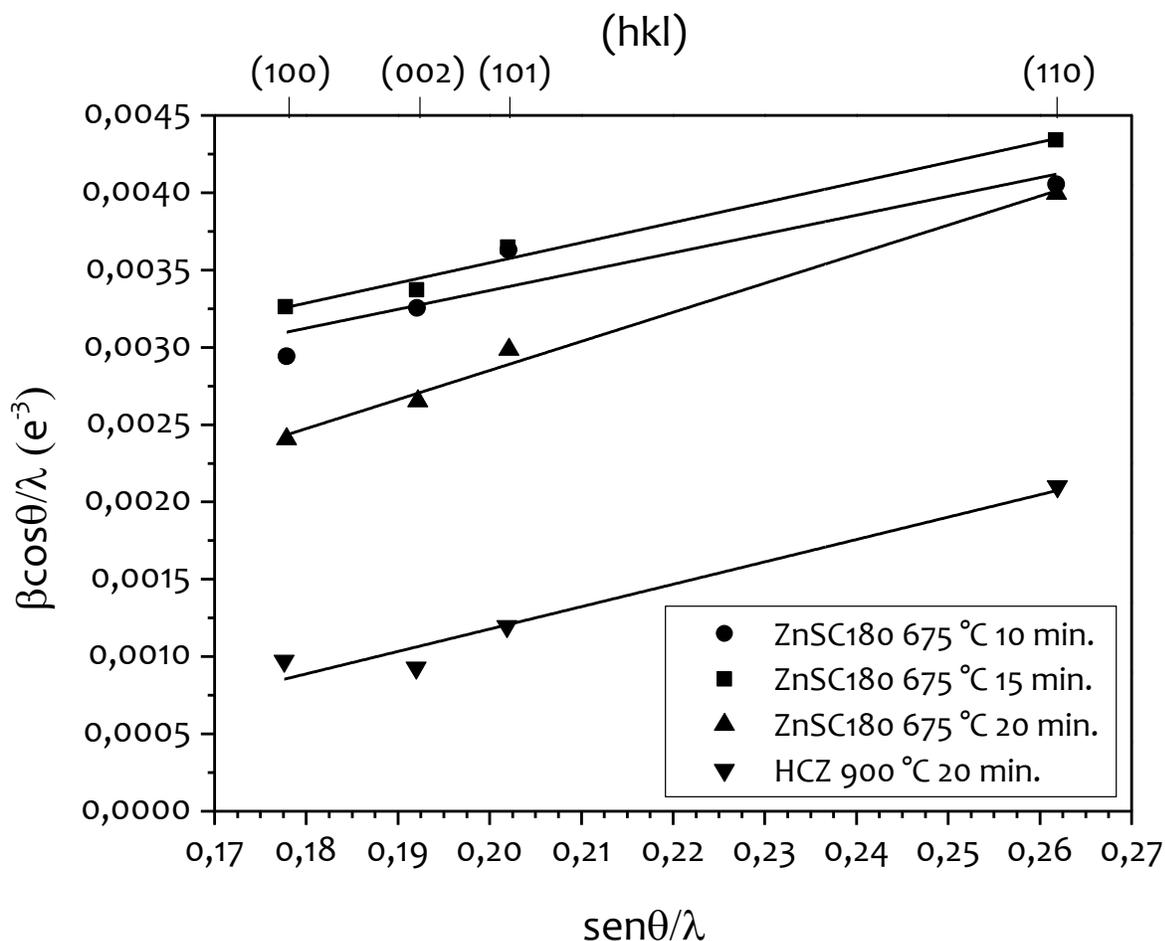


Figura 32: Gráfico de Williamson-Hall das amostras de óxido de zinco obtidas por tratamento térmico à 675 °C por 10 minutos, 15 minutos e 20 minutos, da amostra ZnSC180 comparadas com uma amostra de óxido de zinco obtida a partir da decomposição térmica de hidróxido de zinco à 900°C por 20 minutos (HCZ 900 °C).

Nota-se no gráfico de Williamson-Hall (**Figura 32**) que a inclinação das curvas de ajuste linear é semelhante para todas as amostras, cujos valores de coeficiente angular determinados estão apresentados na **Tabela VII**. O óxido de zinco obtido pela decomposição térmica de hidróxido de zinco (HCZ 900 °C) apresenta baixa microdeformação, que é causada principalmente pela presença de defeitos na estrutura cristalina e não possui influência de enxofre, sendo usada aqui como referência para comparação.

Os resultados determinados para as amostras tratadas termicamente à 675 °C por 10 e 15 minutos são iguais ao calculado para a amostra advinda de hidroxicarbonato de zinco, considerando-se o erro de análise (**Tabela VII**). Dessa forma, só é possível inferir sobre a influência do enxofre na amostra tratada termicamente por 20 minutos, de modo que pode se sugerir que para este tempo de reação a presença de enxofre influencie mais na microdeformação da estrutura do que nas outras amostras (ZnSC180 – 10 e 15 minutos). No entanto, deve-se considerar que há outros parâmetros envolvidos na síntese, tornando impossível fazer qualquer afirmação sobre a influência do enxofre na microdeformação das amostras aqui estudadas.

**Tabela VII: Coeficiente Angular obtido pelo gráfico de Williamson-Hall para as amostras de sulfeto de zinco obtidas via síntese hidrotérmica à 180 °C e tratadas termicamente à 675 °C por 10, 15 e 20 minutos e também para a amostra de óxido de zinco obtida via decomposição térmica à 900 °C de hidroxicarbonato de zinco.**

<b>Amostra – Condição de síntese</b>	<b>Coeficiente angular (<math>\eta</math>)</b>
<b>ZnSC180 – 675°C – 10 min.</b>	0,012±0,003
<b>ZnSC180 – 675°C – 15 min.</b>	0,013±0,001
<b>ZnSC180 – 675°C – 20 min.</b>	0,019±0,001
<b>HCZ - 900°C – 20 min.</b>	0,014±0,001

#### *4.2.2.5.2 Parâmetros de Rede*

Ainda a partir dos difratogramas de raios X foram calculados os parâmetros de rede **a** (**Equação 10**) e **c** (**Equação 11**) da rede cristalina para o mesmo conjunto de amostras estudadas pelo método de Williamson-Hall, ou seja, as amostras ZnSC180/675 tratadas termicamente por 10, 15 e 20 minutos.

Os resultados apresentados na **Tabela VIII** evidenciam que não há grande variação nos valores calculados para nenhum dos parâmetros. Comparando-se os

valores do parâmetro **c** para as três amostras tratadas termicamente (ZnSC180/675 – 10, 15 e 20 minutos), nota-se que o maior aumento é encontrado para a amostra submetida a 15 minutos de reação, seguida pela amostra decomposta por 10 minutos, na qual a fase do ZnS ainda é detectada no difratograma de raios X (**Figura 30**). Nota-se ainda, que estas duas amostras possuem leve deslocamento do máximo dos picos de difração de raios X para menores ângulos. O aumento no parâmetro de rede pode ser consequência da presença de enxofre, conforme discutido anteriormente (**item 4.2.2**).

**Tabela VIII: Parâmetros de rede da cela unitária para as amostras ZnSC180/675 tratadas termicamente por 10, 15 e 20 minutos.**

Amostra	2 $\theta$			a (Å)	c (Å)
	(100)	(002)	(101)		
<b>ZnSC180 675 °C 10 min</b>	31,7	34,3	36,2	3,2555	5,2219
<b>ZnSC180 675 °C 15 min</b>	31,7	34,3	36,2	3,2577	5,2226
<b>ZnSC180 675 °C 20 min</b>	31,8	34,4	36,2	3,2508	5,2121
<b>ZnO (HCZ 900)</b>	31,8	34,4	36,3	3,2553	5,2144
<b>ZnO 36-1451</b>	31,8	34,4	36,3	3,2498	5,2066

#### 4.2.2.5.3 Tamanho de Cristalito

Os resultados obtidos nas determinações de tamanho de cristalito a partir da equação de Scherrer (**Equação 12**), para o conjunto de amostras ZnSH180/675 (**Tabela IX**), mostram que o aumento no tempo de tratamento térmico resultou em cristalitos maiores, e que, para um mesmo tempo de reação, o cristal cresce preferencialmente na direção perpendicular ao plano (100) em relação aos demais planos.

Tabela IX: Tamanhos de cristalito calculados para o plano (100) do óxido de zinco no conjunto de amostras ZnSC180/675 tratadas termicamente por 10, 15 e 20 minutos e amostra de ZnO obtida pelo tratamento térmico de hidroxicarbonato de zinco à 900 °C por 20 minutos.

Planos	10 minutos	15 minutos	20 minutos	ZnO*
(100)	22,4	25,1	27,5	49,7 nm
(002)	21,3	25,0	25,2	51,3 nm
(101)	17,6	21,2	20,8	50,7 nm

\* Sintetizado a partir de Hidroxicarbonato de Zinco.

#### 4.2.2.6 *Estudo por difratometria de raios X das amostras obtidas a partir do tratamento térmico do sulfeto de zinco sintetizado em meio solvotérmico (ZnSH180)*

De modo semelhante ao que aconteceu com as amostras obtidas via síntese hidrotérmica na temperatura que representa o momento antes do máximo de perda de massa (**Figuras 27 e 29**), os tempos de tratamento térmico da amostra ZnSH180/550 não foram suficientes para que todo o material fosse decomposto à ZnO (**Figura 33**). No entanto, é possível observar deslocamentos para menores ângulos de difração nos picos referentes aos planos cristalinos (100), (002) e (101) do ZnO e para maiores ângulos de difração nos picos (100), (002) e (101) referentes ao ZnS, indicando que há íons de oxigênio na fase do sulfeto de zinco e íons de enxofre na fase do óxido de zinco.

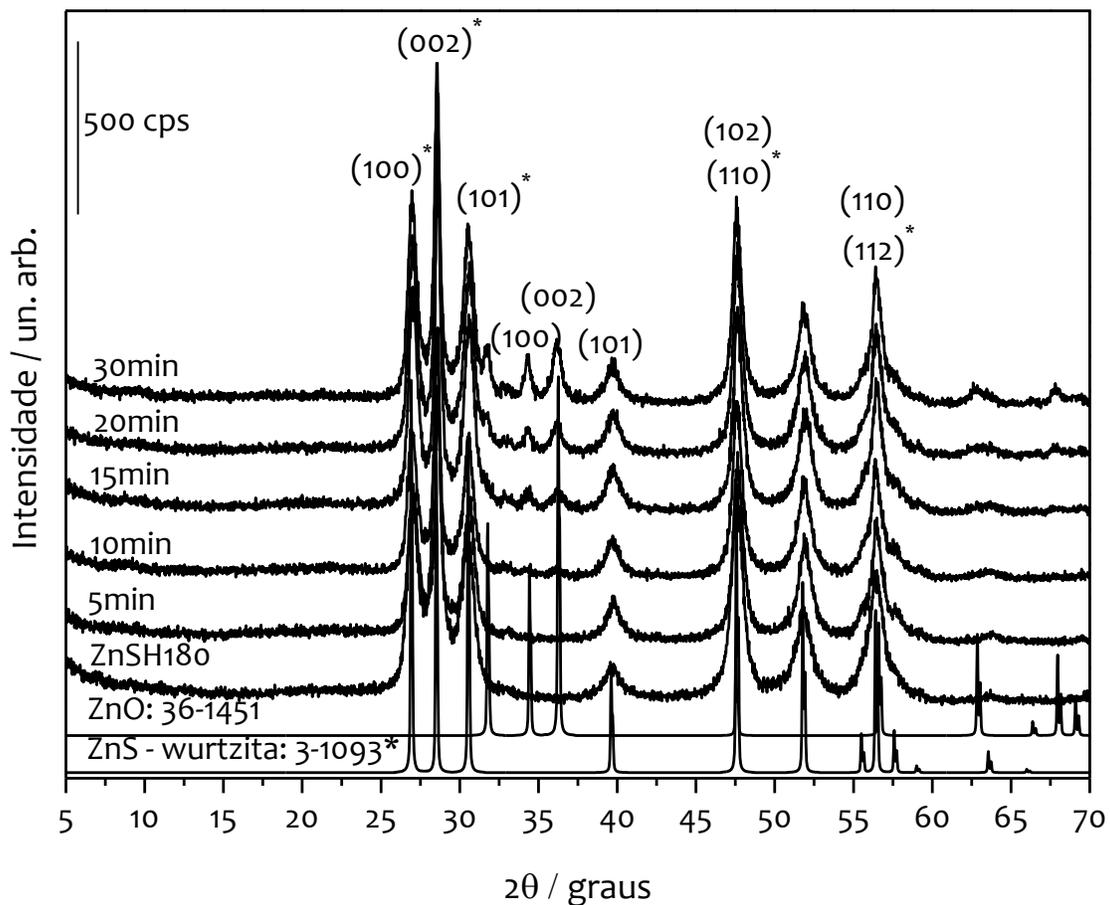


Figura 33: Difratogramas de raios X da amostra ZnSH180 tratada termicamente à 550 °C por 5, 10, 15, 20 e 30 minutos, conforme indicado na legenda, e difratogramas das referências de ZnO, e ZnS wurtzita..

Para o conjunto de amostras ZnSH180/630 (**Figura 34**), a fase hexagonal do ZnS só deixa de ser detectada para tratamentos térmicos de 30 minutos, sendo que o maior deslocamento do ângulo de difração ocorre para os picos (100), (002) e (101) do ZnO.

