

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALFENAS

CARLOS HENRIQUE DOMINGUES DOS SANTOS

**IMPLEMENTAÇÃO DE TÉCNICAS EXPERIMENTAIS PARA A
CARATERIZAÇÃO DAS RESPOSTAS ÓPTICAS LINEARES E NÃO LINEARES
DE NANOMATERIAIS SEMICONDUTORES**

Poços de Caldas/MG

2020

CARLOS HENRIQUE DOMINGUES DOS SANTOS

**IMPLEMENTAÇÃO DE TÉCNICAS EXPERIMENTAIS PARA A
CARATERIZAÇÃO DAS RESPOSTAS ÓPTICAS LINEARES E NÃO LINEARES
DE NANOMATERIAIS SEMICONDUTORES**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física como requisito à obtenção do título de Mestre em Física pela Universidade Federal de Alfenas. Área de Concentração: Física da Matéria Condensada

Orientador: Prof. Dr. Marcelo Gonçalves Vivas

Poços de Caldas/MG

2020

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)
Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal de Alfenas
Biblioteca campus Poços de Caldas

Santos, Carlos Henrique Domingues dos.
S237i Implementação de técnicas experimentais para a caracterização das respostas ópticas lineares e não lineares de nanomateriais semicondutores / Carlos Henrique Domingues dos Santos. – Poços de Caldas/MG, 2020.

102 f. –

Orientador(a): Marcelo Gonçalves Vivas.
Dissertação (Mestrado em Física) – Universidade Federal de Alfenas, campus Poços de Caldas, 2020.
Bibliografia.

1. Pontos quânticos. 2. Seção de choque (Física Nuclear). 3. Fluorescência. I. Vivas, Marcelo Gonçalves. II. Título.

CDD – 530

CARLOS HENRIQUE DOMINGUES DOS SANTOS

**IMPLEMENTAÇÃO DE TÉCNICAS EXPERIMENTAIS PARA A
CARATERIZAÇÃO DAS RESPOSTAS ÓPTICAS LINEARES E NÃO LINEARES
DE NANOMATERIAIS SEMICONDUTORES**

A banca examinadora abaixo-assinada aprova a Dissertação apresentada como parte dos requisitos à obtenção do título de Mestre em Física, pelo programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de Alfenas

Área de concentração: Física da Matéria Condensada

Aprovada em: 17/02/2020


Prof. Dr. Marcelo Gonçalves Vivas

Instituição: Universidade Federal de Alfenas (UNIFAL-MG)



Prof. Dr. Leonardo de Boni

Instituição: Universidade De São Paulo (USP/São Carlos)



Prof. Dr. Gael Yves Poirier

Instituição: Universidade Federal de Alfenas (UNIFAL-MG)

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço ao apoio incondicional dos meus pais, Antônio Carlos e Jussara, por não medirem esforços financeiros e pessoais em minha educação, para um dia, poder alcançar meus objetivos.

Aos meus irmãos Carlos Eduardo e Bruna por sempre me apoiarem e estarem presentes em todos os momentos.

A minha noiva, Tábata Caroline Pereira de Souza, pelo seu carinho, companheirismo, amor incondicional e por todo o apoio nos momentos mais difíceis durante a minha vida. Sem ela, tudo isso não teria acontecido! Te amo, Piti!

Ao meu orientador Prof. Dr. Marcelo Gonçalves Vivas que além de ser um excelente e dedicado profissional, é uma pessoa de caráter excepcional que se pouco encontra nos dias de hoje. Além de meu orientador, também se tornou um amigo. Agradeço por todo o seu apoio profissional e pessoal nesta jornada de IC e mestrado! Com certeza todo o seu apoio foi essencial para o profissional que estou me formando. Ainda iremos publicar muitos artigos! Ciência na veia!!

Ao Prof. Dr. Marco Antônio Schiavon da UFSJ pela amostras cedidas para a realização deste trabalho.

