PONTOS QUÂNTICOS DE ZnS DOPADOS COM Cu^{2+} E Mn^{2+}: SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO

Autores: Rodrigo Brandão Soares, Vinícius Silva de Lima, Renan Silva Garcia.

SENAI Elias Miguel Haddad, Rua Antônio Fogaça de Almeida, 355, Jardim America - 12322-030 - Jacareí-SP, rodriguinho-brandao@hotmail.com, slima.vinicius04@gmail.com, silvagarciarenan@gmail.com.

Resumo

Este artigo aborda a síntese de pontos quânticos, nanocristais semicondutores com propriedades ópticas ajustáveis. O material de estudo foi o sulfeto de zinco (ZnS), tanto na forma pura quanto dopado com manganês (ZnS:Mn) e cobre (ZnS:Cu), visando alternativas ambientalmente amigáveis e evitando o uso de metais pesados. A síntese foi realizada por uma abordagem *bottom-up*, utilizando uma rota de síntese química úmida, com o ácido etilenodiamino tetra-acético (EDTA) como estabilizante. A caracterização dos nanocristais incluiu testes visuais como excitação sob luz UV e análises por microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (MEV-FEG), que evidenciaram partículas com tamanho médio aproximado de 102 nm. Conclui-se que o processo apresenta potencial promissor, sendo passível de melhorias por ajustes em parâmetros de síntese e uso de ligantes alternativos, visando maior controle dimensional e intensificação da luminescência.

Palavras-chave: Pontos quânticos; Nanocristais; Nanopartículas; Semicondutores; Sulfeto de zinco.

Área do Conhecimento: Ciências Exatas e da Terra - Química

Introdução

Os pontos quânticos (PQs) são nanocristais semicondutores com dimensões entre 2 e 10 nm, cujas propriedades ópticas e eletrônicas são muito distintas das dos materiais macroscópicos, tornando-se materiais promissores para diversas aplicações tecnológicas. A origem desse comportamento único dos PQs se encontra nas propriedades do confinamento quântico, fenômeno que surge quando o tamanho do cristal se torna comparável ou menor que o raio de Bohr do éxciton (par elétron-buraco) do material (Santos *et al*. 2020).

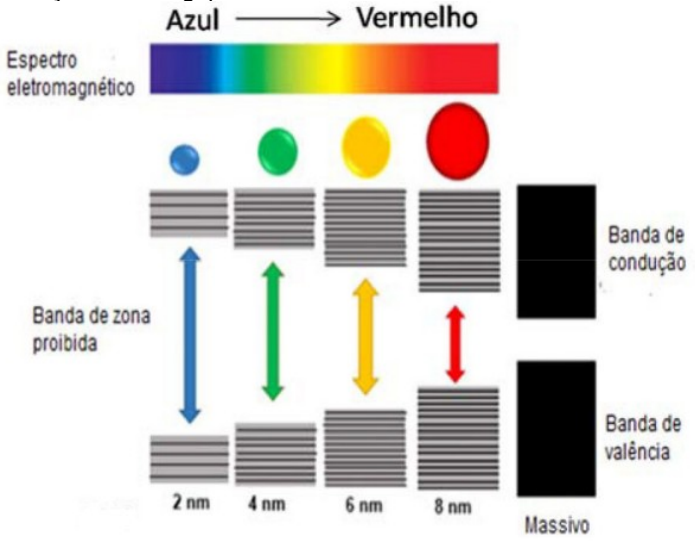
Para compreender o comportamento desses materiais, é necessário analisar sua estrutura eletrônica: Quando múltiplos átomos se combinam para formar um material, os elétrons experimentam a atração não apenas do núcleo do seu átomo de origem, mas também dos núcleos vizinhos. Como consequência, seus níveis discretos de energia se modificam, originando bandas de energia, onde a banda de energia mais alta ocupada por elétrons é denominada banda de valência, enquanto a banda de energia imediatamente superior, desocupada, é chamada de banda de condução (Veritasium, 2024).

Nos materiais semicondutores, a separação entre essas bandas (*bandgap*) é relativamente pequena, permitindo que elétrons saltem para a banda de condução e deixem para trás uma lacuna (buraco) na banda de valência. Essa lacuna pode ser tratada como uma quase-partícula com carga efetivamente positiva. Em certos casos, o elétron na banda de condução e a lacuna na banda de valência interagem por meio da força coulombiana (Galsin, 2019). Esse par ligado eletrostaticamente é denominado éxciton (Oliveira, 2005).