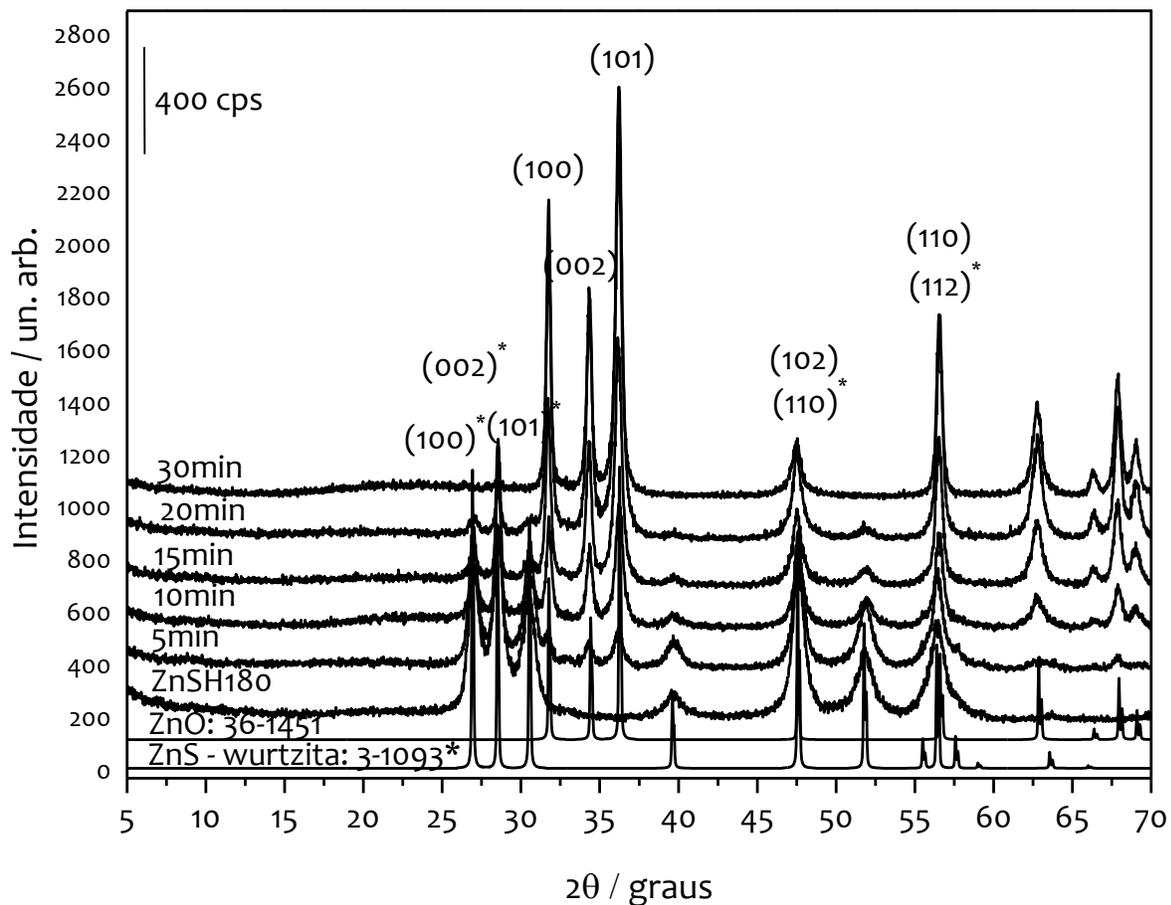


Figura 34: Difratogramas de raios X da amostra ZnSH180 tratada termicamente à 630 °C, por 10, 15, 20 e 30 minutos, conforme indicado na legenda, e difratogramas das referências de ZnO e ZnS wurtzita.

#### 4.2.2.7 Estudos aprimorados fundamentados nos difratogramas de raios X para as amostras ZnSH180 (20, 30 e 40 minutos)

De modo semelhante ao que foi realizado para o conjunto de amostras ZnSC180/675 (item 4.2.2.5), optou-se por fazer estudos aprimorados da amostra ZnSH180/630 tratada termicamente por 30 minutos, que, dentre o conjunto de amostras obtidas pela decomposição térmica do ZnS sintetizado em meio

solvotérmico, é a que possui maior deslocamento dos picos de difração e maior pureza da fase de óxido de zinco mediante análise por difratometria de raios X. Incluiu-se neste estudo as amostras ZnSH180/630 tratadas termicamente por 20 e 40 minutos, visto que estes são os tempos de tratamento térmico que antecedem e sucedem o tratamento com duração de 30 minutos.

Assim como observado para o conjunto ZnSC180/675, o objetivo deste estudo foi avaliar a influência da presença de enxofre nas propriedades ópticas e estruturais do óxido de zinco quando comparadas com a amostra de ZnO obtida pela termodecomposição de hidroxicarbonato de zinco e com os dados encontrados na ficha cristalográfica JC-PDS 36-1451.

#### *4.2.2.7.1 Método de Williamson-Hall*

Para a aplicação do método de Williamson-Hall as amostras ZnSH180/630 tratadas termicamente por 20, 30 e 40 minutos foram analisadas por difratometria de raios X numa maior resolução (**Figura 35**), conforme descrito na parte experimental (**item 3.2.1**). A partir dos difratogramas de raios X, extraíram-se os parâmetros necessários para a construção do gráfico de Williamson-Hall.

A análise do difratograma da amostra ZnSH180/630 tratada termicamente por 20 minutos (**Figura 35**), que ainda possui nitidamente a fase de ZnS, evidencia um leve deslocamento do pico (002) para menores ângulos de difração, porém esse deslocamento é menor do que o observado para a amostra tratada por 30 minutos. Já a amostra submetida à reação de termodecomposição por 40 minutos não há um deslocamento significativo dos picos, como pode ser visto na **Figura 35**.

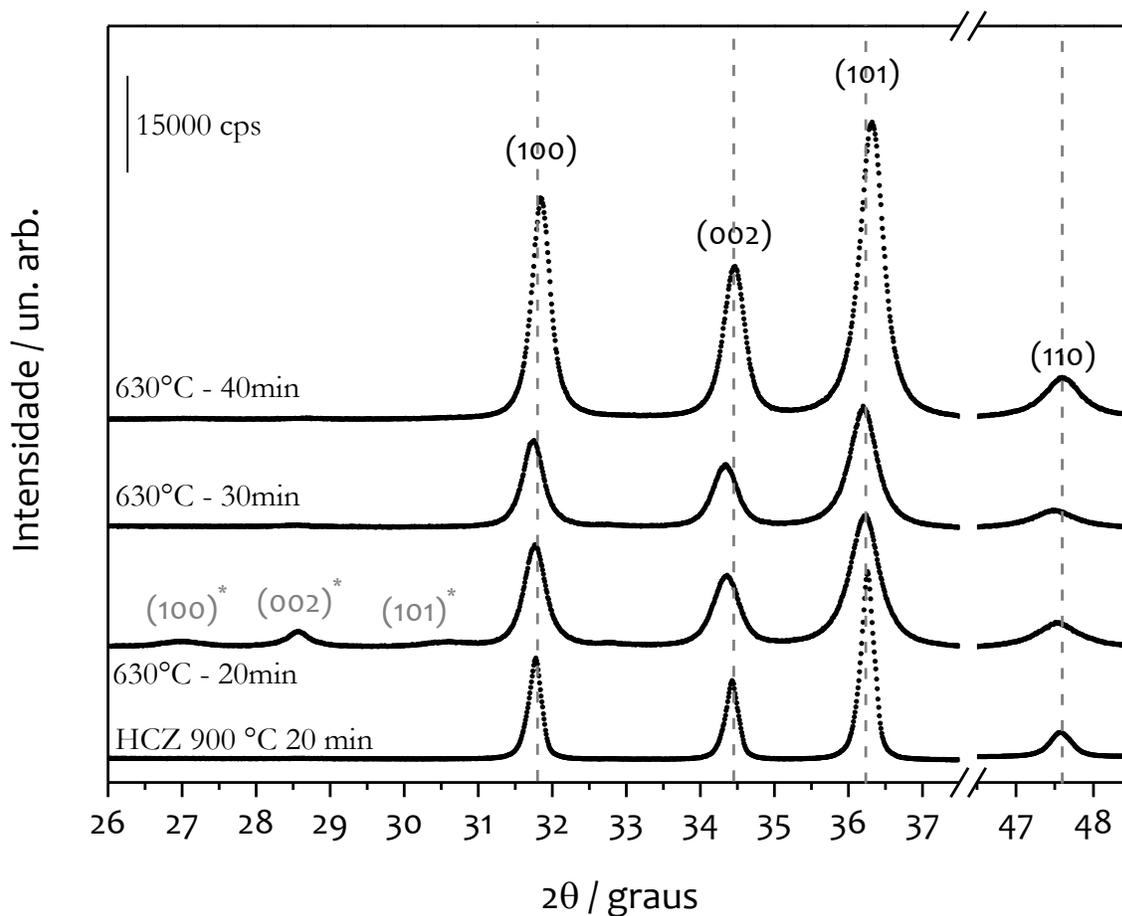


Figura 35: Difratogramas de raios X, em alta resolução, de sulfeto de zinco hexagonal (ZnSH180/630) tratado termicamente por 20, 30 e 40 minutos.

Nota-se no gráfico de Williamson-Hall (**Figura 36**), que foi construído com base nos parâmetros extraídos dos difratogramas das amostras ZnSH180/630 (**Figura 35**), que as amostras tratadas termicamente por 20 e 30 minutos apresentam maior inclinação da curva do ajuste linear, indicando que há maior microdeformação da rede. Já a amostra tratada termicamente por 40 minutos possui uma inclinação menor do que as outras duas amostras, porém a inclinação da curva

ainda é maior do que para a amostra produzida pelo tratamento térmico de hidroxicarbonato de zinco.

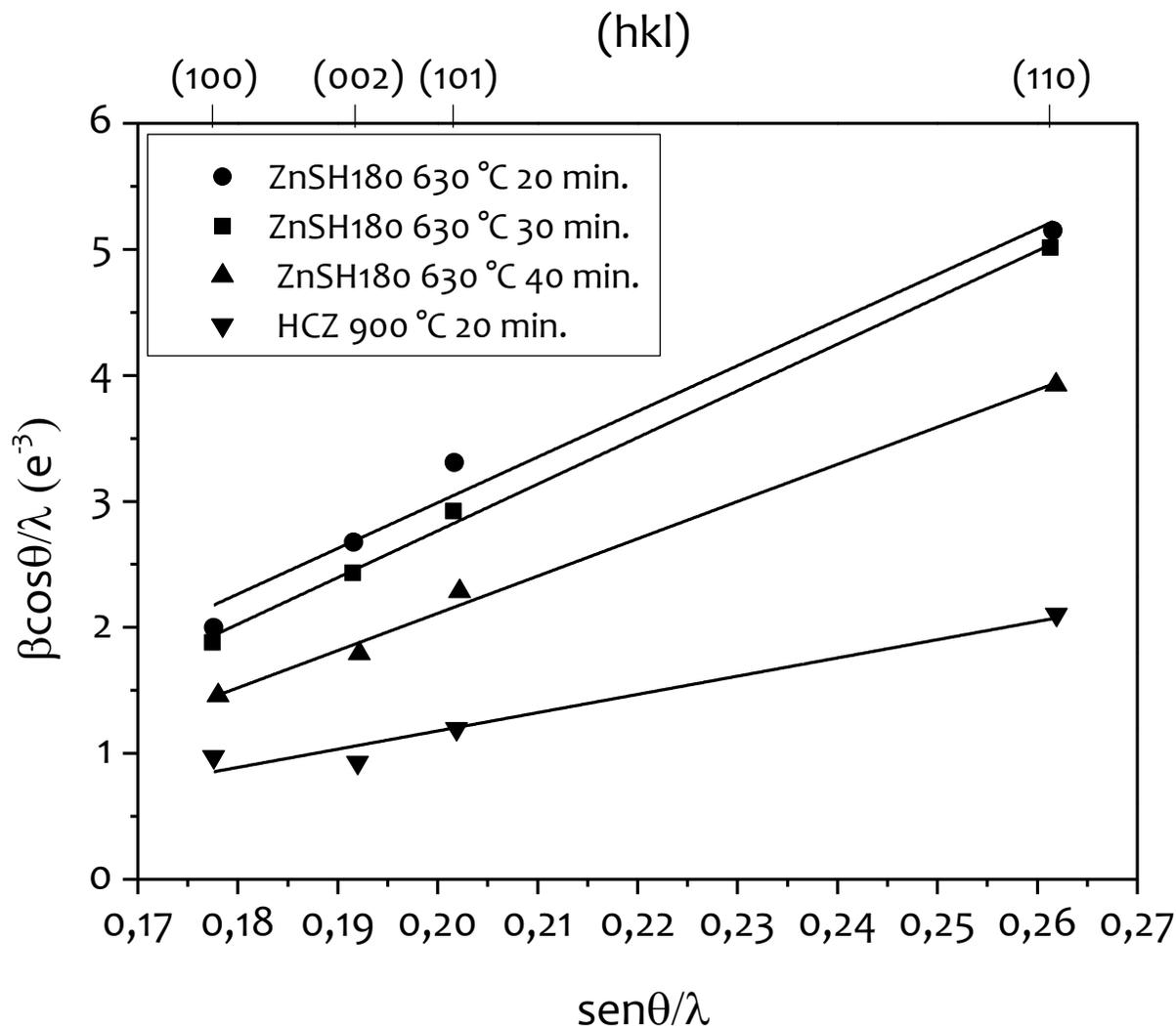


Figura 36: Gráfico de Williamson-Hall das amostras de óxido de zinco obtidas por tratamento térmico à 630 °C por 20 minutos, 30 minutos e 40 minutos, da amostra ZnSH180 comparadas com uma amostra de óxido de zinco obtida a partir da decomposição térmica de hidroxicarbonato de zinco à 900°C por 20 minutos (HCZ 900 °C).

