

Síntese e Caracterização Óptica de Pontos Quânticos de CdS e Heteroestruturas de CdS/ZnS

Synthesis and Optical Characterization of CdS Quantum Dots and CdS/ZnS Heterostructures

Everton Tiago dos Santos Torres^{*a}; João Paulo Almirão de Jesus^a; Roberto Masahiko Aoki^a; Sidney Alves Lourenço^a; Marco Aurélio Toledo da Silva^a

^aUniversidade Tecnológica Federal do Paraná. PR, Brasil.

*E-mail: evertontorressaxon2@gmail.com

Resumo

Pontos Quânticos (PQs) são materiais que apresentam propriedades optoeletrônicas únicas, que variam de acordo com o tamanho e a estrutura do material. Devido a estas características os PQs apresentam potenciais aplicações em áreas do setor energético, ambiental e até mesmo da saúde. O trabalho propõe: (a) a síntese e (b) caracterização de PQs de CdS e heteroestruturas de pontos quânticos (HPQ) de CdS/ZnS, (c) validação e (d) comparação das estruturas e suas singularidades. A síntese dos materiais é realizada pela rota de injeção a quente, e suas propriedades ópticas e estruturais são caracterizadas por espectroscopia de UV-Vis e fotoluminescência (PL). Através dos espectros de UV-Vis e o método de Tauc foram obtidos os valores das energias de gap (E_g) dos materiais que, para as HPQ de CdS/ZnS, variaram de 3.75 - 2.98 eV e para os PQs de CdS o resultado foi de 3.28 eV. Utilizando o modelo empírico de Yu e colaboradores foram encontrados os diâmetros médios dos PQs de CdS sendo 2.21 nm e para as heteroestruturas diâmetros médios encontrados estão entre 3.29 nm a 2.99 nm. O aumento do diâmetro das HPQ em relação aos PQs e a redução das energias de gap, é resultado da adição de ânions de sulfeto que alteram as dimensões do caroço de CdS. Outra característica das heteroestruturas é a redução de emissão dos picos relacionados a defeitos de vacância e superfície vistos nos espectros de PL. Os resultados obtidos confirmam a obtenção dos PQs de CdS e das HPQ de CdS/ZnS.

Palavras-chave: Pontos Quânticos. Heteroestruturas. Caroço/casca. Energia de Gap. Passivação de Defeitos.

Abstract

Quantum dots (PQs) are materials that have unique optoelectronic properties, which vary according to the size and structure of the material. Due to these characteristics, PQs have potential applications in areas of the energy, environmental and even health sectors. The work proposes: (a) the synthesis and (b) characterization of CdS PQs and CdS/ZnS quantum dot heterostructures (HPQ), (c) validation and (4) comparison of the structures and their singularities. The synthesis of the materials is carried out by the hot injection route, and its optical and structural properties are characterized by UV-Vis spectroscopy and photoluminescence (PL). Through the UV-Vis spectra and the Tauc method, the values of the gap energies (E_g) of the materials were obtained, which, for CdS/ZnS HPQs, varied from 3.75 - 2.98 eV and for CdS PQs the result was 3.28 eV. Using the empirical model of Yu et al., the average diameters of the CdS PQs were found to be 2.21 nm and for heterostructures the average diameters found were between 3.29 nm to 2.99 nm. The increase in the diameter of the HPQ in relation to the PQs and the reduction of the gap energies, is the result of the addition of sulfide anions that alter the dimensions of the CdS core. Another characteristic of heterostructures is the reduction of peak emission related to vacancy and surface defects seen in the PL spectra. The results obtained confirm the achievement of CdS PQs and CdS/ZnS HPQs

Keywords: Quantum Dots. Heterostructures. Core/shell. Gap Energy. Defect Passivation.

1 Introdução

Materiais em escalas nanométricas estão cada vez mais presentes em diversas áreas do conhecimento, desde a produção de energia limpa à novas tecnologias de sensores, processos industriais, dispositivos de medição e diagnósticos clínicos. Na década de 80 uma nova classe de nanomateriais chamava a atenção dos pesquisadores devido as suas propriedades optoeletrônicas dependentes do tamanho, característica atribuída ao confinamento quântico (EKIMOV; ONUSHCHENKO, 1981).