Esse sistema é análogo a um "átomo artificial", no qual o elétron orbita o buraco de maneira semelhante ao que ocorre no átomo de hidrogênio, embora em uma escala muito maior, tipicamente na faixa nanométrica. A distância média entre o elétron e o buraco nesse par é definida pelo raio de Bohr do éxciton, grandeza característica de cada semicondutor, como ~2,5 nm para o ZnS e ~5,6 nm para o CdSe (Empedocles, Bawendi, 1999; Motlan *et al*., 2007)

Quando as dimensões do nanocristal tornam-se comparáveis ou inferiores a esse raio, o movimento do éxciton é restringido, dando origem ao efeito de confinamento quântico. Esse efeito restringe os níveis de energia dos elétrons a valores discretos, aumentando a energia do *bandgap* à medida que o cristal encolhe (Santos *et al.* 2020). Quanto menor o tamanho do cristal, a absorção e emissão luminosa tende a frequências mais energéticas (região do azul-violeta, exemplificado na Figura 1), devido a intensificação do confinamento quântico e o aumento do *bandgap*.

Figura 1 - Variação do *bandgap* e luminescência de acordo com o tamanho dos cristais



Fonte: Vitoreti *et al., 2017*

Nos últimos anos, avanços significativos na síntese e caracterização desses nanomateriais impulsionaram seu uso em dispositivos optoeletrônicos, bioimagem, sensores e células solares, graças à sua alta eficiência de emissão luminosa, estabilidade e capacidade de ajuste do *bandgap* em função do tamanho das nanopartículas. Entretanto, muitos PQs disponíveis comercialmente hoje em dia possuem metais pesados em sua composição, com o principal deles sendo o seleneto de cádmio (CdSe), o que os tornam prejudiciais ao meio ambiente e oferecem riscos toxicológicos. Nesse cenário, a busca por alternativas ambientalmente mais seguras tem ganhado destaque.

O grupo de Li, Shih e Shih (2007) aborda a síntese de PQs livres de metais pesados à base de sulfeto de zinco (ZnS), devido à sua baixa toxicidade e potencial para bioimagem em organismos vivos. Segundo Vitoreti *et al*. (2017), o ZnS possui um dos maiores valores de *bandgap* entre os semicondutores tradicionalmente utilizados na síntese de pontos quânticos, de aproximadamente 3,61 eV. Essa ampla largura de *bandgap* fornece ao ZnS a capacidade de emitir fótons de maior energia, situados na região do azul-violeta do espectro visível. Além disso, essa característica o torna especialmente interessante como material hospedeiro para dopagem com íons metálicos, como Mn^{2+} e Cu^{2+}, permitindo o ajuste da luminescência para diferentes faixas de cor. Dessa forma, o ZnS se destaca como um semicondutor promissor não apenas pela sua baixa toxicidade, mas também pela versatilidade em aplicações em dispositivos optoeletrônicos, sensores e até aplicações biomédicas.

O objetivo deste trabalho é realizar a síntese por rota química úmida de PQs de ZnS livres de metais pesados e ambientalmente amigáveis. O estudo justifica-se devido à crescente demanda por tecnologias mais eficientes e sustentáveis no campo dos nanomateriais semicondutores

Metodologia

Dada a necessidade de um controle rigoroso sobre o tamanho das partículas, neste trabalho adotou-se uma metodologia *bottom-up*, especificamente uma rota química úmida conduzida à temperatura ambiente, baseada na literatura de Viswanath *et al*. (2017).

Todos os reagentes químicos empregados nos experimentos eram de grau analítico. O acetato de zinco di-hidratado ($Zn(CH_3COO)_2{\cdot}2H_2O$) foi utilizado como fonte de íons Zn^{2+} será o nosso precursor metálico. O acetato de manganês tetra-hidratado ($Mn(CH_3COO)_2{\cdot}4H_2O$) e acetato de cobre mono-hidratado ($Cu(CH_3COO)_2{\cdot}H_2O$) foram aplicados como dopantes, para incorporação de Mn^{2+} e Cu^{2+} na estrutura cristalina. Sulfeto de sódio nona-hidratado ($Na_2S{\cdot}9H_2O$) como fonte de S^{2-}. O EDTA ($C_{10}H_{16}N_2O_8$) usado como agente quelante para controle da cinética de nucleação via complexação de íons metálicos. Metanol (CH_3OH), utilizado para induzir a precipitação dos nanocristais por redução da polaridade do meio, também utilizado para armazenagem.