Os valores de coeficiente angular determinados pelos cálculos de ajuste linear estão apresentados na **Tabela X**, onde é possível notar que as amostras

tratadas termicamente por 20 e 30 minutos possuem valores equivalentes, considerando-se o erro da medida.

**Tabela X: Coeficiente Angular obtido pelo gráfico de Williamson-Hall para as amostras de sulfeto de zinco obtidas via síntese solvotérmica à 180 °C e tratadas termicamente à 630 °C por 20, 30 e 40 minutos e também para a amostra de óxido de zinco obtida via decomposição térmica à 900 °C de hidroxicarbonato de zinco.**

<b>Amostra – Condição de síntese</b>	<b>Coeficiente angular (<math>\eta</math>)</b>
<b>ZnSH180 – 630°C – 20 min.</b>	0,036±0,004
<b>ZnSH180 – 630°C – 30 min.</b>	0,037±0,001
<b>ZnSH180 – 630°C – 40 min.</b>	0,030±0,002
<b>HCZ - 900°C – 20 min.</b>	0,014±0,001

Diferentemente do que ocorreu com as amostras obtidas pelo tratamento térmico do ZnS sintetizado em meio hidrotérmico (**Tabela VII**), os valores dos coeficientes angulares dos ajustes lineares das curvas de Williamson-Hall das amostras ZnSH180 (**Tabela X**) são bastante diferentes dos determinados para a amostra sintetizada a partir de hidroxicarbonato de zinco. Esse resultado sugere que é mais provável que o enxofre permaneça na estrutura quando parte-se de um sistema cristalino equivalente ou que há influência da temperatura de tratamento térmico.

#### *4.2.2.7.2 Parâmetros de Rede*

Para o conjunto de amostras obtidas via tratamento térmico do ZnS sintetizado em meio solvotérmico (ZnSH180/630 – 20, 30 e 40 minutos), o parâmetro **c** apresenta maior variação em relação ao óxido de zinco sem enxofre, sendo que para 30 minutos de tratamento térmico obteve-se a maior variação,

chegando à 0,4% de aumento da cela unitária na direção perpendicular ao plano (002), como pode ser observado na **Tabela XI**.

**Tabela XI: Parâmetros de rede da cela unitária para o conjunto de amostras ZnSH180/630 tratadas termicamente por 20 minutos, 30 minutos e 40 minutos.**

Amostra	2 $\theta$			a (Å)	c (Å)
	(100)	(002)	(101)		
ZnSH180 630 °C 20 min	31,8	34,3	36,2	3,2549	5,2253
ZnSH180 630 °C 30 min	31,7	34,3	36,2	3,2573	5,2275
ZnSH180 630 °C 40 min	31,8	34,4	36,3	3,2466	5,2097
ZnO (HCZ 900)	31,8	34,4	36,3	3,2553	5,2144
ZnO 36-1451	31,8	34,4	36,3	3,2498	5,2066

#### 4.2.2.7.3 Tamanho de Cristalito

Os resultados obtidos nos cálculos de tamanho de cristalito, para o conjunto de amostras ZnSH180/630 que estão apresentados na **Tabela XII** são semelhantes aos obtidos para o conjunto de amostras ZnSC180/675 (**Tabela IX**), porém, para todas as amostras o tamanho de cristalito é levemente superior neste caso.

**Tabela XII: Tamanhos de cristalito calculados para o plano (100) do óxido de zinco no conjunto de amostras ZnSH180/630 tratadas termicamente por 20, 30 e 40 minutos e amostra de ZnO obtida pelo tratamento térmico de hidroxicarbonato de zinco à 900 °C por 20 minutos.**

Planos	20 minutos	30 minutos	40 minutos	ZnO*
(100)	27,3 nm	28,4 nm	32,9 nm	49,7 nm
(002)	22,6 nm	24,1 nm	29,3 nm	51,3 nm
(101)	19,5 nm	21,3 nm	25,2 nm	50,7 nm

\* Sintetizado a partir de Hidroxicarbonato de Zinco.

### 4.2.3 Reflectância Difusa (DRS)

Neste trabalho, o estudo por reflectância difusa foi feito com o objetivo de avaliar a influência da presença de enxofre na estrutura eletrônica do óxido de zinco, a partir do deslocamento da borda de absorção dos espectros de reflectância difusa e do consequente determinação da energia da banda proibida.

A energia da banda proibida de um material pode ser determinada experimentalmente utilizando-se o método de Tauc, que relaciona o coeficiente de absorção do material ( $\alpha$ ) com a energia da absorção ( $E$ ), dada em elétron-voltz, para um determinado comprimento de onda ( $\lambda$ ), resultando no parâmetro  $(\alpha \cdot E)^n \cdot E$ , que é plotado em função da energia em elétron-volts.

O coeficiente de absorção ( $\alpha$ ) é obtido a partir da função remissão  $F(R)$ , que utiliza a aproximação de Kubelka-Munk que é definida como:<sup>45,46</sup>

$$F(R) = \frac{(1 - R)^2}{2R} \approx \alpha$$

Equação 13: Função remissão  $F(R)$  utilizando a aproximação de Kubelka-Munk, na qual  $R$  é a reflectância difusa em função do comprimento de onda  $\lambda$ .

No método de Tauc, ao se traçar uma reta tangente à parte linear do gráfico, de  $(\alpha \cdot E)^n \cdot E$  em função da energia, obtém-se a energia da borda de absorção, ou seja, a energia da banda proibida, no intercepto desta reta com o eixo das abscissas, conforme representado na **Figura 37**.<sup>46,47</sup>

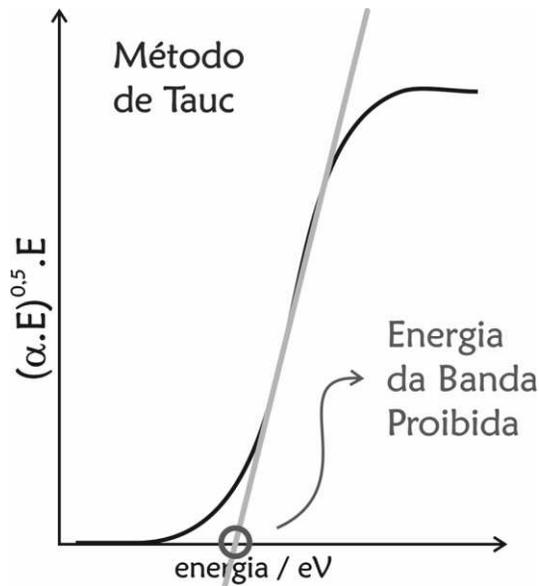


Figura 37: Representação esquemática do método de Tauc.

O valor de  $n$  no parâmetro  $(\alpha.E)^n.E$  depende do tipo de transição que ocorre entre a banda de valência e a banda de condução do semiconductor, sendo que quando a transição for direta  $n=0,5$  e quando for indireta  $n=2$ .<sup>47</sup>

As fases cristalinas do ZnO e do ZnS, estudadas neste trabalho, possuem transição direta, ou seja, o máximo da banda de valência e o mínimo da banda de condução estão relacionados a um mesmo vetor de onda (**Figura 38**).

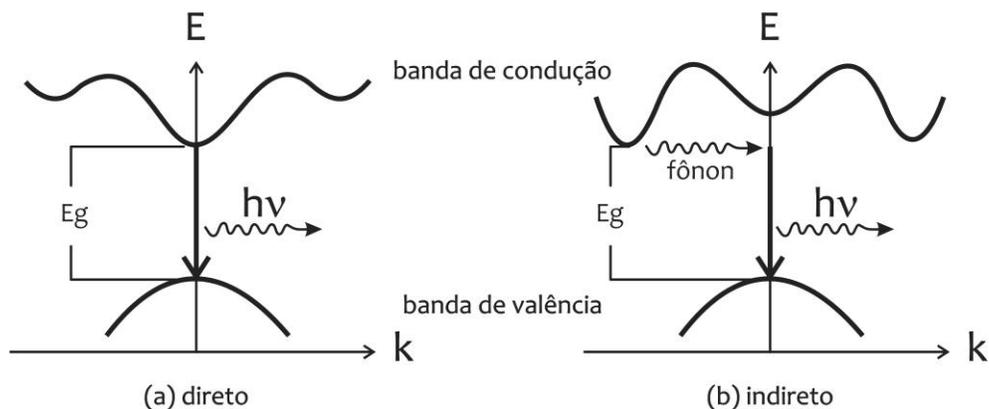


Figura 38: Representação simplificada da zona de Brillouin evidenciando a transição (a) direta e (b) indireta num semiconductor. Adaptado de Fox, M. *et al*<sup>48</sup>.

#### 4.2.3.1 Determinação da porcentagem de enxofre

O objetivo desta medida foi avaliar qualitativamente a quantidade relativa de enxofre nas amostras de ZnO:S. A porcentagem de enxofre foi determinada para os mesmos conjuntos de amostras estudados pelo método de Williamson-Hall, ou seja, ZnSC180 (10, 15 e 20 minutos) e ZnSH180 (20, 30 e 40 minutos), utilizando-se a equação de Vegard (**Equação 14**), que relaciona as energias das bandas proibidas do ZnO (3,37 eV – 368 nm), do ZnS (3,72 eV - 334 nm - para a fase cúbica e 3,77 eV – 329 nm - para a fase hexagonal) e do material obtido, além de um parâmetro óptico (**b**), cujo valor usado aqui foi 3 eV, conforme artigo de referência<sup>49</sup>.

$$E_{ZnOS}(x) = x \cdot E_{ZnS} + (1 - x) \cdot E_{ZnO} - b(1 - x)x$$

Equação 14: Equação de Vegard.<sup>49, 15</sup>

#### 4.2.3.2 Estudo por reflectância difusa das amostras obtidas a partir do tratamento térmico do sulfeto de zinco sintetizado em meio hidrotérmico (ZnSC150 e ZnSC180).

Conforme previsto por *Persson et al*<sup>39</sup>, os valores de energia da banda proibida para os conjuntos de amostras ZnSC150 (**Figuras 39 e 40**) e ZnSC180 (**Figuras 41 e 42**) tratadas termicamente foram menores que os determinados para o óxido de zinco obtido a partir de hidroxicarbonato de zinco e para as amostras de sulfeto de zinco sem tratamento térmico.

Na **Figura 39** estão apresentados os espectros de reflectância difusa do conjunto de amostras ZnSC150/530, sendo possível constatar que os espectros das amostras tratadas termicamente possuem coeficientes angulares da borda de absorção maiores do que as amostras ZnS e ZnO, de modo que os valores

determinados das energias da banda proibida (**Tabela XIII**) são menores do que o obtido para as amostras de sulfeto de zinco sem tratamento térmico e de óxido de zinco obtido a partir de hidroxicarbonato de zinco. O menor valor de energia da banda proibida pode decorrer mudança na banda de valência, conforme discutido na introdução deste trabalho (**item 1.2.2.1.1**).

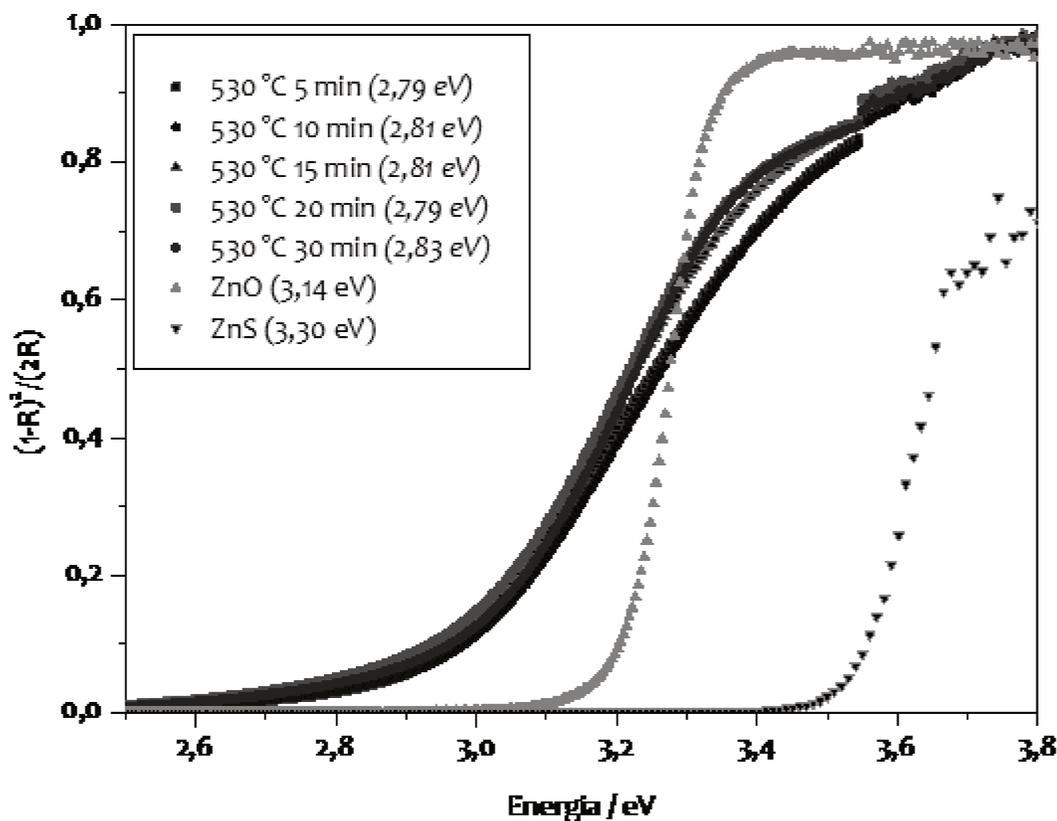


Figura 39: Gráfico da função de Kubelka-Munk da amostra ZnSC150/530 tratada termicamente por 5, 10, 15, 20 e 30 minutos. Os valores de energia da banda proibida estão indicados entre parênteses e foram determinados através do método de Tauc.