Pontos quânticos (PQs) semicondutores são materiais com dimensões de raio (r) próximo ao raio de Bohr (a_B) do éxciton do

material em seu estado *bulk*. Nestas condições estruturais, não somente ocorre um aumento na E_g do PQ, como os portadores de carga elétron (e^-) e buraco (h^+) passam a ter comportamento de confinamento quântico (NORRIS, 2010). Dentro do regime de confinamento, os portadores de carga apresentam níveis de energia quantizados, que variam de acordo com o diâmetro do PQ. A especificação da E_g a partir da variação de tamanho do material possibilita a produção de materiais com propriedades e características ajustáveis à aplicação desejada. Aplicações como processos de fotodegradação para limpeza de material orgânico em afluentes são extremamente beneficiadas devido a esses processos dependerem, fortemente, do controle da E_g do material catalisador (KHAN *et al*, 2016) (TORRES-

MARTÍNEZ *et al.*, 2001). Outra aplicação com grande destaque é a confecção de diodos emissores de luz que, devido às propriedades optoeletrônicas dos PQs e o controle das mesmas, é possível obter dispositivos com diversas variações de emissão de luz (LOURENÇO. *et al.*, 2017). No setor da produção de energia, uma nova geração de painéis fotovoltaicos dopados com PQs apresentam maior eficiência combinado com menores custos de produção (LITVIN *et al.*, 2017; PIETRYGA *et al.*, 2016). Na área da saúde os PQs são aplicados em procedimentos de Bio-imagens e diagnósticos de células cancerígenas (RATNESH; MEHATA 2017. MANSUR *et al.*, 2015).

Devido às dimensões reduzidas que os PQs apresentam, a estrutura atômica do material comporta um grande número de átomos de superfície, tornando a região bastante reativa e culminando no surgimento de estados de armadilhas na estrutura eletrônica do material (EFROS; NESBITT, 2016). Os estados de armadilha são responsáveis por transições de menor energia como as transições de defeito de superfície (E_f^s) e os defeitos de vacância (E_f). A redução destas transições de menor energia pode ser realizada com o crescimento de uma casca composta por um semicondutor, orgânico ou inorgânico. Pontos quânticos com casca semicondutora, inorgânica e com *gap* de energia maior do que o material do caroço são conhecidas como heteroestrutura (HPQ) caroço/casca do tipo I (MOONEY *et al.*, 2013). Formando uma estrutura de banda em que os níveis de energia dos portadores de carga fiquem todos confinado no caroço, devido à parede potencial formada pela casca. A síntese por injeção a quente é bastante empregada para obtenção de PQs e HPQs, possibilitando o controle de tamanho e estrutural do material (MURRAY *et al.*, 1993; DONEGÁ *et al.*, 2005; VYKOUKAL *et al.*, 2019).

Devido às propriedades optoeletrônicas dos PQs, a determinação de características como E_g e tamanho dos PQs, é realizada por técnicas de espectroscopia de UV-Vis e fotoluminescência. Fornecendo espectros característicos que permitem observar o comportamento de confinamento, assim como, a formação dos HPQs caroço/casca (VIOL *et al.*, 2011). A E_g dos PQs é obtida pela relação com a energia do fóton e as transições que ocorrem no material. Conhecido como método de Tauc, este modelo permite obter o valor da energia de *gap* do material, a partir da extrapolação de uma reta na região de alta energia da curva $(\epsilon h\nu)^{1/n}$ versus $(h\nu)$ (COULTER; BIRNIE, 2017).

A aplicabilidade da rota de síntese por injeção a quente é fundamental para a obtenção das PQs de CdS e heteroestruturas de CdS/ZnS. Possibilitando a produção de materiais com características de confinamento quântico e passivação de defeitos. A caracterização estrutural e energética das amostras é feita por técnicas de UV-Vis e FL.

O trabalho tem como objetivo sintetizar, pela rota de injeção a quente, PQs de CdS e HPQs de CdS/ZnS. Utilizando da técnica de UV-Vis, atrelada a modelos matemáticos, determinar a energia de *gap* (E_g) e o diâmetro (D) das amostras. Com a técnica de fotoluminescência observar o deslocamento (*redshift* ou *blueshift*) no espectro de emissão e a variação de intensidade das transições excitônicas (E_x), das transições de defeitos de superfície e vacância (E_f^s e E_f). A partir dos resultados, avaliar e comparar as duas estruturas sintetizadas e discutir suas características optoeletrônicas.