A preparação da solução precursora iniciou-se com a adição sequencial de 20 mL de uma solução 1M de acetato de zinco e 10 mL de uma solução 0,1M de acetato de manganês em um frasco Erlenmeyer, sob agitação constante por aproximadamente 10 minutos. Em seguida, foram adicionados 1 g de EDTA como agente complexante e 20 mL de uma solução 1M de sulfeto de sódio (Na_2S), gota a gota, mantendo-se a agitação a 600 rpm por mais 10 minutos. Após essa etapa, 40 mL de metanol foram incorporados à mistura durante a agitação, e a reação foi mantida por 24 horas à temperatura ambiente para permitir a nucleação e o crescimento dos nanocristais.

O precipitado formado foi separado por centrifugação (5000 rpm por 10 minutos), seguido de lavagens sucessivas com água destilada e metanol para remover impurezas, incluindo resíduos de EDTA e reagentes não reagidos.

A dopagem com cobre foi realizada utilizando acetato de cobre mono-hidratado (0,01M), seguindo um procedimento análogo ao descrito para as amostras dopadas com manganês. O mesmo protocolo foi adotado para a síntese do ZnS puro, omitindo-se os dopantes.

Para a avaliação da morfologia e da dispersão dos nanocristais sintetizados, foram realizadas análises por Microscopia Eletrônica de Varredura com Fonte de Emissão de Campo (MEV-FEG, TESCAN MIRA3), operando com tensão de aceleração de 5,0 kV, nas instalações do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE) (Figura 2). As amostras foram preparadas por gotejamento da suspensão em fita de carbono condutora com posterior secagem à temperatura ambiente. As micrografias foram obtidas com ampliações de até 40.000x, sem a realização prévia de deposição de recobrimento metálico condutor.

Figura 2 - Microscópio eletrônico de varredura com emissão de campo (MEV-FEG) (LAS-INPE)



Fonte: autoria própria

A resposta luminescente dos nanocristais sintetizados foi avaliada qualitativamente sob excitação por radiação ultravioleta. Para o ensaio, uma gota da suspensão concentrada de cada amostra (ZnS puro, ZnS:Mn e ZnS:Cu) foi transferida para um frasco de vidro (vial) e diluída em metanol até o volume final de 2,0 mL, seguido de homogeneização manual. As dispersões coloidais foram posicionadas em uma câmara escura sob lâmpada UV.

Para evitar interferências na observação, todas as fontes de luz do ambiente foram desligadas, e a análise visual foi conduzida registrando-se a emissão fotoluminescente visível de cada sistema.

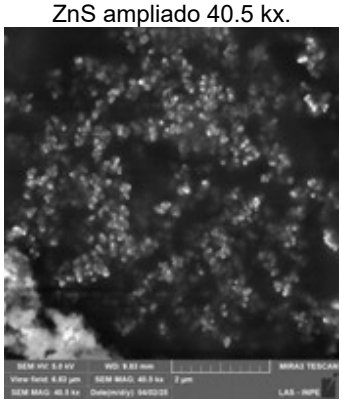
Resultados

A partir das imagens obtidas pelo MEV-FEG nas Figuras 3, 4 e 5, observou-se que as estruturas apresentavam dimensões com tamanho médio de aproximadamente 102 nm, com a maior partícula tendo aproximadamente 150 nm e o menor tendo 53 nm.

Para os testes de excitação sob luz UV, foram preparadas amostras concentradas e amostras diluídas dos pontos quânticos com dopantes e sem dopantes.

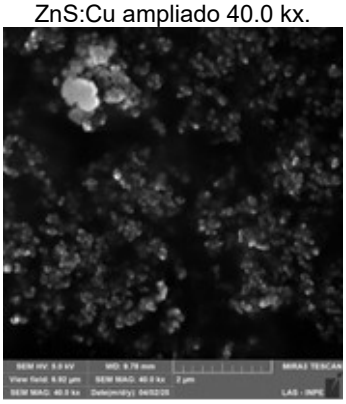
Os resultados indicam que as amostras apresentaram emissão de luminescência visível, embora de forma sutil, dificultando o registro em fotografia. Com o ZnS emitindo uma fraca luminescência azul, o ZnS:Cu com uma tonalidade esverdeada e o ZnS:Mn, uma coloração rosada, ilustrados na Figura 6.