Os valores de energia da banda proibida para o conjunto de amostras ZnSC150/530, determinados utilizando o método de Tauc, estão apresentados entre parênteses na legenda interna da **Figura 39** e na **Tabela XIII**. Entre as amostras tratadas termicamente (ZnSC150/530), os valores são bastante próximos, porém

menores que os calculados para as amostras de óxido de zinco oriundo de hidroxicarbonato de zinco e da amostra ZnS sem tratamento térmico.

**Tabela XIII: Energias da banda proibida das amostras ZnSC150/530 tratadas termicamente por 5, 10, 15, 20 e 30 minutos e das amostras ZnO e ZnS.**

<b>Amostra</b>	<b>Energia da banda proibida (eV)</b>
<b>ZnSC150/530 – 5 minutos</b>	2,79
<b>ZnSC150/530 – 10 minutos</b>	2,81
<b>ZnSC150/530 – 15 minutos</b>	2,81
<b>ZnSC150/530 – 20 minutos</b>	2,79
<b>ZnSC150/530 – 30 minutos</b>	2,83
<b>ZnO</b>	3,14
<b>ZnS</b>	3,30

Os espectros de reflectância difusa do conjunto de amostras ZnSC150/630 (**Figura 40**), ou seja, para as amostras que foram tratadas termicamente na temperatura da taxa máxima de decomposição do ZnS ao ZnO, observa-se um comportamento semelhante ao visto anteriormente para o conjunto ZnSC150/530 (**Figura 39**); porém a borda de absorção dos espectros são menos inclinadas, sugerindo que há menos defeitos nas estruturas cristalinas destas amostras. O deslocamento para menores valores de energia da borda de absorção são justificados pelo mesmo argumento utilizado para o conjunto ZnSC150/530.

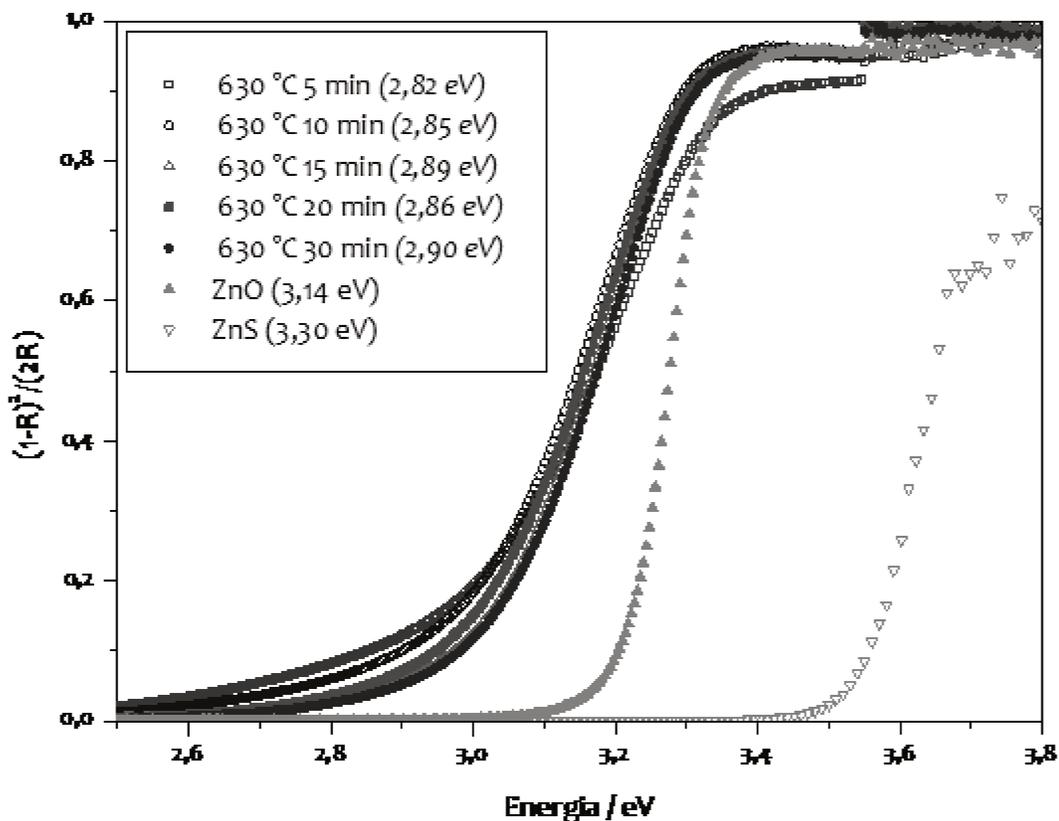


Figura 40: Gráfico da função de Kubelka-Munk da amostra ZnSC150/630 tratada termicamente por 5, 10, 15, 20 e 30 minutos. Os valores de energia da banda proibida estão indicados entre parênteses e foram determinados através do método de Tauc.

Os valores de energia da banda proibida determinados pelo método de Tauc (4.2.3) para o conjunto de amostras ZnSC150/630 (**Tabela XIV**) também são semelhantes entre si, assim como observado para o conjunto de amostras ZnSC150/530 (**Tabela XIII**). No entanto, para o conjunto ZnSC150/630 os valores são levemente superiores, chegando à 2,90 eV (428 nm).

Tabela XIV: Energias da banda proibida das amostras ZnSC150/630 tratadas termicamente por 5, 10, 15, 20 e 30 minutos e das amostras ZnO e ZnS.

Amostra	Energia da banda proibida (eV)
ZnSC150/630 – 5 minutos	2,82
ZnSC150/630 – 10 minutos	2,85
ZnSC150/630 – 15 minutos	2,89
ZnSC150/630 – 20 minutos	2,86
ZnSC150/630 – 30 minutos	2,90
ZnO	3,14
ZnS	3,30

Na **Figura 41** estão apresentados os espectros de reflectância difusa do conjunto de amostras ZnSC180/630. Para as amostras que foram tratadas termicamente por 5, 10, 15 e 20 minutos, observa-se que o limite de absorção da curva (altas energias) coincide com a do sulfeto de zinco sem tratamento térmico (~3,6 eV – 345 nm), indicando que a presença da fase cúbica do sulfeto de zinco está presente em proporção relevante na amostra, como também foi evidenciado por difratometria de raios X (**Figura 29**).

Para todas as amostras tratadas termicamente (ZnSC180/630 – 5,10,15,20 e 30 minutos) observa-se que a curva também se assimila à do óxido de zinco, indicando a presença da fase hexagonal do ZnO. Pode-se inferir que os espectros das amostras ZnSC180/630 (5, 10, 15, 20 e 30 minutos) apresentam dois limites da borda de absorção, coincidentes com os do ZnS e do ZnO, concluindo-se que há uma mistura das fases dos dois semicondutores na amostra, contudo só foi possível determinar a energia da banda proibida para as amostras tratadas termicamente até 15 minutos (**Tabela XV**)

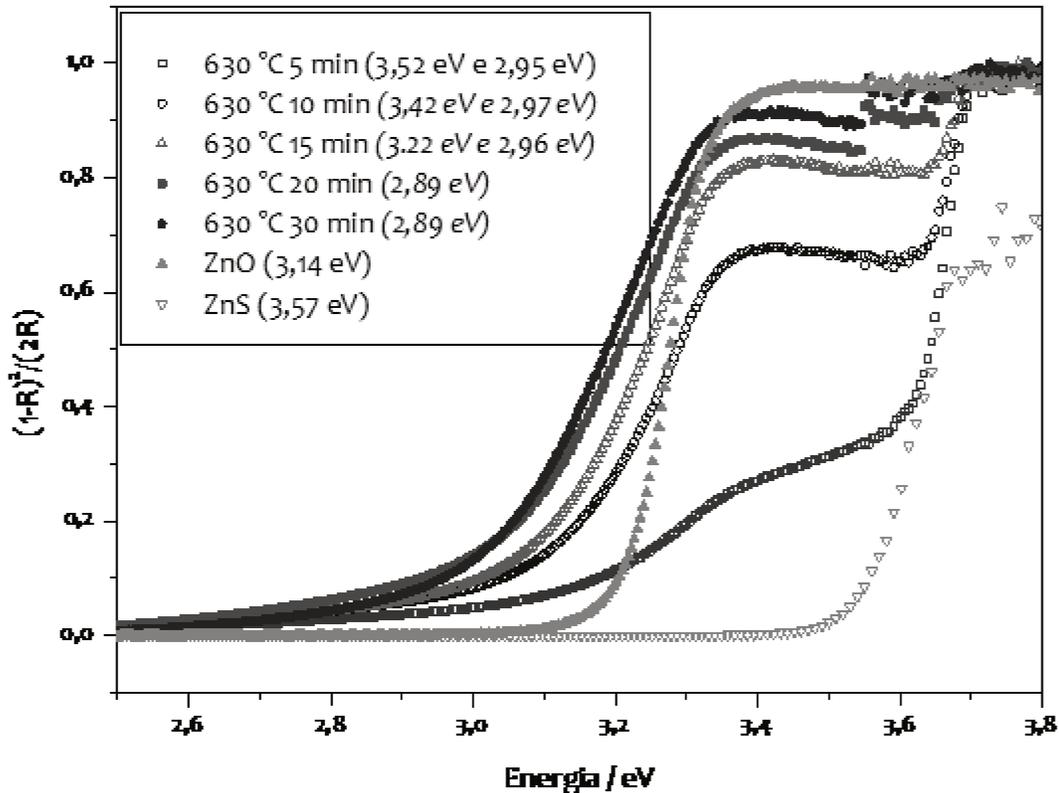


Figura 41: Gráfico da função de Kubelka-Munk da amostra ZnSC180/630 tratada termicamente por 5, 10, 15, 20 e 30 minutos. Os valores de energia da banda proibida estão indicados entre parênteses e foram determinados através do método de Tauc.

Para este conjunto de amostras (ZnSC180/630 – 5, 10, 15, 20 e 30 minutos), os valores calculados de energia da banda proibida (indicados entre parênteses na legenda interna da **Figura 41** e na **Tabela XV**) são maiores dos que os determinados para os conjuntos de amostras obtidos pelo tratamento térmico da amostra ZnSC150 (**Tabelas XIII e XIV**), porém ainda são inferiores às energias da banda proibida do ZnO e do ZnSC180 sem tratamento térmico.

Tabela XV: Energias da banda proibida das amostras ZnSC180/630 tratadas termicamente por 5, 10, 15, 20 e 30 minutos e das amostras ZnO e ZnS.

<b>Amostra</b>	<b>Energia da banda proibida (eV)</b>
<b>ZnSC180/630 – 5 minutos</b>	3,52 e 2,95
<b>ZnSC180/630 – 10 minutos</b>	3,42 e 2,97
<b>ZnSC180/630 – 15 minutos</b>	3,22 e 2,96
<b>ZnSC180/630 – 20 minutos</b>	2,89
<b>ZnSC180/630 – 30 minutos</b>	2,89
<b>ZnO</b>	3,14
<b>ZnS</b>	3,57

Ainda para a amostra ZnSC180, os tratamentos térmicos à 675 °C (**Figura 42**) resultam em amostras em que é possível observar a borda de absorção do ZnS (~3,6 eV – 345 nm) e a do ZnO, porém só foi possível calcular a energia da banda proibida da fase ZnS para a amostra tratada termicamente por 5 minutos (**Tabela XVI**).

Tabela XVI: Energias da banda proibida das amostras ZnSC180/630 tratadas termicamente por 5, 10, 15, 20 e 30 minutos e para as das amostras ZnO e ZnS.