Aos professores Rodrigo Rocha Cuzinato e Fernando Gonçalves Gardim pelas aulas da pós-graduação oriundas de excelentes discussões e aprendizados.

A secretária da Pós Graduação, Kênia Eliber Vieira por sempre estar disposta a resolver todas as dúvidas perante a documentações e prazos com alegria e descontração.

Aos colegas de laboratório, Luís Ricardo, Lidiana, Michele, Arildo e Alan pelas trocas de conhecimentos e bate-papos que suavizam a rotina.

Aos colegas de mestrado, Luís Ricardo, Silas, Gabriel, Clayton, Juan, Bruna e Walisson pelos papos descontraídos e os excelentes cafés da tarde entre os intervalos das aulas que renderem muitos bate-papos cabeças e momentos de descontração.

O presente trabalho foi realizado com o apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

RESUMO

Nanocristais (NCs) semicondutores são materiais de dimensão zero que têm chamado grande atenção nos últimos anos devido as suas propriedades ópticas lineares e não lineares excepcionais e sintonizáveis. Por exemplo, NCs baseados em cádmio possuem propriedades, como: alta eficiência quântica de fluorescência (> 0.8), alta seção de choque de absorção de um (A1F, 10^{-15} cm^2) e dois fótons (A2F, 10^6 Goeppert-Mayer) e do estado excitado (10^{-15} cm^2), e um *band gap* que cobre todo o espectro visível (efeito de confinamento quântico). Assim, os NCs semicondutores são excelentes candidatos para inúmeras aplicações como: painéis solares, dispositivos eletrônicos, mapeadores biológicos, a fim de citar algumas. Contudo, quantificar as propriedades ópticas lineares e não lineares de NCs não é uma tarefa fácil, como por exemplo, obter com precisão a concentração de NCs em uma solução. Como consequência, nas últimas duas décadas houve um grande conflito de dados reportados na literatura para a magnitude das respostas ópticas lineares e não lineares de nanocristais (para um mesmo NC). Deste modo, esta dissertação tem como objetivo a implementação de técnicas ópticas experimentais automatizadas para quantificar: (i) a concentração de NCs em solução (medida da seção de choque de A1F); (ii) a seção de choque do estado excitado, (iii) quantificar a seção de choque de absorção de dois fótons; (iv) estudar de forma sistemática, a supressão da fotoluminescência de NCs com tamanhos distintos devido a irradiação por laser pulsado de nanossegundos. Como uma prova de conceito, fizemos uso de NCs de CdTe devido o enorme volume de dados disponíveis na literatura para esse material. Desta maneira, inicialmente foi desenvolvido da técnica de saturação da PL que consiste em um aparato óptico simples e com resultados precisos para medir a seção de choque de A1F de NCs semicondutores de diferentes tamanhos. Os resultados mostram seções de choque de A1F são da ordem de 10^{-16} cm^2 para NCs de CdTe com diâmetros entre 2,2 e 3,5 nm e as concentrações estão em torno de 10^{15} NCs/cm^3 . Em relação a supressão da fotoluminescência de NCs de CdTe quando expostos a pulsos de luz laser de alta irradiância, nossos resultados sugerem que o pulso de luz laser de 532 nm gera uma casca de CdS ao redor do núcleo de CdTe via dois mecanismos distintos que dependem do tamanho do nanocristal. Para as medidas não lineares, foi desenvolvida a técnica de varredura Z para quantificar a seção de choque do estado excitado dos NCs. Nossos resultados

mostram que para a excitação em 532 nm, a seção de choque do estado excitado é cerca de 20% menor que a do estado fundamental, gerando o efeito de absorção saturada. Por fim, usando a técnica de fluorescência induzida por dois fótons obtivemos a magnitude da seção de choque de A2F em 1064 nm para NCs de CdTe com tamanho de 3,5 nm. Os resultados estão em boa concordância com resultados reportados na literatura usando pulsos laser de femtossegundos, sendo da ordem de 2000 GM.