Figura 3 - Nanocristais de ZnS ampliado 40.5 kx.



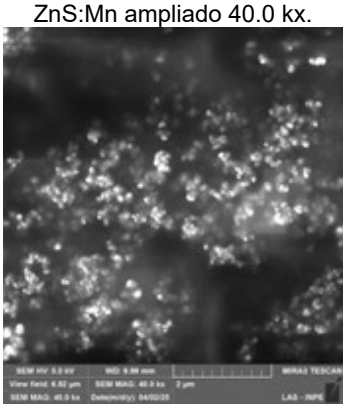
Fonte: Autoria própria (MEV-FEG) (LAS-INPE)

Figura 4 - Nanocristais de ZnS:Cu ampliado 40.0 kx.



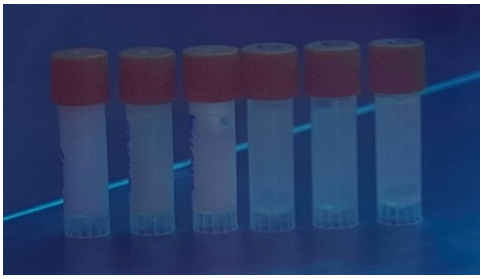
Fonte: Autoria própria (MEV-FEG) (LAS-INPE)

Figura 5 - Nanocristais de ZnS:Mn ampliado 40.0 kx.



Fonte: Autoria própria (MEV-FEG) (LAS-INPE)

Figura 6 - Amostras de ZnS, ZnS:Cu, ZnS:Mn respectivamente sob luz UV, concentrados à esquerda e diluídos à direita.



Fonte: autoria própria

Discussão

As imagens obtidas por MEV-FEG revelaram cristais com tamanho médio de aproximadamente 102 nm. Apesar da ausência de deposição metálica, procedimento geralmente adotado para melhorar a condutividade e reduzir efeitos de carga, foi possível alcançar ampliações de até 40.000 vezes (escala de 2 µm), permitindo a observação detalhada da dispersão das amostras.

Os resultados confirmam a formação de estruturas nanocristalinas, embora não na faixa característica de pontos quânticos (<10 nm). O crescimento acima do esperado pode estar relacionado ao tempo de reação empregado (24 h), superior ao relatado na metodologia de referência (6 h, seguida de centrifugação e lavagem). Essa adaptação metodológica foi necessária devido à limitação de tempo de uso do laboratório (3 h diárias), mas provavelmente favoreceu a nucleação e crescimento de partículas maiores.

Ainda que os tamanhos observados não correspondam aos pontos quânticos convencionais, a presença de agregados nanométricos confirma a efetividade do processo de síntese e indica que ajustes no tempo reacional podem resultar em partículas menores e mais próximas da escala desejada.

Os testes sob excitação com luz UV tiveram como objetivo avaliar visualmente a luminescência dos nanocristais, verificando a efetividade da síntese a partir do rendimento quântico observado. A baixa intensidade luminescente já era esperada, uma vez que os cristais não apresentaram dimensões próximas ou inferiores ao raio de Bohr do éxciton. Contudo, outros fatores também podem ter contribuído para essa redução no rendimento.

O rendimento quântico corresponde à razão entre processos radiativos e não radiativos. Os processos radiativos envolvem a emissão de fótons após a excitação, enquanto os não radiativos, como conversão interna, dissipação de energia em forma de calor e defeitos superficiais, reduzem a eficiência luminescente. Nesse sentido, a presença de imperfeições cristalinas pode favorecer processos não radiativos, comprometendo o desempenho óptico. Para otimizar a luminescência, estratégias como a passivação da superfície com ligantes tiolados como MPA ou TGA são recomendadas, conforme discutido por Santos et al. (2020) e Li, Shih e Shih (2007).