<b>Amostra</b>	<b>Energia da banda proibida (eV)</b>
<b>ZnSC180/675 – 5 minutos</b>	3,34 e 2,99
<b>ZnSC180/675 – 10 minutos</b>	2,83
<b>ZnSC180/675 – 15 minutos</b>	2,91
<b>ZnSC180/675 – 20 minutos</b>	2,90
<b>ZnSC180/675 – 30 minutos</b>	2,97
<b>ZnO</b>	3,14
<b>ZnS</b>	3,57

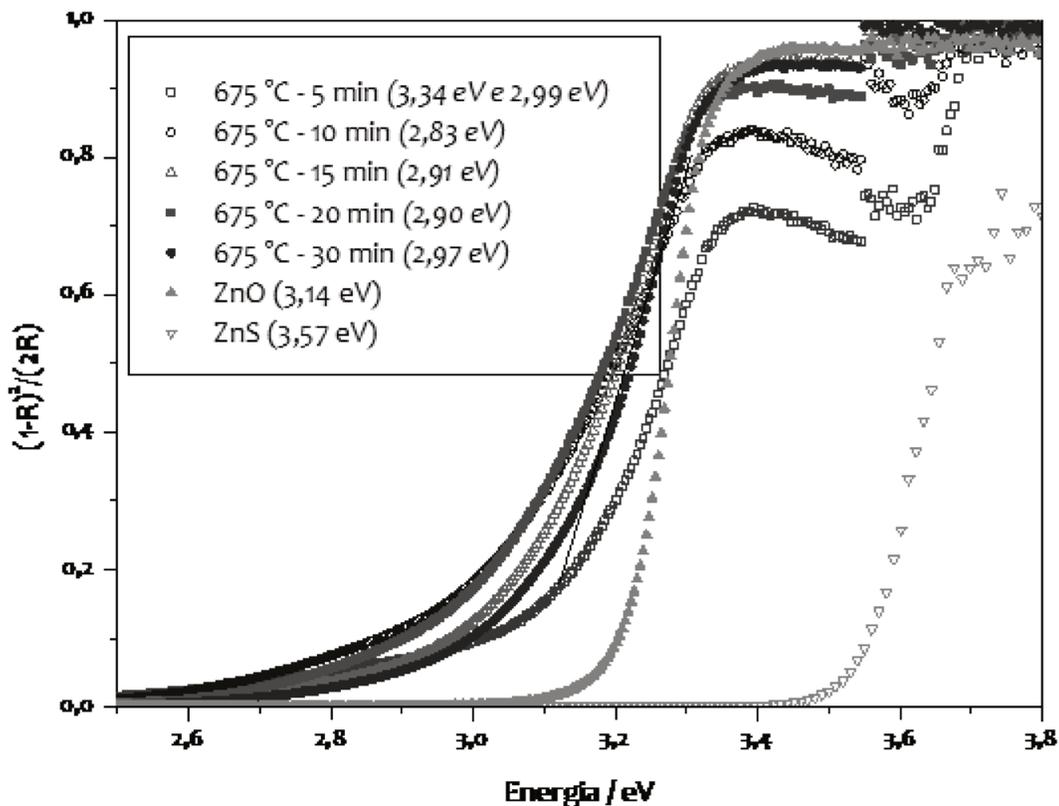


Figura 42: Gráfico da função de Kubelka-Munk da amostra ZnSC180/675 tratada termicamente por 5, 10, 15, 20 e 30 minutos. Os valores de energia da banda proibida estão indicados entre parênteses e foram determinados através do método de Tauc.

#### 4.2.3.2.1 Determinação da Porcentagem de Enxofre

Conforme mencionado no **item 4.2.3.1**, calculou-se a porcentagem de enxofre para o mesmo conjunto de amostras submetidas aos estudos aprimorados por difratometria de raios X. No que se refere ao conjunto ZnSC180/675 a curva que possui menor valor de energia da banda proibida é a tratada termicamente por 10 minutos, sendo que os valores de energia da banda proibida das amostras tratadas termicamente por 15 e 20 minutos são muito semelhantes, como pode ser visto na **Figura 42**.

Utilizou-se o método de Tauc para determinar os valores de energia da banda proibida das amostras de ZnSC180/675 tratadas termicamente por 10, 15 e 20 minutos a 675 °C. Estes valores foram aplicados na equação de Vegard e os resultados obtidos representam a porcentagem em mol de enxofre no ZnO:S (**Tabela XVII**).

Observa-se que a maior porcentagem de enxofre é determinada para a amostra tratada termicamente por 10 minutos, enquanto que as amostras tratadas por 15 e 20 minutos possuem valores semelhantes entre si. Na caracterização por difratometria de raios X (**Figura 30**), a fase cúbica do ZnS é detectada na amostra ZnSC180/675 tratada termicamente por 10 minutos. Porém esse resultado não influencia no cálculo de Vegard, visto que a fase segregada possui um limite da borda de absorção bem definido e diferente do utilizado para a determinação da energia da banda proibida do ZnO:S, como pode ser observado na **Figura 42**.

**Tabela XVII: Porcentagem em mol de enxofre, nas amostras de óxido de zinco contendo enxofre, calcula pelo método de Vegard.**

<b>Amostra</b>	<b>% S (em mol)</b>
<b>ZnSC180 675 °C 10 min</b>	14,6
<b>ZnSC180 675 °C 15 min</b>	12,2
<b>ZnSC180 675 °C 20 min</b>	12,5

#### 4.2.3.3 *Estudo por reflectância difusa das amostras obtidas a partir do tratamento térmico do sulfeto de zinco sintetizado em meio solvotérmico (ZnSH180)*

O espectro de reflectância difusa da amostra ZnSH180, ou seja, sem tratamento térmico (**Figuras 43 e 44**), possui coeficiente angular da borda de absorção maior do que os das amostras ZnSC150 (**Figuras 39 e 40**) e ZnSC180 (**Figuras 41 e 42**), também sem tratamento térmico, de modo que não é possível concluir se há presença das fases de sulfeto e de óxido de zinco nas amostras tratadas termicamente. No entanto, os valores de energia da banda proibida são maiores do que para os conjuntos advindos da síntese hidrotérmica, ZnSC150 e ZnSC180, (**Tabelas XII à XVI**). Os valores das energias da banda proibida são menores para as amostras tratadas termicamente do que para a que possui ZnS sem tratamento térmico e ZnO obtido a partir de hidroxicarbonato de zinco (**Tabela XVIII**).

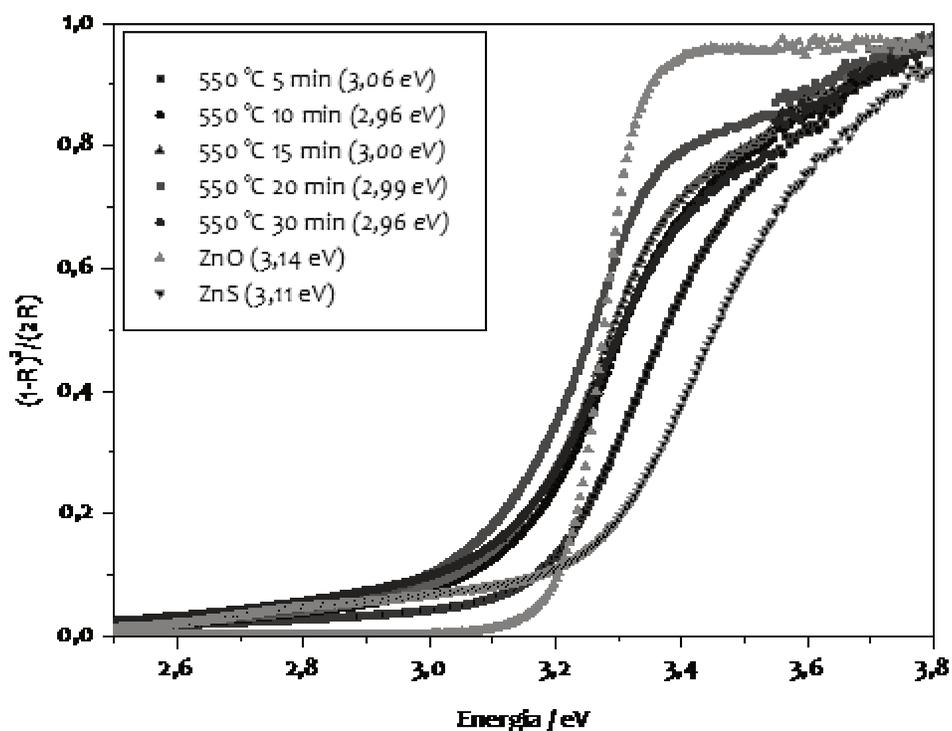


Figura 43: Gráfico da função de Kubelka-Munk da amostra ZnSH180/550 tratada termicamente por 5, 10, 15, 20 e 30 minutos. Os valores de energia da banda proibida estão indicados entre parênteses e foram determinados através do método de Tauc.

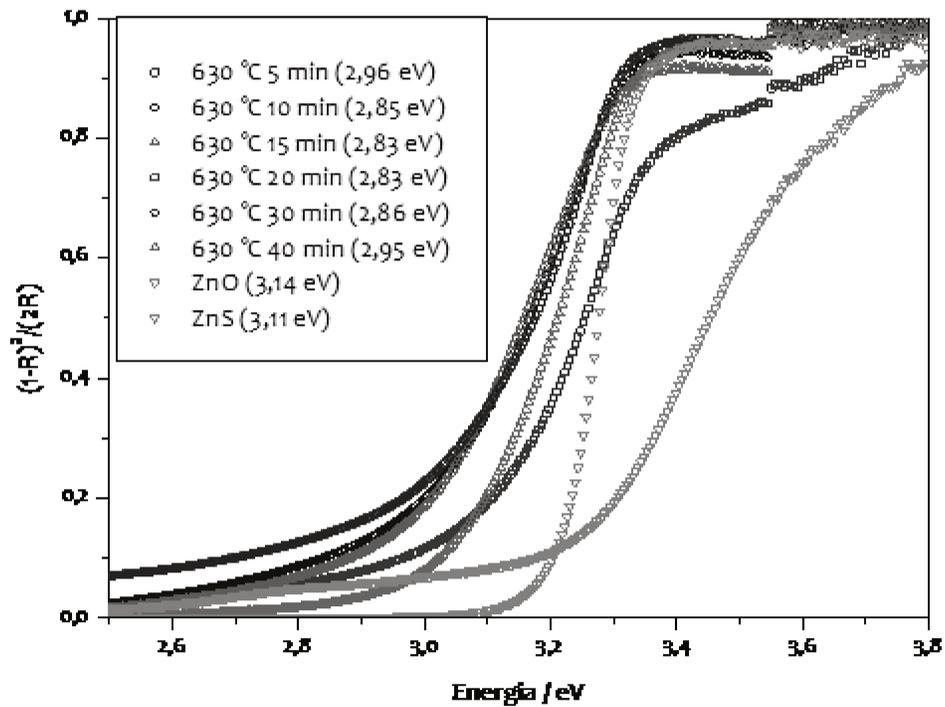


Figura 44: Gráfico da função de Kubelka-Munk da amostra ZnSH180/630 tratada termicamente por 5, 10, 15, 20, 30 e 40 minutos. Os valores de energia da banda proibida estão indicados entre parênteses e foram determinados através do método de Tauc.

Tabela XVIII: Energias da banda proibida das amostras ZnSH180/550 e ZnSH180/630 tratadas termicamente por 5, 10, 15, 20 e 30 minutos e das amostras ZnO e ZnS.

Amostra	Energia da banda proibida (eV)
ZnSH180/550 – 5 minutos	3,06
ZnSH180/550 – 10 minutos	2,96
ZnSH180/550 – 15 minutos	3,00
ZnSH180/550 – 20 minutos	2,99
ZnSH180/550 – 30 minutos	2,96
ZnSH180/630 – 5 minutos	2,96
ZnSH180/630 – 10 minutos	2,85
ZnSH180/630 – 15 minutos	2,83
ZnSH180/630 – 20 minutos	2,83
ZnSH180/630 – 30 minutos	2,86
ZnO	3,14
ZnS	3,11

#### 4.2.3.3.1 Determinação da porcentagem de enxofre

A partir das determinações das porcentagens de enxofre feitas pelo método de Vegard para o conjunto ZnSH180/630 (**Tabela XIX**), observa-se que a amostra com maior porcentagem de enxofre é a que foi tratada termicamente por 20 minutos. Esse valor é suficiente para promover alterações na estrutura cristalina do material e deslocar o limite da borda de absorção para menores valores de energia da banda proibida. Em comparação com a caracterização feita por difratometria de raios X (**Figura 35**), observa-se que a amostra tratada por 20 minutos apresenta tanto a fase de sulfeto quando a de óxido de zinco, no entanto, isso não influencia no resultado da determinação da porcentagem de enxofre, conforme discutido para a amostra ZnSC180/675 tratada termicamente por 10 minutos (**item 4.2.3.2.1**). O

subsequente aumento no tempo de tratamento térmico do conjunto de amostras ZnSH180/630 resulta na diminuição da porcentagem de enxofre, como pode ser visto na **Tabela XIX**.