Palavras-chave: Nanocristais semicondutores. Seção de choque de A1F. Seção de choque de A2F. Absorção saturada. Varredura Z. Supressão da PL.

ABSTRACT

Semiconductor nanocrystals (NCs) are zero-dimensional materials that have called great attention in recent years due to their exceptional linear and nonlinear tunable optical properties. For example, cadmium-based NCs have high fluorescence quantum efficiency (> 0.8), high one-photon absorption cross section (1PA, 10^{-15} cm²) and two photons (2PA, 10^6 Goeppert-Mayer) and excited state (10^{-15} cm²), and a band gap that covers the entire visible spectrum (quantum confinement effect). Thus, semiconductor NCs are excellent candidates for numerous applications, such as: solar panels, electronic devices, biological mappers, to name a few. However, quantifying the linear and nonlinear optical properties of NCs is not an easy task, because it is very difficult to accurately obtain the concentration of NCs in a solution, for example. As a consequence, in the last two decades there has been a great conflict of data reported in the literature for the magnitude of linear and nonlinear optical responses of nanocrystals (for the same NC). Thus, this dissertation aims to implement experimental optical techniques to quantify: (i) the concentration of NCs in solution (measure the 1PA cross section); (ii) excited state absorption; (iii) the two-photon absorption cross section; (iv) to study the fluorescence photobleaching mechanism of NCs when excited by nanosecond laser pulses. As a proof of concept, we made use of CdTe NCs due to the huge volume of data available in the literature for this material. In this way, it was initially developed from the PL saturation technique, which consists of a simple optical setup and with accurate results to measure the one-photon cross section of semiconductor NCs of different sizes. The results show 1PA cross section are on the order of 10^{-16} cm² for NCs of CdTe with diameters between 2.2 and 3.5 nm and the concentrations are around 10^{15} NCs / cm³. Regarding the suppression of the photoluminescence of CdTe NCs when exposed to pulses of high irradiance laser light, our results suggest that the 532 nm laser light pulse generates a CdS shell around the CdTe nucleus via two different mechanisms that depend on the size of the nanocrystal. For the nonlinear measurements, the Z scan technique was developed to quantify the cross section of the excited state of the NCs. Our results show that for the excitation at 532 nm, the cross section of the excited state is about 20% smaller than that of the ground state, resulting the saturated absorption effect. Finally, using the fluorescence technique

induced by two-photon absorption, we obtained the magnitude of the 2PA cross section for CdTe NCs and results that are in good agreement with results reported in the literature using femtosecond laser pulses.

Keywords: Semiconductor nanocrystals (QDs). A1F cross section. A2F cross section. Saturated absorption. Z scan technique. Quenching.

LISTAS DE FIGURAS

- Figura 1** - Em **(a)**, temos várias cubetas com soluções de tamanhos distintos do mesmo NC, exibindo a que sua fluorescência tem uma dependência com o tamanho. Em **(b)**, uma ilustração quantitativa da estrutura de bandas de um NC e um bulk e novamente a relação da fluorescência com o tamanho. Fica evidente a discretização com a diminuição do tamanho do NC. Em **(c)**, espectros de absorção e fluorescência ilustrando respectivamente, a discretização da estrutura de bandas e sintonização da fluorescência com o tamanho do NC.
- Figura 2** - Modelo de Lorentz para a interação do campo elétrico com um átomo resultando no movimento harmônico forçado.
- Figura 3** - Forma de linha do índice de refração linear dependente da frequência da luz incidente.
- Figura 4** - Forma de linha lorentziana da absorção linear dependente da frequência da luz incidente.
- Figura 5** - Assinatura Z para LuPc₂ (bisftalocianina de lutécio) diluído em clorofórmio para diferentes frequências e valores de pulsos de energia. A concentração utilizada para medir o efeito da absorção saturada foi de 5 a 10 vezes menor em relação à absorção saturada reversa.
- Figura 6** - Geração do segundo harmônico. Uma onda de frequência ω gera outra onda com o dobro da frequência 2ω em consequência de uma alta potência aplicada em um meio não linear que apresente a susceptibilidade óptica de segunda ordem.
- Figura 7** - Intensidade da geração do segundo harmônico em função do casamento de fase ($\Delta kL/2$).
- Figura 8** - Ilustração do confinamento espacial da excitação gerado pela absorção de dois fótons em relação à excitação por absorção de um fóton.
- Figura 9** - Ilustração do mecanismo do limitador óptico.
- Figura 10** - Utilização da A2F para aumentar a capacidade de armazenamento em discos ópticos.
- Figura 11** - Microscopia de fluorescência excitada sendo utilizada em células de câncer de mama.
- Figura 12** - Representação dos efeitos de auto-focalização e auto-desfocalização em função do perfil espacial gaussiano com a intensidade dependente da distribuição radial.