2 Material e Métodos

Para a produção dos caroços de CdS, uma solução de 0,16 M de enxofre (S) em ODE (1-Octadeceno) é aquecida até 180 °C e mantida durante 10 min., em constante agitação e atmosfera inerte de argônio (Ar). A solução é resfriada até temperatura ambiente e estocada para futuras aplicações. A solução precursora de cádmio (Cd) é preparada pela dissolução de 0,08 M de óxido de cádmio (CdO) em ODE e ácido oleico (AO). Aquecida até 225 °C, a solução é mantida em atmosfera de argônio (Ar) e agitação constante. Depois da solução de Cd atingir a temperatura de 225 °C, a solução de enxofre, preparada anteriormente, é injetada dentro da solução de Cd. Após a injeção são coletadas amostras de CdS que são inseridas em acetona e em seguida levadas para limpeza em uma centrífuga. As amostras são centrifugadas, três vezes, a 15 °C com rotação de 10.000 rpm durante 10 min. O material precipitado é separado e conservado em 5 mL de tolueno dentro de um refrigerador para futuras aplicações.

O procedimento de formação das HPQs de CdS/ZnS ocorre por uma rota similar ao de obtenção do caroço. Uma solução de 0,08 M de enxofre (S) em ODE é aquecida, sobre atmosfera inerte (Ar) e agitação constante, até 180 °C, mantendo assim durante 10 min. e em seguida resfriada até a temperatura ambiente para uso posterior. O precursor de Zn, é obtido por uma solução de 0,04 M de ZnO (óxido de zinco) em ODE e ácido oleico (AO), aquecida até 320 °C e mantida nesta temperatura durante 10 min., em atmosfera inerte (Ar) e agitação constate. Após o aquecimento, a solução é resfriada até 100 °C onde 5 mL da solução de enxofre é injetada, mantendo sob a mesma temperatura durante 10 min. Paralelo a este procedimento, 1,0 mL da solução de tolueno contendo os PQs de CdS é dissolvida em 10 mL de ODE e aquecido até 100 °C, por tempo suficiente para evaporação do tolueno. A solução de ZnS é aquecida até a temperatura de 220 °C, e então a solução de CdS é injetada, dando início a formação das HPQs de CdS/ZnS. A coleta do material é realizada a medida com que avança o tempo de reação. Alíquotas com tempos de 30, 120, 300 e 600 segundos são extraídas e colocadas em acetona para lavagem em uma centrífuga, em rotação

de 10.000 rpm a 15 °C, durante 10 minutos, repetindo o processo três vezes. O material sobrenadante é então inserido em tolueno para realização das técnicas de caracterização.

Para obtenção dos espectros de UV-Vis, foi utilizado um espectrofotômetro de feixe duplo modelo Biochrom Libra S60. Os parâmetros de medida foram 0,5 nm de passo, com intervalo de medida de 300 nm – 900 nm. Todas as amostras foram medidas em solução.

Os espectros de emissão, fotoluminescência (PL), foram obtidos a partir da deposição de 200 µL de cada amostra em um substrato de alumínio e então excitadas em um espectrofotômetro da Edmund Optics (OCEAM 2000), com laser de 375 nm e filtro passa alta de 405 nm, com potência de excitação de 1,2 mW.

O tamanho dos PQs pode ser determinado pelo modelo empírico proposto Yu et al., (2003). Este modelo vem do ajuste de um gráfico de diâmetro de PQs obtidos por microscopia eletrônica de transmissão (MET) em função dos seus respectivos comprimentos de onda de absorção. Considerando os valores obtidos por MET e o primeiro pico de absorção excitônica (λ_{abs}), é descrita uma equação que determina o diâmetro médio do material (D).

$$D = (-6,6521 \times 10^{-9}) (\lambda_{abs}^3) + (1,9557 \times 10^{-4}) (\lambda_{abs}^2) - (9,2352 \times 10^{-2}) \lambda_{abs} + (13,29) \quad (1)$$

É necessário frisar que, este modelo foi proposto para nanopartículas de CdS, não podendo ser aplicado para tamanhos de 6 nm, nem menores que 1,5 nm.

A equação de relação entre a energia de gap e o espectro de absorção, utilizada no método de Tauc, é descrita como:

$$(\epsilon h\nu)^{1/n} = K(h\nu - E_g) \quad (2)$$

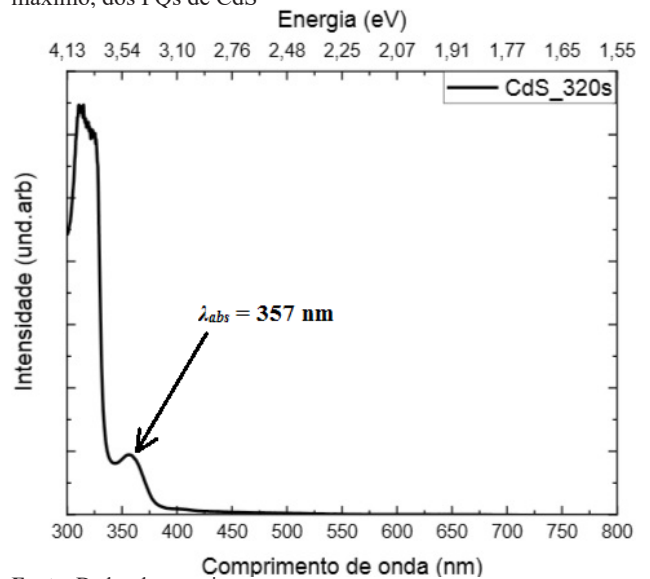
onde: E_g é a energia de gap , K é uma constante de proporcionalidade, h é a constante de Planck; ν a frequência; n dependente do tipo de transição ocorrida, podendo ser permitida direta, permitida indireta, não permitida direta e não permitida indireta, assumindo os valores de 1/2, 3/2, 2 e 3, respectivamente; ϵ é o coeficiente de absorção molar de Beer-Lambert. Em geral o termo n utilizado é referente às transições permitidas direta (1/2), devido ser as transições dominantes no processo de absorção (KUMAR et al., 2015).

3 Resultados e Discussão

3.1 Caracterização dos PQs de CdS

O espectro de UV-Vis dos PQs de CdS apresentou pico de absorção excitônica (λ_{abs}) em 357 nm, como mostrado na Figura 1 este é o mesmo valor em comprimento de onda encontrado por outros autores (PIETRYGA et al., 2016), para a absorção do CdS. A rota de síntese por injeção a quente é fundamental para a obtenção destas características de confinamento quântico, além de possibilitar, também, a obtenção de diferentes tamanhos de material, variando apenas o tempo de síntese (MURRAY et al., 1993).

Figura 1 - Espectro de absorção e valor do pico de absorção máximo, dos PQs de CdS

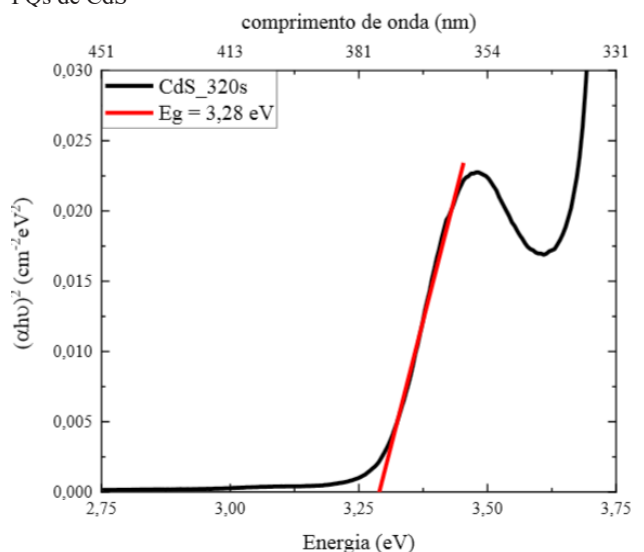


Fonte: Dados da pesquisa.

Utilizando da Equação 1, foi calculado o diâmetro (D) do CdS sintetizado. Os valores obtidos de $D = 2,21$ nm e $\lambda_{abs} = 357$ nm, são menores em relação ao CdS *bulk* ($a_B = 2,85$ nm e $\lambda_{abs} = 500$ nm), caracterizando um regime de confinamento quântico do material (REDDY 2016).

Na Figura 2 contém a curva de $(\epsilon h\nu)^2$ em função de $h\nu$. A reta é extrapolada no ponto de maior energia da curva e onde cruza o eixo da Energia é o valor do gap E_g do CdS.

Figura 2 - Método de Tauc para obter a energia de gap (E_g) dos PQs de CdS



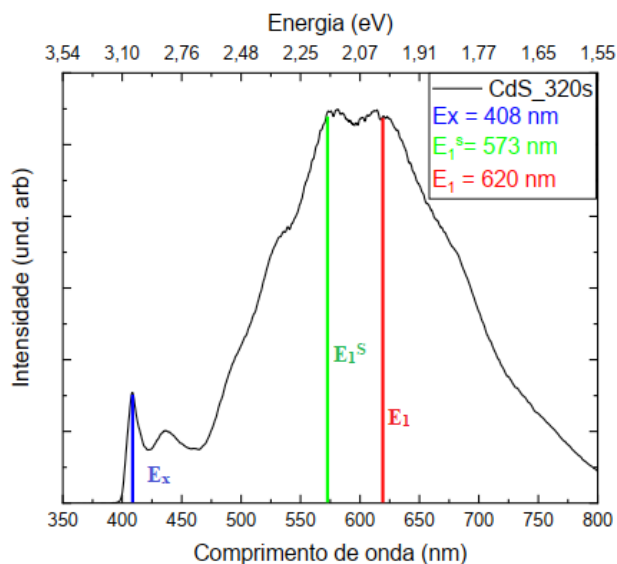
Fonte: Dados da pesquisa.