**Tabela XIX: Porcentagem em mol de enxofre, nas amostras de óxido de zinco contendo enxofre, calcula pelo método de Vegard.**

<b>Amostra</b>	<b>% S (em mol)</b>
<b>ZnSH180 630 °C 20 min</b>	15,4
<b>ZnSH180 630 °C 30 min</b>	14,4
<b>ZnSH180 630 °C 40 min</b>	11,6

#### 4.2.4 Luminescência (PL e XEOL)

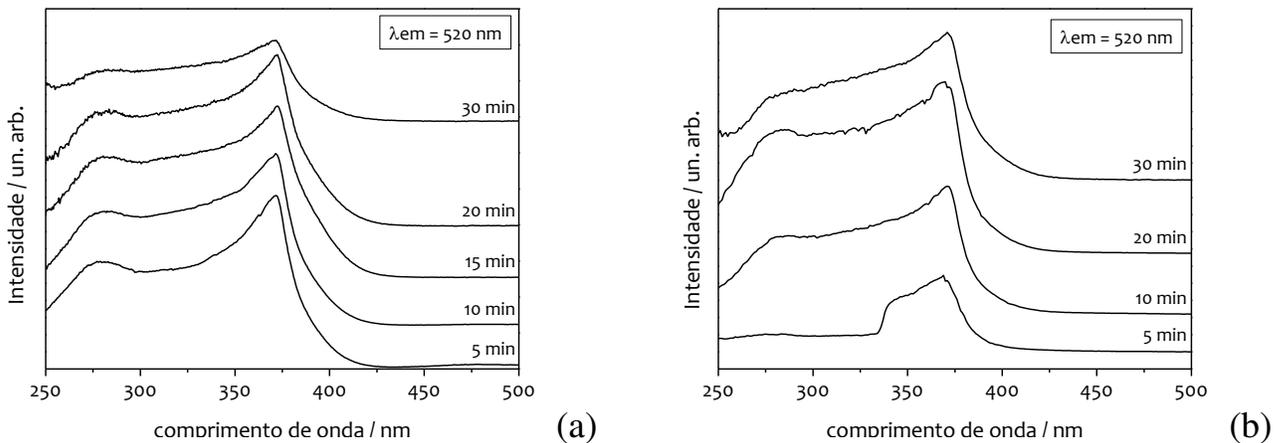
Conforme discutido na introdução (**item 1.2.1.2**), não se espera que compostos de zinco sejam luminescentes, visto que o íon zinco(II) possui todos os orbitais **d** ocupados ( $3d^{10}$ ), de modo que não ocorrem transições intraconfiguracionais d-d. Porém, tanto o sulfeto de zinco quanto o óxido de zinco são conhecidos por suas propriedades luminescentes, que decorrem da existência de defeitos eletrônicos na banda proibida destes semicondutores.

Para o estudo da fotoluminescência, foram obtidos os espectros de excitação ( $\lambda_{em}=520$  nm) e de emissão ( $\lambda_{em}=370$  nm) para os três conjuntos de amostras ZnSC150/630, ZnSC180/675 e ZnSH180/630, conforme será discutido na sequência.

##### *4.2.4.1 Estudo de fotoluminescência das amostras obtidas a partir do tratamento térmico do sulfeto de zinco sintetizado em meio hidrotérmico (ZnSC150/630 e ZnSC180/675)*

Nos espectros de emissão (**Figura 45.a**) do conjunto de amostras ZnSC150/630, observa-se uma banda com máximo em torno de 370 nm, que corresponde à transição entre a banda de valência e a banda de condução do semicondutor e uma banda em torno de 280 nm, que pode ser atribuída à transferência de carga. Assim como foi observado para o conjunto anterior (ZnSC150/630), nos espectros de excitação das amostras ZnSC180/675 tratadas termicamente, também observa-se a banda com máximo em torno de 370 nm (**Figura 45.b**). A amostra que foi submetida a 5 minutos de reação química não apresenta a banda centrada em torno de 280 nm, mas apresenta uma banda em torno de 320 nm que deve estar relacionada à presença de sulfeto de zinco.

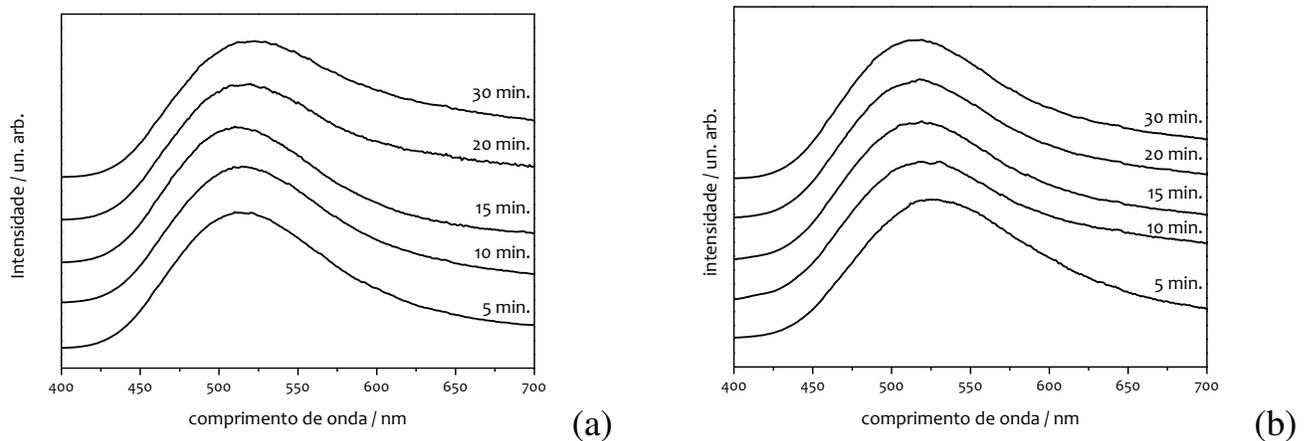
Observa-se tanto para o conjunto de amostras ZnSC150/530 (**Figura 45.a**), quanto para o conjunto de amostras ZnSC180/675 (**Figura 45.b**) que não há deslocamento nos máximos das bandas de excitação, o que sugere que não há influência dos defeitos eletrônicos na banda proibida originados pelos tratamentos térmicos no processo de emissão em 520 nm.



**Figura 45:** Espectros de excitação ( $\lambda_{em} = 520$  nm) (a) do conjunto de amostras ZnSC150/630 e (b) do conjunto de amostras ZnSC180/675 tratadas termicamente por 5, 10, 20 e 30 minutos.

Nos espectros de excitação do conjunto de amostras ZnSC150/630 (**Figura 46.a**), observa-se que o aumento no tempo de tratamento térmico desloca o máximo da banda de emissão de aproximadamente 510 nm (5 minutos) a 520 nm (30 minutos). Embora a literatura apresente uma vasta discussão sobre as atribuições das emissões no óxido de zinco, há pouco consenso sobre a atribuição da emissão na região do verde. Todavia, a emissão em torno de 510 nm pode ser atribuída ao decaimento do nível emissor criado pela presença de zinco intersticial ( $Zn_i^{\bullet}/Zn_i^{\cdot}$ ) para o nível receptor criado pela presença de vacâncias de oxigênio ( $V_O^{\bullet}/V_O^{\cdot}$ ), enquanto que a emissão centrada em 520 é atribuída ao decaimento do mesmo nível emissor para o nível receptor decorrente da presença de vacâncias de zinco ( $V_{Zn}^{\bullet}/$

$V_{Zn}^X$ ) no cristal. Já os espectros de emissão do conjunto de amostras ZnSC180/675 (**Figura 46.b**) apresenta comportamento contrário ao observado para o conjunto ZnSC150. Neste caso o máximo da banda de emissão se desloca de 525 nm (5 minutos) para 515 nm (30 minutos), ou seja, há um deslocamento para menores energias



**Figura 46:** Espectros de emissão ( $\lambda_{ex} = 370$  nm) do conjunto de amostras ZnSC150/630 e (b) do conjunto de amostras ZnSC180/675 tratadas termicamente por 5, 10, 15, 20 e 30 minutos.

*4.2.4.2 Estudo de fotoluminescência das amostras obtidas a partir do tratamento térmico do sulfeto de zinco sintetizado em meio solvotérmico (ZnSC180/630)*

Os espectros de excitação do conjunto de amostras ZnSH180/630 (**Figura 47**) possuem a banda com máximo em torno de 370 nm, assim como as amostras obtidas a partir do ZnS sintetizado em meio hidrotérmico (ZnSC150/630 e ZnSC180/675). Para a amostra tratada termicamente por 5 minutos não se observa nenhuma outra banda, porém a banda com máximo em torno de 280 nm aumenta de intensidade com o aumento do tempo de tratamento térmico.

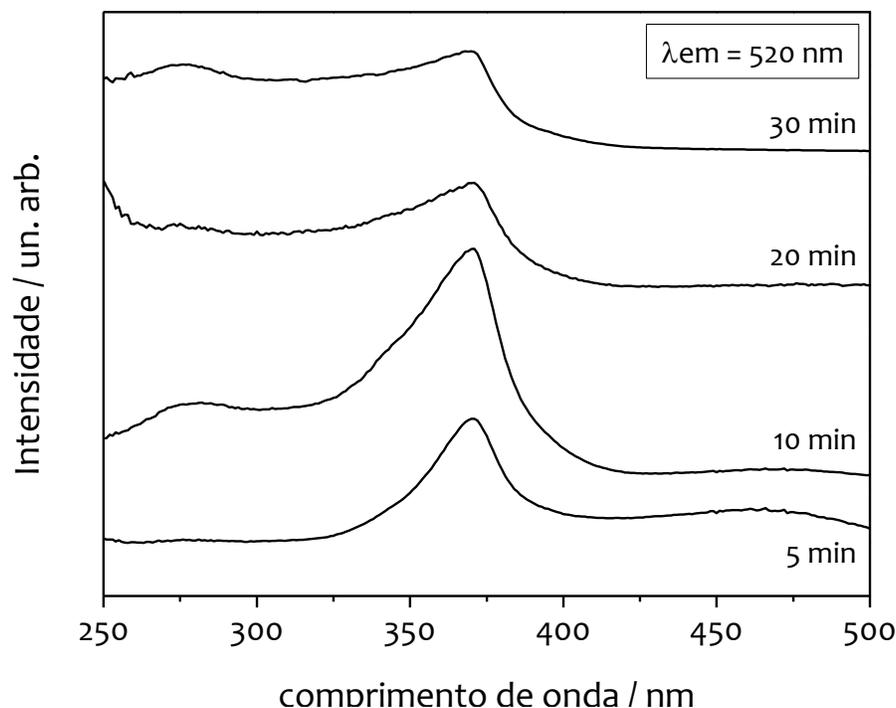
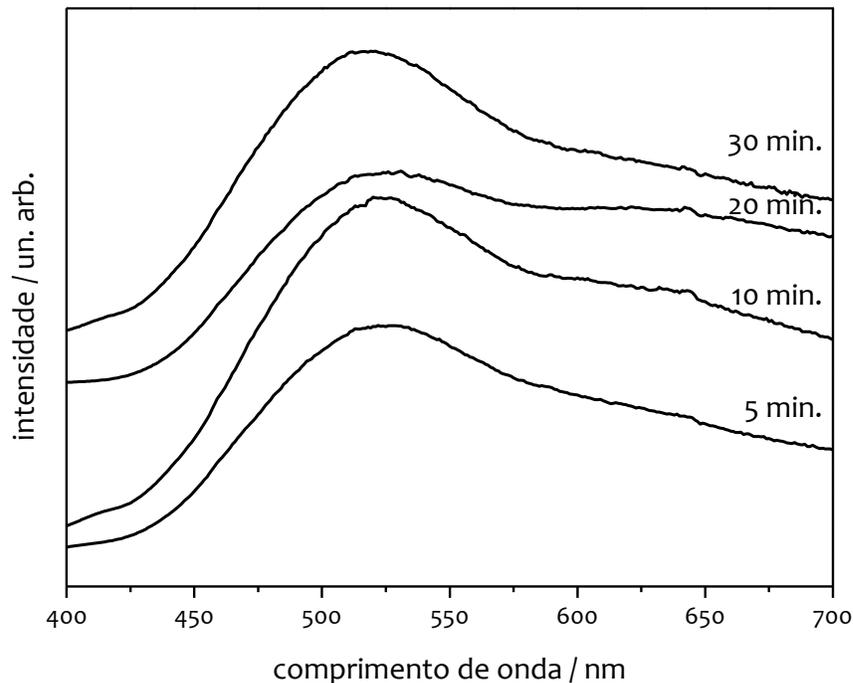


Figura 47: Espectros de excitação ( $\lambda_{em} = 520$  nm) do conjunto de amostras ZnSH180/630 tratadas termicamente por 5, 10, 20 e 30 minutos.

Assim como foi observado para os conjuntos de amostras advindos da síntese hidrotérmica (ZnSC150/630 e ZnSC180/675), também não se observou deslocamentos no máximo da banda de excitação (**Figura 47**) para o conjunto de amostras ZnSH180/630, indicando que o processo de emissão em 520 nm não está relacionado com a presença dos defeitos criados na estrutura cristalina.