Apesar das limitações do projeto, os resultados demonstram que a metodologia empregada é promissora para a produção de nanomateriais semicondutores, com potencial para otimizações que permitam um maior controle sobre o tamanho dos cristais. Estudos futuros podem explorar ajustes nos parâmetros de síntese, como tempo de reação, temperatura, pH e concentrações dos precursores, visando obter estruturas com dimensões reduzidas e propriedades ópticas ajustáveis.

Estratégias que poderiam aprimorar a síntese, seriam a redução ou eliminação do tempo de crescimento após a nucleação, realizando a centrifugação e lavagem do precipitado imediatamente após a formação inicial dos cristais. Além disso, outra melhoria seria substituir ou complementar o EDTA com ligantes tiolados, como ácido mercaptopropiônico (MPA) ou ácido tioglicólico (TGA). Esses quelantes possuem alta afinidade com íons metálicos na superfície dos nanocristais, promovendo uma passivação mais eficiente, minimizando defeitos estruturais e aumentando a eficiência quântica, resultando em uma luminescência mais intensa. Enquanto o EDTA auxilia melhor no controle do crescimento dos nanocristais.

Para uma caracterização mais completa das propriedades ópticas dos nanocristais obtidos, futuras análises podem incluir espectroscopia de absorção UV-Vis, para determinação do *bandgap* óptico e verificação da presença de confinamento quântico, bem como espectroscopia de fotoluminescência (PL), para avaliar a eficiência de emissão de luz nos materiais dopados.

Conclusão

Em conjunto, estes achados destacam a relevância do controle fino sobre os processos de síntese na obtenção de semicondutores nanométricos com propriedades funcionais ajustáveis, fundamentais para aplicações em dispositivos optoeletrônicos, sensores e bioimagem, onde a manipulação do *bandgap* e a engenharia de efeitos estruturais são essenciais para o desempenho tecnológico.

Referências

EMPEDOCLES, S.; BAWENDI, M. *Spectroscopy of single CdSe nanocrystallites.* ***Accounts of Chemical Research***, v. 32, n. 5, p. 389-396, 1999.

GALSIN, J. S. *Defects in Crystalline Solids*. *In*: ***Solid State Physics***. Ludhiana, India: Elsevier, 2019. cap. 23, p. 513–537.

LI, H.; SHIH, W. Y.; SHIH, W.-H. ***Non-heavy-metal ZnS quantum dots with bright blue photoluminescence by a one-step aqueous synthesis***. 2007. Relatório técnico – *Drexel University, College of Engineering, Department of Materials Science and Engineering, Philadelphia*, 2007.

MOTLAN *et al. Annealing of ZnS nanocrystals grown by colloidal synthesis.* ***Optical Materials***. v. 29, n. 12, p. 1579-1583, 2007.

OLIVEIRA, C. L. N. **Excitons em sistemas quânticos 0-2D**. 2005. 98 f. Dissertação (Mestrado em Física) - Centro de Ciências, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2005.

SANTOS, C. I. L. *et al*. Síntese e caracterização de pontos quânticos ambientalmente amigáveis, um meio simples de exemplificar e explorar aspectos da nanociência e nanotecnologia em cursos de graduação. **Química Nova**, v. 43, n. 6, p. 813-822, 2020.

VERITASIUM. ***Why It Was Almost Impossible to Make the Blue LED***. 8 fev. 2024. 1 vídeo (ca. 30 min). Disponível em: https://www.youtube.com/watch?v=AF8d72mA41M&t=249s. Acesso em: 28 mar. 2025

VISWANATH, R. N. *et al*. *Tuneable luminescence properties of EDTA-assisted ZnS:Mn nanocrystals from a yellow-orange to a red emission band*. ***Luminescence***. v. 32, n. 7, p. 1212–1220, 2017.

VITORETI, A. B. F. *et al.* Células solares sensibilizadas por pontos quânticos. **Química Nova**, v. 40, n. 4, p. 436-446, 2017.

Agradecimentos

Os autores expressam seus agradecimentos ao SENAI Elias Miguel Haddad pela disponibilização da infraestrutura laboratorial e pelo fornecimento dos reagentes essenciais para a realização deste trabalho.

Ao Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE) de São José dos Campos pela disponibilidade do MEV-FEG para análise de caracterização das nanopartículas.

Em especial, agradecemos também à professora e orientadora Alessandra Foresti Caldeira, pelo constante apoio, incentivo e contribuições ao longo do desenvolvimento deste trabalho.