O valor do gap obtido pelo método de Tauc mostrado na Figura 2 demonstra um aumento de até 860 meV em relação ao gap de energia do material *bulk* de CdS = 2,42 eV. (LUDOLPH et al., 1998; LIEN et al., 2009). O aumento de energia é uma consequência direta do confinamento quântico dos portadores de carga que tem seus estados de energia quantizados, alterando de maneira significativa a estrutura

eletrônica do material (BEARD *et al*, 2014).

O espectro de fotoluminescência mostrado na Figura 3 contém a indicação de três transições presentes no material. Sendo estas as transições excitônicas (E_x), transições de defeitos de superfície (E_1^s) e defeitos de vacâncias (E_1). Estas transições são intrínsecas do material e são bem definidas dentro do espectro de emissão.

Figure 3 - Espectro de emissão dos PQs de CdS



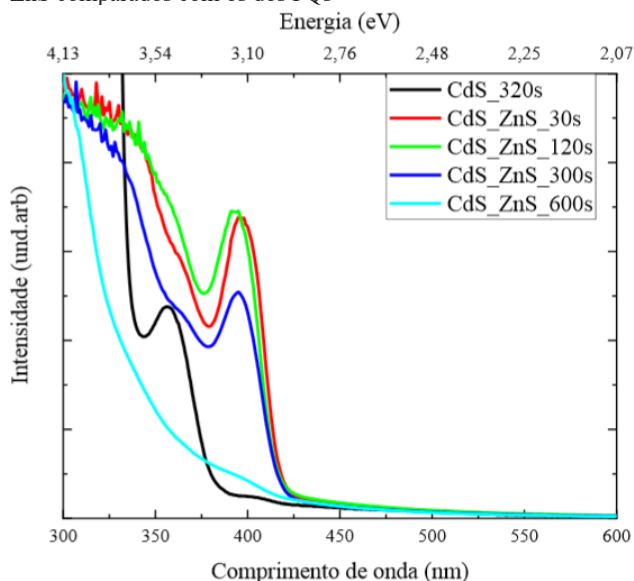
Fonte: Dados da pesquisa.

A intensidade dos picos de emissão para E_1^s e E_1 são maiores em relação à emissão excitônica (E_x). Este comportamento, devido à alta razão superfície/volume, é consequência dos defeitos de superfície do material, responsáveis pela formação destes estados eletrônicos que aprisionam os portadores de carga que migram para a superfície do material (CHESTNOY *et al.*, 1985).

3.2 Caracterização das heteroestruturas de CdS/ZnS

Os espectros de absorção para as HPQs de CdS/ZnS, mostrados na Fig. 4, apresentam maior intensidade de absorção e *redshift* de energia. Estas características são atribuídas ao crescimento da casca de ZnS que é responsável por estabilizar, parcialmente, a superfície do material do caroço. Além disso o *offset* de energia, que pode apresentar valores de 0.02 eV na banda de valência e 1.29 eV na banda de condução (EZENWA; EKPUNOBI, 2011), é fundamental para que parte da função de onda do éxciton de absorção, escoe para dentro da estrutura de ZnS, devido à efeitos de tunelamento quântico, este efeito também é conhecido como “vazamento de éxciton” (DONEGÁ, 2010).

Figura 4 - Espectros de absorção das heteroestruturas de CdS/ZnS comparados com os dos PQs



Fonte: Dados da pesquisa.

Utilizando o valor máximo de absorção das HPQs de CdS/ZnS mostrado nos espectros da Figura 3 e a Eq. 1 foram obtidos os diâmetros das heteroestruturas e seus valores estão no Quadro 1 .

