

Síntese e Caracterização de Semicondutores Nanocristalinos Coloidais de ZnS e ZnS Dopados com Manganês.

John F. Cury (IC), Lívia C. S. Viol (PG), Marco A. Schiavon* (PQ)

Grupo de Pesquisa em Química de Materiais – (GPQM), Departamento de Ciências Naturais, Universidade Federal de São João Del Rei, Campus Dom Bosco, Praça Dom Helvécio, 74, CEP 36301-160, São João Del Rei, MG, Brasil

* schiavon@ufsj.edu.br

Palavras Chave: Semicondutores, ZnS, Dopagem, Ligantes de superfície, Luminescência.

Introdução

A síntese de semicondutores nanocristalinos coloidais (NCs) vem se desenvolvendo acentuadamente nos últimos anos devido à ampla potencialidade destes NCs como marcadores biológicos de células tumorais, dispositivos ópticos eletrônicos, lasers, células solares, e diodos emissores de luz (LEDs). As sínteses de NCs contendo metais pesados vêm sendo modificadas visando a obtenção de NCs menos tóxicos. Assim, NCs contendo Zn tem sido uma excelente alternativa. A dopagem de NCs contendo Zn tem sido uma excelente alternativa para a preparação de semicondutores com excelentes propriedades ópticas e estabilidade química.

Neste Trabalho foram sintetizados PQs de ZnS e ZnS dopados com manganês (ZnS:Mn) via química coloidal em meio aquoso, utilizando ligantes de superfície de cadeias orgânicas curtas com grupos hidrofílicos para proporcionar solubilidade dos NCs em água. A caracterização dos NCs envolveu técnicas como UV-Vis, PL, IVTF, DRX e MET. Medidas de raio hidrodinâmico foram determinadas por Espalhamento Dinâmico de Luz (EDL).

Resultados e Discussão

Na síntese de NCs de ZnS foram utilizados os ligantes de superfície: ácido mercaptopropiônico (MPA), ácido mercaptoacético (TGA) e Glutathione (GSH). As proporções em mol entre Ligante : Zn^{2+} : S^{2-} nas sínteses dos NCs foram de 10, 8, 4 e 2 : 4 : 1. Para a síntese do ZnS:Mn foram utilizados teores de manganês de 1, 3 e 5% em mol (Mn^{2+} / Zn^{2+}). Os NCs sintetizados de ZnS e ZnS:Mn apresentaram alta solubilidade em água e alta intensidade de fotoluminescência. A Figura 1 apresenta os espectros de fotoluminescência (PL) para os NCs de ZnS e ZnS:Mn contendo 3%mol de Mn. A intensidade de PL dos NCs de ZnS, na proporção de 2:4:1 diminuiu acentuadamente devido à precipitação dos NCs pela baixa concentração de ligante de superfície. Para as amostras de ZnS:Mn observou-se um aumento da intensidade de luminescência ao longo do tempo. Além disso, observou-se um deslocamento Stokes

acentuado para esta amostra, além da dopagem completa do material com apenas 3% em mol de Mn^{2+} .

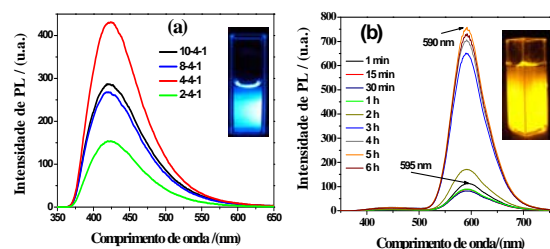


Figura 1. Espectros PL dos NCs de ZnS (a) e ZnS:Mn com 3% em mol de Mn (b), sintetizados com ligante MPA.

A Figura 2 apresenta os padrões de difração de raios X para os NCs de ZnS (a) e ZnS:Mn (b) com estrutura típica de blenda de zinco, indicando que a dopagem não alterou o arranjo cristalino das nanopartículas. Medidas de MET confirmaram o caráter cristalino do material. O radio hidrodinâmico das NCs foi correlacionado com a quantidade de ligante usado e tempo de reação.

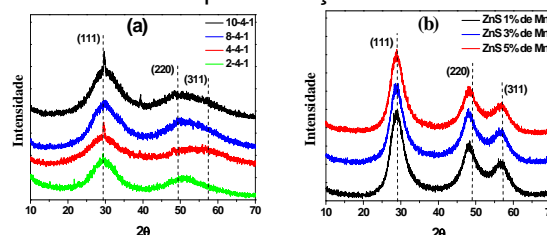


Figura 2. Padrões de difração de raios X dos NCs de ZnS (a) e ZnS:Mn (b) com ligante MPA.

Conclusões

Observou-se que a quantidade de ligante de superfície utilizada na síntese influencia diretamente nas propriedades ópticas dos NCs. A dopagem do ZnS foi completa com apenas 3% em mol de íons Mn^{2+} e gerou um considerável deslocamento Stokes nos espectros de emissão.

Agradecimentos

Ao CNPq, à CAPES e à FAPEMIG

¹ Zhang, Bao-Hua, Wu, Fang-Ying, Wu, Yu-Mei, J fluorescence, 2010, 43-245.