- Figura 13** - Em (a), representação do processo linear A1F e em (b), do processo não linear de A2F degenerado (dois fótons com mesma energia) em que as linhas contínuas ilustram os estados eletrônicos reais e a pontilhada um estado virtual.
- Figura 14** - Influência do confinamento quântico em semicondutores.
- Figura 15** - (a) Estrutura cristalina *zinblend* e (b) Estrutura cristalina *wurtize*. Em que **A** e **B** representam as posições, respectivamente, de cádmio e telúrio na estrutura cristalina.
- Figura 16** - Relação entre a espessura da casca de CdS em função do tempo de fotoindução.
- Figura 17** - No gráfico **A**) o espectro de absorção e **B**) o espectro de fluorescência de (a) CdTe sem casca com diâmetro em torno de 2,6 nm e (b, c, d, e, f, g), um aumento da espessura da casca de CdS.
- Figura 18** - Ilustração do modelo da massa efetiva na aproximação de bandas parabólicas em: **a**) um semicondutor em *bulk* e em **b**) um nanocristal semicondutor.
- Figura 19** - Representação do par elétron-buraco (éxciton).
- Figura 20** - Representação da quantização dos níveis de energia em função do regime de confinamento.
- Figura 21** - Depleção da população nos níveis 1S e 1P em função da fluência para um nanocristal de CdSe de 4,1 nm.
- Figura 22** - Dependência da variação do coeficiente de absorção em função da fluência para vários tamanhos de CdSe para a primeira transição excitônica (1S).
- Figura 23** - Aparato óptico para a captação do espectro de fotoluminescência em função da potência.
- Figura 24** - Em (a) a Ilustração da íris se movendo no transladador em uma direção para medir a potência em função da posição espacial e em (b), o gráfico da potência em função da posição da íris dos pontos experimentais obtidos e o ajuste.
- Figura 25** - Assinatura Varredura-Z para material com $\beta > 0$. À medida que a amostra é deslocada em torno do plano focal, sua transmitância é medida pelo detector (Figura 20a, 20b e 20c). Na Figura 20 (d) é mostrado a transmitância normalizada $T(z)$ em função da posição da amostra ao longo do eixo Z.
- Figura 26** - Em a, da mesma forma que a medida absorpsiva, mas com uma íris no campo distante. Em b, a assinatura-Z para $n_2 > 0$ (linha contínua) e $n_2 < 0$ (linha tracejada) em que ΔT_{pv} é a diferença entre o valor da transmitância no pico e do vale e ΔZ_{pv} a diferença na posição Z entre o pico e o vale.