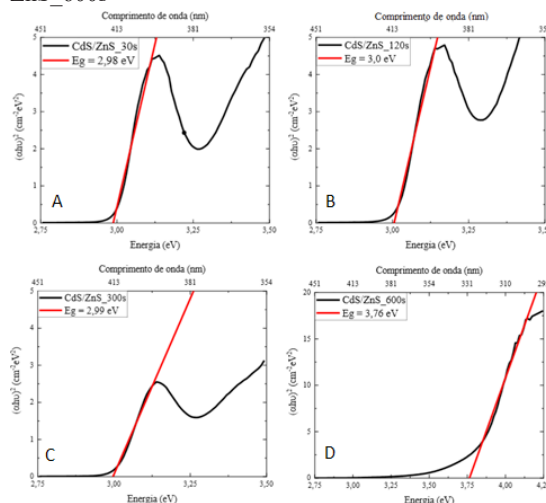
Quadro 1 - Valores de absorção máxima (λ_{abs}), Diâmetro médio (D) e a energia de *gap* (E_g) dos PQs de CdS e das HPQ de CdS/ZnS

Amostra	λ_{abs}	Diâmetro	E_g
CdS	357 nm	2,21 nm	3,28 eV
CdS/ZnS-30s	397 nm	3,29 nm	2,98 eV
CdS/ZnS-120s	393 nm	3,16 nm	3,00 eV
CdS/ZnS-300s	395 nm	3,23 nm	2,99 eV
CdS/ZnS-600s	391 nm	3,10 nm	3,76 eV

Fonte: Dados da pesquisa.

Na Figura 5 são mostrados os espectros de absorção para cálculo da energia de *gap* pelo método de Tauc.

Figure 5 - Método de Tauc para as HPQs de CdS/ZnS. A) CdS/ZnS_30s, B) CdS/ZnS_120s, C) CdS/ZnS_300s, D) CdS/ZnS_600s



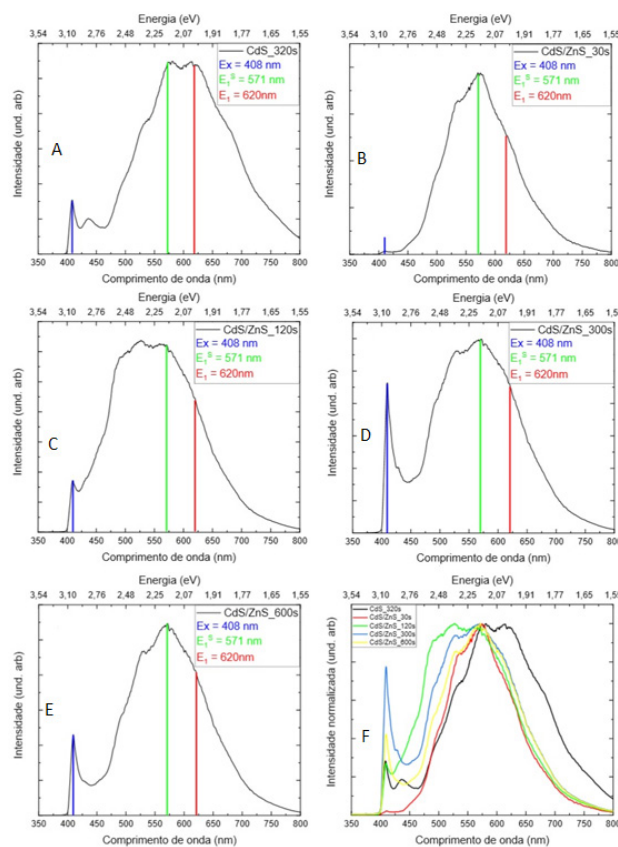
Fonte: Dados da pesquisa.

Os valores de E_g das HPQs obtidos pelo método de Tauc, apresentados na Figura 5, apresentaram resultados menores em relação ao caroço de CdS_320s. Isto é consequência do aumento do diâmetro dos PQs, ocasionando *redshift* do espectro de absorção. Os valores de *gap* estão no Quadro 1.

Os resultados apresentados no Quadro 1 demonstram o *redshift* no espectro de absorção das HPQs em relação aos PQs de CdS. Apresentando também um crescimento do diâmetro médio do material e diminuição da energia de *gap*. Com exceção das HPQs de CdS/ZnS_600s que apresentou energia de *gap* maior, mesmo com o pico de absorção em maior comprimento de onda. Isso pode ser consequência do formato do pico que não apresenta uma forma de linha adequada para utilização do método de Tauc, mesmo apresentando picos característicos de emissão, como na Figura 6.

Na Figura 6 são mostrados os espectros de fotoluminescência das HPQs de pontos quânticos de CdS/ZnS.