Nos espectros de emissão do conjunto ZnSH180 (**Figura 48**), com excitação em 370 nm, observou-se que a amostra tratada termicamente por 5 minutos possui máximo em torno de 550 nm, mas com o aumento do tempo de tratamento térmico esse máximo se desloca até 520 nm, o que pode ser uma consequência de que o tratamento térmico por tempos maiores, em atmosfera dinâmica de ar, favoreça a formação de zinco intersticial ( $Zn_i^{\cdot}$ ). A banda de emissão surge das transições eletrônicas oriundas de níveis eletrônicos criados a partir de

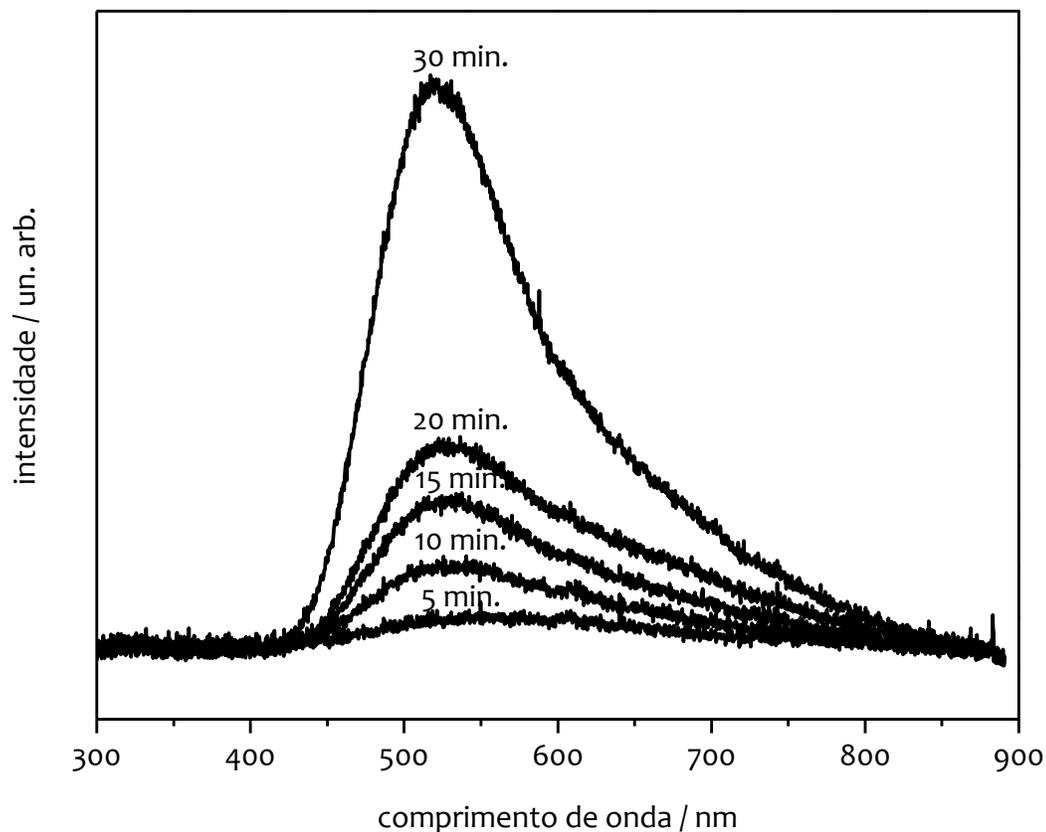
defeitos localizados entre a banda de condução e a banda de valência do ZnS e do ZnO. Para o óxido de zinco, a emissão na região do verde (520 nm) pode ser atribuída à transição eletrônica entre os níveis eletrônicos oriundos da presença de zinco intersticial ( $Zn_i^{\cdot}$ ) e de vacâncias de zinco ( $V_{Zn}''$ ).



**Figura 48:** Espectros de emissão ( $\lambda_{ex} = 370$  nm) do conjunto de amostras ZnSH180/630 tratadas termicamente por 5, 10, 15, 20 e 30 minutos.

#### *4.2.4.3 Estudo de espectroscopia de emissão por excitação com raios X (XEOL) das amostras obtidas a partir do tratamento térmico do sulfeto de zinco sintetizado em meio solvotérmico (ZnSC180/630)*

As amostras do conjunto ZnSH180/630 também foram caracterizadas por luminescência com excitação por raios X ( $K\alpha$  Cu,  $\sim 8$  keV), onde observa-se o máximo de emissão em torno de 520 nm (**Figura 49**), assim como foi determinado na fotoluminescência para as amostras submetidas aos maiores tempos de tratamento térmico.



**Figura 49:** Espectros de luminescência com excitação por raios X das amostras de ZnS tratadas termicamente por 5, 10, 15, 20 e 30 minutos.

Não se observa deslocamento do máximo de emissão em função do tratamento térmico. Tal fato indica que a excitação por raios X leva à formação de zinco intersticial ( $Zn_i$ ) e a emissão ocorre preferencialmente deste nível para o nível criado pela vacância de zinco ( $V_{Zn}$ ).

## 5 Considerações Finais

O desenvolvimento deste projeto permitiu a melhor compreensão sobre a influência da presença de enxofre no óxido de zinco, principalmente no que se refere às suas características estruturais e propriedades ópticas.

A obtenção prioritária da fase cúbica do sulfeto de zinco, na síntese hidrotérmica, e hexagonal na síntese solvotérmica (etanol) à baixa temperatura utilizando o precursor de fonte única bis(dietilditiocarbamato)zinco(II), tornou este método de síntese muito interessante para o projeto, visto que permitiu a comparação dos resultados partindo-se dos diferentes sistemas cristalinos do ZnS para se obter ZnO wurtzita.

### 5.1 Síntese Hidrotérmica

Na síntese hidrotérmica, a utilização de uma temperatura mais elevada (180 °C) resultou em uma amostra mais cristalina (ZnSC180) que requereu maior energia para sua decomposição térmica do que para a amostra sintetizada numa temperatura menor (ZnSC150). Já o estudo por análise termogravimétrica revelou que ambas as amostras (ZnSC150 e ZnSC180) se decompõem por um processo exotérmico. Na amostra ZnSC180, a termodecomposição é tão exotérmica que ocorre aumento na temperatura do forno acima da taxa de aquecimento programada..

O estudo por microscopia eletrônica de varredura das amostras ZnSC150e ZnSC180, permitiu constatar que partículas esferoidais com dimensões de dezenas de nanômetros se aglomeram, formando conjuntos de partículas que possuem dimensão na ordem de centenas de nanômetros. O tratamento térmico, na temperatura da taxa máxima de decomposição do ZnS ao ZnO, resulta na perda da

forma tanto das partículas quanto dos aglomerados, em decorrência da coalescência das partículas.

Nos difratogramas de raios X das amostras obtidas por síntese hidrotérmica (ZnSC150 e ZnSC180) foi possível detectar as fases cúbica e hexagonal do sulfeto de zinco, sendo que a fase hexagonal, cujo processo de formação deve estar relacionado com o *ripening* de Ostwald, é observada com intensidade baixa e é rapidamente consumida durante as reações de decomposição térmica do ZnS ao ZnO.

No que se refere à temperatura que antecede a taxa máxima de decomposição térmica do ZnS ao ZnO (ZnSC150/530 e ZnSC180/630), conclui-se que os tempos de tratamento térmico empregados neste trabalho não foram suficientes para que a decomposição do ZnS cúbico fosse completa, de modo que nos difratogramas das amostras tratadas termicamente por 30 minutos o sulfeto ainda foi detectado. Enquanto que nos difratogramas das amostras tratadas termicamente na temperatura da taxa máxima de decomposição (630 °C para a amostra ZnSC150 e 675 °C para a amostra ZnSC180), observa-se o rápido consumo da fase hexagonal e, posterior decomposição da fase cúbica do ZnS.

A amostra ZnSC180/675 tratada termicamente por 15 minutos possui deslocamento do pico de difração para menores ângulos, indicando que, para esta condição de síntese, há permanência de enxofre na estrutura do óxido de zinco. Nesta amostra tanto a fase do ZnO quanto a do ZnS são detectadas. O subsequente estudo pelo método de Williamson-Hall, para esta amostra em conjunto com as tratadas termicamente por 10 e 20 minutos, revela que não houve grande microdeformação da rede em nenhuma das amostras, sendo que todos os resultados foram semelhantes aos observados para o ZnO obtido pela termodecomposição do hidroxicarbonato de zinco. A determinação dos parâmetros de rede para este mesmo conjunto de amostras (ZnSC180/675 - 10, 15 e 20 minutos) também indica

a baixa influência do enxofre na estrutura do ZnO, havendo pouca variação dos parâmetros de rede em relação aos parâmetros de rede determinados para a amostra de ZnO obtida pela termodecomposição de hidroxicarbonato de zinco. Já o aumento no tamanho de cristalito foi proporcional ao aumento no tempo de tratamento térmico. Portanto, conclui-se que a temperatura na taxa máxima de decomposição do ZnS ao ZnO foi mais efetiva e resultou um leve deslocamento do pico de difração para menores ângulos na amostra ZnSC180/675.

O estudo de reflectância difusa das amostras obtidas por decomposição térmica do sulfeto de zinco obtido em meio hidrotérmico (ZnSC150 e ZnSC180), demonstraram que há diminuição da energia da banda proibida para todos os conjuntos estudados, sendo que o conjunto ZnSC150 apresenta os menores valores de energia, possivelmente em decorrência da menor cristalinidade destas amostras, ou seja, da maior concentração de defeitos no cristal que levam à formação de níveis eletrônicos na banda proibida do ZnO. A porcentagem de enxofre, das amostras ZnSC180/675 tratadas termicamente por 10, 15 e 20 minutos, ficou entre 10 e 15% em mol.

Nos resultados dos estudos de luminescência, os espectros de emissão, indicam que o aumento no tempo de tratamento térmico favoreceu a formação de zinco intersticial ( $Zn_i^{\bullet}$ ), o que resulta na emissão na região do verde centrada em torno de 520 nm, que pode ser atribuída à transição zinco intersticial – vacância de zinco ( $Zn_i^{\bullet}-V_{Zn}^{\bullet}$ ). No que se refere aos espectros de excitação, a permanência do máximo da banda em uma mesma região espectral, indica que nem todos os defeitos observados nos espectros de reflectância difusa levam à luminescência.

Portanto, conclui-se que a permanência de enxofre na estrutura cristalina do ZnO interfere nas propriedades ópticas do óxido de zinco.

## 5.2 Síntese Solvotérmica

A síntese do sulfeto de zinco utilizando etanol como solvente produziu apenas a fase hexagonal do ZnS, sendo que esta possui baixa cristalinidade. O processo de decomposição do ZnS ao ZnO, que é bastante exotérmico foi evidenciado pela análise termogravimétrica.

Os estudos por microscopia eletrônica de varredura revelaram partículas esféricas com dimensão de dezenas de nanômetros aglomeradas em conjuntos aproximadamente esféricos com dimensão de centenas de nanômetros. O aumento no tempo de tratamento térmico levou as partículas pequenas a perderem a forma esférica, porém o mesmo não aconteceu com a forma dos aglomerados.

Os difratogramas de raios X permitiram concluir que não foi possível decompor o ZnS ao ZnO na temperatura de 550 °C, temperatura essa que antecede a taxa máxima de decomposição. Observou-se também deslocamentos significativos dos picos (101), (002) e (100) do ZnO nas amostras ZnSH180/675 tratadas termicamente por 20 e 30 minutos, que possuem microdeformação na rede consideravelmente maior do que a amostra e ZnO advinda do hidroxicarbonato de zinco. Somado a isso, o parâmetro de rede na direção c, da amostra ZnSH180/675 tratada termicamente por 30 minutos é 0,4 % maior do que o parâmetro de rede do ZnO (HCZ900\_20). Estes resultados permitem concluir que, nas amostras tratadas termicamente por 20 e 30 minutos na temperatura da taxa máxima de decomposição do ZnS ao ZnO, o enxofre permanece na rede originando deformações na estrutura cristalina do ZnO.

O aumento no tempo de tratamento térmico resultou na diminuição da energia da banda proibida. E o cálculo da porcentagem de enxofre indicou que há entre 10 e 15% de enxofre em mol no ZnO:S nas amostras ZnSH180/675 tratada termicamente por 20, 30 ou 40 minutos.

O estudo por luminescência fornece resultados semelhantes aos determinados nas amostras ZnSC150/630 e ZnSC180/675, com o aumento no tempo de tratamento térmico leva à criação de zinco intersticial ( $Zn_i^{\cdot}$ ) e, conseqüentemente, favorece a emissão na região do verde, atribuída a à transição eletrônica zinco intersticial – vacância de zinco ( $Zn_i^{\cdot}-V_{Zn}$ ). Com base nestes resultados, conclui-se que a permanência de íons enxofre promove alterações nas propriedades ópticas do óxido de zinco.

Comparando os resultados obtidos para as amostras sintetizadas a partir do ZnS prioritariamente cúbico (síntese hidrotérmica) e do ZnS prioritariamente hexagonal (síntese solvotérmica), observa-se que as amostras advindas da síntese solvotérmica possuem maior aumento no parâmetro de rede  $c$  e na microdeformação da rede, indicando que há maior influência da presença de enxofre para este sistema.

No entanto, a condição de maior deslocamento dos picos de difração (ZnSH180/675 – 30 minutos) não coincide com o maior deslocamento no limite da borda de absorção (ZnSC150/630 - ), de modo que a condição ideal só pode ser determinada de acordo com a aplicação desejada.

No que se refere especificamente às alterações nas propriedades ópticas das amostras, a diminuição na energia da banda proibida nos três conjuntos de amostras (ZnSC150, ZnSC180 e ZnSH180) indicam que os defeitos decorrentes da presença de enxofre na estrutura cristalina do ZnO criam níveis na banda de valência do óxido de zinco, de modo que o valor de energia da banda proibida é menor do que o calculado para o ZnO puro.

Por fim, conclui-se que o método de síntese empregado representa uma rota simples e eficiente para a obtenção de ZnS hexagonal à baixa temperatura e

posteriormente ZnO contendo enxofre em proporção suficiente para promover alterações estruturais e ópticas no óxido de zinco.