- Figura 27** - Aparato óptico para as medidas experimentais realizadas com a técnica de Varredura-Z absorviva.
- Figura 28** - Diagrama de 3 níveis de energia representando os tempos de vida e as taxas de transição de cada estado.
- Figura 29** - Curva experimental de calibração obtida pela técnica de Varredura-Z utilizando a amostra em solução de MEH-PPV em clorofórmio para o efeito da absorção saturada.
- Figura 30** - Curva teórico/experimental obtida pela técnica de Varredura-Z refrativa utilizando a amostra em solução de clorofórmio com o valor de $n_2 = -1,18 \times 10^{-13} \text{ m}^2/\text{W}$ e $\omega_0 = 16 \times 10^6 \text{ m}$.
- Figura 31** - Fluorescência induzida por dois fótons com um laser de 1ns, taxa de repetição de 2 KHz e comprimento de onda em 1064 nm para a amostra de 3.30 nm.
- Figura 32** - Aparato óptico para as medidas experimentais realizadas com a técnica de fluorescência induzida por dois fótons.
- Figura 33** - Amostras de CdTe (GSH) com diferentes tempos de sintetização.
- Figura 34** - Espectros de absorção das amostras de CdTe (GSH) em tempos de síntese diferentes.
- Figura 35** - Espectros de fotoluminescência das amostras de CdTe (GSH) em tempos de síntese diferentes.
- Figura 36** - (coluna esquerda) Espectros de fotoluminescência excitados em 532 nm para várias fluências. (coluna direita) Os pontos mostram a fotoluminescência integrada experimental em função da fluência do laser em 532 nm. A linha sólida é o ajuste teórico baseado na distribuição de Poisson.
- Figura 37** - Em **(a)**, curva experimental do tamanho em função do pico de absorção, em **(b)**, curva experimental do coeficiente de extinção molar em função do tamanho dos nanocristais de CdTe.
- Figura 38** - (coluna esquerda), a fotoluminescência coletada de 30 em 30 segundos para todas as amostras com a potência de 50 mW e do (coluna direita), os gráficos da fotoluminescência integrada em função da fluência.
- Figura 39** - Relação das taxas de decaimento para todas as amostras e potências.
- Figura 40** - Espectro de absorção das amostras de CdTe antes e depois da irradiação para as potências de 50,100,200 e 300 mW.
- Figura 41** - Nanocristal semiconductor com estrutura casca/núcleo do Tipo I em (a) e Tipo II em (b).

- Figura 42** - Modificação da estrutura de bandas na formação de CdTe/CdS (Tipo I (a) e II(b)).
- Figura 43** - Assinatura Z da curva de absorção saturada da amostra de diâmetro médio 3,30 nm para diferentes comprimentos de onda e o ajuste teórico para a obtenção do valor da seção de choque do estado excitado.
- Figura 44** - Gráfico do tempo de vida do estado excitado da amostra de diâmetro médio de 3.30 nm utilizando a técnica experimental de fluorescência resolvida no tempo.
- Figura 45** - Gráfico dos valores dos coeficientes de absorvidade molar (ϵ) para o estado fundamental e excitado para diferentes comprimentos de onda.
- Figura 46** - Simulação da dinâmica populacional entre os estados fundamental e excitados para a amostra de diâmetro médio 3.30 nm em um evento de absorção saturada.
- Figura 47** - À esquerda, espectros de fluorescência induzida por A2F para diferentes potências. À direita, gráfico da fluorescência integrada e normalizada induzida por A2F em função da potência com o ajuste quadrático (linha contínua) aos dados experimentais.
- Figura 48** - Espectro da fluorescência induzida por dois fótons com um laser pulsado com comprimento de onda de 1064 nm, largura temporal de 1,2 ns e taxa de repetição de 2 Khz para a amostra de referência (Rodamina B) e a amostra estudada de 3.30 nm para a potência de 637 mW.
- Figura 49** - Representação da aproximação parabólica do modelo de massa efetiva para a transição direta e indireta.
- Figura 50** - Ilustração da função esférica de Bessel para diferentes ordens de kr .