Figura 6 - Espectros de emissão das heteroestruturas de CdS/ZnS, comparadas com os PQs de CdS. A) PQ de Cd Sem B) HPQs de CdS/ZnS_30s, C) CdS/ZnS_120s, D) CdS/ZnS_300s, E) CdS/ZnS_600s, em F) todos os espectros normalizados



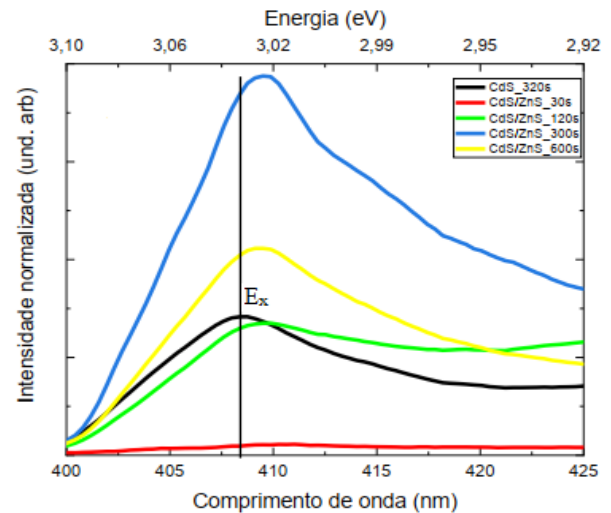
Fonte: Dados da pesquisa.

Os espectros de emissão das HPQs mostrados na Figura 6, apresentam redução de intensidade referente às emissões de defeitos, E_1^s e E_1^v , e aumento na intensidade da emissão excitônica (E_x). A passivação dos defeitos ocorre devido à formação da casca de ZnS sobre os PQs de CdS que, ocasionalmente, exibe maior intensidade nas emissões de

maior energia.

Na Figura 7 é mostrada a comparação entre do espectro de fotoluminescência do PQ de CdS com os das heteroestruturas de CdS/ZnS.

Figure 7 - Redshift de energia do pico de maior energia das heteroestruturas em relação aos PQs de CdS



Fonte: Dados da pesquisa.

A síntese dos HPQs de CdS/ZnS pode ser comprovada comparando seus espectros de PL com os espectros dos PQ de CdS. A transição E_x dos HPQ sofrem um *redshift* como pode ser visto na Figura 7. Não somente o efeito de “vazamento de éxciton” é responsável pelo deslocamento para menores energias (*redshift*). Outro fator que também pode ser consequência do deslocamento batocrômico dos espectros, é o aumento dimensional do material devido à adição extra de ânions de sulfeto durante o processo de síntese, podendo causar alterações no caroço de CdS levando ao deslocamento do éxciton em relação ao PQ inicial (CdS_320s) (DONEGÁ, 2010). Todas estas características são atribuídas a passivação de CdS devido ao crescimento da casca de ZnS.

4 Conclusão

A rota de síntese por injeção a quente demonstrou boa reprodutibilidade para obtenção de PQs de CdS e HPQs de CdS/ZnS. As amostras sintetizadas apresentaram tamanhos e energias de *gap* que caracterizam comportamento de confinamento quântico. Além do mais, os espectros de UV-Vis e FL das amostras indicam a formação da casca de ZnS sobre CdS. A formação da HPQs pode ser atribuída à redução de intensidade das transições referentes aos estados de defeito de superfície (E_1^s) e vacância (E_1^v), além do aumento da intensidade das transições excitônicas (E_x). Outra característica da formação de CdS/ZnS é o *redshift* de energia nos espectros de absorção e emissão, devido aos efeitos de “vazamento de éxciton” e aumento do caroço de CdS, por conta da inserção dos ânions de sulfeto durante o processo de síntese, levando ao crescimento do caroço e conseqüentemente a diminuição da energia de absorção e emissão. Conseqüência direta do

crescimento do material com a deposição da casca de ZnS sobre CdS.

Referências

BEARD, M.C. et al. Quantum Confined Semiconductors for Enhancing Solar Photoconversion through Multiple Exciton Generation. *Advanced Concepts in Photovoltaics*, c. 11, 2014.

CAO, W. et al. Controlled one-step synthesis of CdS@ZnS core-shell particles for efficient photocatalytic hydrogen evolution. *Int. J. Hydrogen Energy*, v.42, 2924–2930, 2017.

CHESTNOY, N. Luminescence and Photophysics of CdS Semiconductor Clusters: The Nature of the Emitting Electronic State. *J. Phys. Chem.*, v. 90, 3399–3406, 1986.

COULTER, J.B.; BIRNIE III, D.P. Assessing Tauc plot slope quantification: ZnO thin films as a model system. *Phys. Status Solid B*, 1700393, 1–7, 2017.

DONEGÁ M. ; LILJEROTH, P. Vanmaekelbergh. Physicochemical evaluation of the hot-injection method, a synthesis route for monodisperse nanocrystals. *Small*, v.1, p.1152–1162, 2005.