## **6 Propostas de continuidade do trabalho**

Este projeto abre perspectivas para o desenvolvimento de futuros estudos, como:

- A continuidade dos tratamentos térmicos por tempos maiores para a temperatura que antecede o máximo da taxa de decomposição de ZnS à ZnO.
- Determinação da condutividade elétrica do material obtido, visando futuras aplicações.
- Estudos sobre a aplicação do material obtido nos atuais e potenciais empregos do ZnO e do ZnS, como, fotodegradação ou detectores, por exemplo.

## 7 Referências.

- <sup>1</sup> J. Piqueras, B. Sotillo, P. Ferna, **“Thermal growth and luminescence of wurtzite ZnS nanowires and nanoribbons”** *Journal of Crystal Growth*, vol. 348, 2012, pp. 85-90.
- <sup>2</sup> K. Wright R.A. Jackson, **“Computer simulation of the structure and defect properties of zinc sulfide”** *Journal of Materials Chemistry*, vol. 5, 1995, pp. 2037-2040.
- <sup>3</sup> X. Fang, T. Zhai, U.K. Gautam, L. Li, L. Wu, Y. Bando, D. Golberg, **“Progress in materials science ZnS nanostructures: From synthesis to applications,”** *Progress in Materials Science*, vol. 56, 2011, pp. 175-287.
- <sup>4</sup> Y. Zhao, Y. Zhang, H. Zhu, G.C. Hadjipanayis, J.Q. Xiao, **“Low-temperature synthesis of hexagonal (Wurtzite) ZnS nanocrystals,”** *Journal of the American Chemical Society*, vol. 126, 2004, pp. 6874-6875.
- <sup>5</sup> X. Wang, J. Shi, Z. Feng, . Li, **“Visible emission characteristics from different defects of ZnS nanocrystals,”** *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 13, 2011, pp. 4715-4723.
- <sup>6</sup> S. Ummartyotin, N. Bunnak, J. Juntaro, M. Sain, H. Manuspiya, **“Synthesis and luminescence properties of ZnS and metal (Mn, Cu) -doped-ZnS ceramic powder,”** *Solid State Sciences*, vol. 14, 2012, pp. 299-304.
- <sup>7</sup> Rao, C. N. R.; Thomas, P. J.; Kulkarni, G. U.; *Nanocrystals: synthesis, properties and applications. Ed. Springer, 38-42, 2007.*
- <sup>8</sup> P. Taylor, I. Baba, A. Faizah, A. Muthalib, Y.F. Abdul, I. Baba, A. Faizah, A. Muthalib, **“New dithiocarbamate compounds from organotin ( IV )”** *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, vol. 186, 2011, pp. 37-41.
- <sup>9</sup> D.C. Onwudiwe P.A. Ajibade, **“Synthesis, characterization and thermal studies of Zn(II), Cd(II) and Hg(II) complexes of N-methyl-N-phenyldithiocarbamate: The single crystal structure of [(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)(CH<sub>3</sub>)NCS<sub>2</sub>]<sub>4</sub>Hg<sub>2</sub>”** *International Journal of Molecular Sciences*, vol. 12, 2011, pp. 1964-1978.
- <sup>10</sup> A. Hulanicki, **“Complexation reactions of dithiocarbamates,”** *Talanta Review*, vol. 14, 1967, pp. 1371-1392.
- <sup>11</sup> Simonsen, S.H. Ho, J.W. **“The unit-cell dimensions and space group of zinc diethyldithiocarbamate”** *Acta Crystallographica*, vol. 6, 1953, pp. 430.
- <sup>12</sup> Motevalli, M., O’Brien, P., Walsh, J.R., Watson I. M, **“Synthesis, characterization and X-ray crystal structures of asymmetric bis(dialkyldithiocarbamates) of zinc: Potential precursors for ZnS deposition”**, *Polyhedron*, vol 15, 1996, pp. 2801.
- <sup>13</sup> P.A. Rodnyi I.V. Khodyuk, **“Optical and luminescence properties of zinc oxide”** *Condensed-Matter Spectroscopy*, vol. 111, 2011, pp. 776-785.
- <sup>14</sup> Silva, T. G. **Propriedades ópticas de novos materiais semicondutores.** Dissertação de Mestrado em Físico-Química – Instituto de Química da Unicamp, Universidade Estadual Paulista, 2010. p.223 2006..
- <sup>15</sup> Y.-Z. Huang, L.-M. Wu, S.-W. Du, L. Chen, **“Continuous band-gap reduction on ZnO submicrorods via covering with ZnS(1-x)Se(x) or ZnSe(1-x)Te(x) alloy in core/sheath morphology”** *Inorganic chemistry*, vol. 48, 2009, pp. 3901-3.
- <sup>16</sup> M. Al-Suleiman, A.C. Mofor, A. El-Shaer, A. Bakin, H. Wehmann, **“Photoluminescence properties : Catalyst-free ZnO nanorods and layers versus bulk ZnO”** *Physics*, vol. 231911, 2006, pp. 3-6.
- <sup>17</sup> M. Abdullah, I.W. Lenggoro, K. Okuyama, F.G. Shi, **“In situ synthesis of polymer nanocomposite electrolytes emitting a high luminescence with a tunable wavelength”** *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 107, 2003, pp. 1957-1961.

- 
- <sup>18</sup> H. Morloç and Ü. Özgür, *Zinc oxide*, Richmond: Wiley-VCH, 2009.
- <sup>19</sup> Flor, J. **Óxido de zinco modificado para utilização em protetores solares**. Tese de Doutorado em Química Inorgânica - Instituto de Química de Araraquara, Universidade Estadual Paulista – UNESP Araraquara, 2007.
- <sup>20</sup> S.J. Pearton, D.P. Norton, K. Ip, **“Recent progress in processing and properties of ZnO”** *Progress in Materials Science*, vol. 50, 2005, pp. 293-340.
- <sup>21</sup> Sigoli, F. A. **Evolução morfológica de hidróxido de zinco e de óxido de zinco**. Dissertação de Mestrado em Química Inorgânica – Instituto de Química de Araraquara, Universidade Estadual Paulista – UNESP, 1997.
- <sup>22</sup> Sigoli, F. A. **Compostos luminescentes em matrizes macroporosas de sílica obtidas por tratamento hidrotérmico a partir de vidro Pyrex®**. Tese de Doutorado em Química Inorgânica - Instituto de Química de Araraquara, Universidade Estadual Paulista - UNESP - Araraquara, 2001.
- <sup>23</sup> L. S. Mende, J.L.M. Driscoll, **“ZnO - nanostructures, defects , and devices”** *MaterialsToday*, vol. 10, 2007, pp. 40-48.
- <sup>24</sup> A.F. Kohan, G. Ceder, D. Morgan, C.G.V.D. Walle, **“First-principles study of native point defects in ZnO”** *Physical Review B*, vol. 61, 2000, pp. 19-27.
- <sup>25</sup> B. Guo, Z.R. Qiu, K.S. Wong, B. Guo, **“Intensity dependence and transient dynamics of donor–acceptor pair recombination in ZnO thin films grown on (001) silicon”** *Applied Physics Letters*, vol. 2290, 2012, pp. 3-6.
- <sup>26</sup> Ü. Özgür, Y.I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M.A. Reshchikov, S. Doğan, V. Avrutin, **“A comprehensive review of ZnO materials and devices”** *Journal of Applied Physics*, vol. 98, 2005, p. 041301.
- <sup>27</sup> F.K. Shan, G.X. Liu, W.J. Lee, I.S. Kim, **“Aging effect and origin of deep-level emission in ZnO thin film deposited by pulsed laser deposition”** *Applied Physics Letters*, vol. 221910, 2005, pp. 86-87.
- <sup>28</sup> F. Leiter, H. Alves, D. Pfisterer, N.G. Romanov, D.M. Hofmann, **“Oxygen vacancies in ZnO”** *Physica B*, vol. 342, 2003, pp. 201-204.
- <sup>29</sup> T. Trindade, P.O. Brien, N.L. Pickett, **“Nanocrystalline semiconductors: Synthesis, properties and perspectives”** *Chemical Materials*, vol. 13, 2001, pp. 3843-3858.
- <sup>30</sup> G.Z. Bosshard, M.D. Souza, S.A.M. Lima, I.O. Mazali, F.A. Sigoli, **“Optical properties of polydisperse submicrometer aggregates of sulfur-containing zinc oxide consisting of spherical nanocrystallites”** *New Journal of Chemistry*, vol. 35, 2011, pp. 902-908.
- <sup>31</sup> R. Yousefi B. Kamaluddin, **“Effect of S- and Sn-doping to the optical properties of ZnO nanobelts”** *Applied Surface Science*, vol. 255, Sep. 2009, pp. 9376-9380.
- <sup>32</sup> T. Sambrook, C.F. Smura, S.J. Clarke, O. Ox, P.S. Halasyamani, **“Structure and physical properties of the polar oxysulfide CaZnOS”** *Inorganic chemistry*, vol. 46, 2007, pp. 2571-2574.
- <sup>33</sup> S. Broadley, Z.A. Gál, F. Corà, C.F. Smura, S.J. Clarke, **“Vertex-linked ZnO<sub>2</sub>S<sub>2</sub> tetrahedra in the oxysulfide BaZnOS: a new coordination environment for zinc in a condensed solid.”** *Inorganic chemistry*, vol. 44, 2005, pp. 9092-9096.
- <sup>34</sup> M.A Thomas, J.B. Cui, **“Electrochemical growth and characterization of Ag-doped ZnO nanostructures”** *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures*, vol. 27, 2009, p. 1673.
- <sup>35</sup> R. Bhargava, P.K. Sharma, S. Kumar, A.C. Pandey, N. Kumar, **“Consequence of doping mediated strain and the activation energy on the structural and optical properties of ZnO:Cr nanoparticles”** *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 183, 2010, pp. 1400-1408.
- <sup>36</sup> Y. Li, Y. Ding, Z. Wang, **“A novel chemical route to ZnTe semiconductor nanorods”** *Advanced Materials*, vol. 11, 1999, pp. 847-850.

- 
- <sup>37</sup> H. Hu, W. Zhang, **“Synthesis and properties of transition metals and rare-earth metals doped ZnS nanoparticles”** *Optical Materials*, vol. 28, 2006, pp. 536-550.
- <sup>38</sup> Y. Yang, W. Zhang, **“Preparation and photoluminescence of zinc sulfide nanowires”** *Materials Letters*, vol. 58, 2010, pp. 3836 - 3838.
- <sup>39</sup> C. Persson, C. Platzer-Björkman, J. Malmström, T. Törndahl, M. Edoff, **“Strong valence-band offset bowing of ZnO<sub>1-x</sub>S<sub>x</sub> enhances p-type nitrogen doping of ZnO-like alloys”** *Physical Review Letters*, vol. 97, Oct. 2006, pp. 1-4.
- <sup>40</sup> Y. Zhang, G. Wang, X. Hu, Q. Shi, T. Qiao, Y. Yang, **“Phase-controlled synthesis of ZnS nanocrystallites by mild solvothermal decomposition of an air-stable single-source molecular precursor”** *Journal of Crystal Growth*, vol. 284, Nov. 2005, pp. 554-560.
- <sup>41</sup> H.S. Rathore, G. Varshney, S.C. Mojumdar, M.T. Saleh, **“Synthesis, characterization and fungicidal activity of zinc diethyldithiocarbamate and phosphate”** *Journal Of Thermal Analysis and Calorimetry*, vol. 90, 2007, pp. 681-686.
- <sup>42</sup> F. Huang, H. Zhang, J.F. Banfield, **“Two-stage crystal-growth kinetics observed during hydrothermal coarsening of nanocrystalline ZnS”** *Nano Letters*, vol. 3, 2003, pp. 373-378.
- <sup>43</sup> A.K. Zak, W.H.A. Majid, M.E. Abrishami, R. Yousefi, **“X-ray analysis of ZnO nanoparticles by WilliamsoneHall and size-strain plot methods”** *Solid State Sciences*, vol. 13, 2011, pp. 251-256.
- <sup>44</sup> H. Search, C. Journals, A. Contact, M. Iopscience, **“X-ray line broadening in metals”** *Proceedings of the Physical Society. Section A*, vol. 62, 1949, pp. 7-10.
- <sup>45</sup> M.G. Lagorio, **“Why do marbles become paler on grinding? Reflectance, spectroscopy, color, and particle size”** *Journal of Chemical Education*, vol. 81, 2004, pp. 1607-1611.
- <sup>46</sup> Cebim, M. A., **Parametros espectroscopicos teóricos e experimentais do cintilador Gd<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S:Ce<sup>3+</sup>,Pr<sup>3+</sup>** - Tese de Doutorado em Química Inorgânica - Instituto de Química de Araraquara. Universidade Estadual Paulista - UNESP, 2008
- <sup>47</sup> D.L. Wood J. Tauc, **“Weak absorption tails in amorphous semiconductors”** *Physical Review B*, vol. 5, 1972, pp. 3144-3151.
- <sup>48</sup> M. Fox, *Optical properties of solids*, New York: Oxford University Press, 2001.
- <sup>49</sup> B.K. Meyer, B. Farangis, Y. He, D. Hasselkamp, **“Structural properties and bandgap bowing of ZnO<sub>1-x</sub>S<sub>x</sub> thin films deposited by reactive sputtering”** *Applied Physics Letters*, vol. 85, 2004, pp. 4929-4931.