DONEGÁ, M. Synthesis and properties of colloidal heteronanocrystals. *Chem. Soc. Rev.*, v. 40, 1512–1546, 2010.

EFROS, A.L.; NESBITT, D.J. Origin and control of blinking in quantum dots. *Nature nanotechnology*, v. 11, p.661–671, 2016.

EKIMOV, I; ONUSHCHENKO, A.A. Quantum size effect in three-dimensional microscopic semiconductor crystals. *JETP Lett.*, v. 34, p.363–366, 1981.

EZENWA, A.; EKPUNOBI, A. Optical properties and band offsets of CdS/ZnS superlattice deposited by chemical bath. *J. of Non-Oxide Glasses*, v.3, n.3, p.77–87, 2011.

KHAN, A. et al. CdS nanocapsules and nanospheres as efficient solar light-driven photocatalysts for degradation of Congo red dye. *Inorganic Chem. Communications*, v. 72, p.33–41, 2016.

KUMAR, H.; BARMAN, P.B.; SINGH, R.R.. Effect of size and shell: Enhanced optical and surface properties of CdS, ZnS and CdS/ZnS quantum dots. *Physica E*, v. 67, p.168–177, 2015.

LEE, M.J. Emission of CdSe quantum dots according to the capping ligands. *Curr. Appl. Phys.*, v. 17, p.880–884, 2017.

LIEN, V.T.K. et al. Optical properties of CdS and CdS/ZnS quantum dots synthesized by reverse micelle method. *J. Phys.: Conf. Ser.*, 187, p.1–6, 2009.

LITVIN, P. et al. Colloidal quantum dots for optoelectronics. *J. Mater. Chem. A*, v.5, p.13252–13275, 2017.

LUDOLPH, M.A.; MALIKA, P.; O'BRIEN, N. Revaprasadu.

Novel single molecule precursor routes for the direct synthesis of highly monodispersed quantum dots of cadmium or zinc sulfide or selenide. *Chem. Commun.*, p.1849–1850, 1998.

LOURENÇO. S.A. Recent Advances in Complex Functional Materials. (E. Longo; F. A. La Porta). Springer, 2017.

MANSUR, H.S. et al. Beyond biocompatibility: a novel approach for the synthesis of ZnS Quantum Dot-Chitosan Nano-Immunoconjugates for Cancer Diagnosis. *Green Chem.*, 2015.

MOONEY, J, et al. Challenge to the deep-trap model of the surface in semiconductor nanocrystals. *Phys. Rev.*, v. 081201, p.1–5, 2013.

MURRAY; D.J. NORRIS; M.G. Bawendi. Synthesis and Characterization of Nearly Monodisperse CdE (E = S, Se, Te) Semiconductor Nanocrystallites. *J. Am. Chem. Soc.*, v.115, p.8706–8715, 1993.

NORRIS, D.J. Nanocrystal quantum dots. Boca Raton: CRC Press, 2010.

PIETRYGA, J.M. et al. Spectroscopic and device aspects of nanocrystal quantum dots. *Chem. Rev.*, v.116, p.10513–10622, 2016.

RATNESH, R.K.; MEHATA, M.S. Investigation of biocompatible and protein sensitive highly luminescent quantum dots/nanocrystals of CdSe, CdSe/ZnS and CdSe/CdS. *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.*, v. 179, 201–210, 2017.

REDDY, C.V.; PRABHAKAR VATTIKUTI, S.V. Jaesool Shim. Synthesis, structural and optical properties of CdS nanoparticles with enhanced photocatalytic activities by photodegradation of organic dye molecules. *J. Mater Sci: Mater Electron*, v. 27, p.7799–7808, 2016.

TORRES-MARTÍNEZ, C.L. et al. Efficient Photocatalytic Degradation of Environmental Pollutants with Mass-Produced ZnS Nanocrystals. *J. Colloid Interface Sci.*, v.240, p.525–532, 2001.

VIOL, L.D. et al. Schiavon. Precipitação seletiva de tamanhos em PQs semicondutoras coloidais de CdTe e CdSe: Um estudo por espectroscopia UV-Vis. *Quim. Nova*, v. 34, 595–600, 2011.

VYKOUKAL, V. Solvothermal hot injection synthesis of core-shell AgNi nanoparticles. *J. Alloys Compd.*, v. 770, p.377–385, 2019.

YU, W.W. et al. Experimental determination of the extinction coefficient of CdTe, CdSe, and CdS nanocrystals. *Chem. Mater.*, v. 15, p.2854–2860, 2003.