LISTAS DE TABELAS

- Tabela 1** - Relação dos efeitos não lineares paramétricos relacionados com a susceptibilidade óptica de segunda ordem.
- Tabela 2** - Relação dos efeitos não lineares paramétricos relacionados com a susceptibilidade óptica de terceira ordem.
- Tabela 3** - Relação dos picos de absorção, fotoluminescência e seções de choque das amostras de CdTe, diâmetros médios e concentrações.

LISTAS DE ABREVIATURAS E SIGLAS

A1F	-	Absorção de um fóton
A2F	-	Absorção de dois fótons
ASE	-	<i>Amplified spontaneous emission</i> (Amplificação da emissão espontânea)
APO	-	Amplificador paramétrico Óptico
BAND GAP	-	banda proibida: diferença de energia entre a banda de valência e condução
BLUE SHIFT	-	deslocamento espectral para maiores energias.
BULK	-	amostra macroscópica
CdS	-	Sulfeto de Cádmio
CdSe	-	Seleneto de Cádmio
CdTe	-	Telureto de Cádmio
GM	-	Unidade Goeppert-Mayer que equivale a $1\text{GM} = 10^{50}\text{cm}^4 \cdot \text{s} \cdot \text{foton}^{-1}$
GSH	-	Glutationa
GSSH	-	Glutationa oxidada
mW	-	unidade de energia por tempo – $1\text{mW} = 10^{-3}\text{W}$
meV	-	unidade de energia por tempo – $1\text{meV} = 10^{-3}\text{eV}$
NC	-	Nanocristal
NCs	-	Nanocristais
nm	-	unidade de dimensão especial – $1\text{nm} = 10^{-9}\text{m}$
PL	-	Fotoluminescência
QDs	-	Quantum Dots (pontos quânticos)
QUENCHING	-	supressão
RED SHIFT	-	deslocamento espectral para menores energias
SHG	-	<i>Second Harmonic Generation</i> (Geração de Segundo Harmônico)

Sumário

1	MOTIVAÇÃO	16
2	FUNDAMENTOS DA ÓPTICA LINEAR E NÃO LINEAR	20
2.1	INTRODUÇÃO.....	20
2.2	INTERAÇÃO DA MATÉRIA NO REGIME DE BAIXAS INTENSIDADES	20
2.3	INTERAÇÃO DA MATÉRIA NO REGIME DE ALTAS INTENSIDADES	25
3	PROCESSOS NÃO LINEARES	28
3.1	POLARIZAÇÃO DE PRIMEIRA ORDEM.....	28
3.1.1	Absorção saturada e saturada reversa	28
3.2	POLARIZAÇÃO DE SEGUNDA ORDEM	30
3.2.1	GERAÇÃO DE SEGUNDO HARMÔNICO	32
3.3	POLARIZAÇÃO DE TERCEIRA ORDEM.....	34
3.3.1	Índice de refração não linear	38
3.3.2	Absorção de dois fótons	39
4.	NANOCRISTAIS SEMICONDUTORES	42
4.1	INTRODUÇÃO	42
4.2	NANOCRISTAIS SEMICONDUTORES DE CdTe.....	43
4.3	ESTRUTURA DE BANDAS EM UM SEMICONDUTOR.....	45
4.4	ÉXCITON	48
4.5	REGIMES DE CONFINAMENTO	50
5.	TÉCNICAS EXPERIMENTAIS E AMOSTRAS	52
5.1	MEDIDA DA SEÇÃO DE CHOQUE DE A1F EM 532 nm.....	52
5.1.1	Aparato óptico para a medida da seção de choque de A1F	55
5.2	APARATO ÓPTICO DA MEDIDA DA SUPRESSÃO.....	57
5.3	TÉCNICA DE VARREDURA-Z PARA MEDIDAS NÃO LINEARES	57
5.4	TÉCNICA DE FLUORESCÊNCIA INDUZIDA POR A2F	64
5.5	AMOSTRAS	66
6.	RESULTADOS E DISCUSSÕES	68
6.1	MEDIDA DA SEÇÃO DE CHOQUE DE A1F EM NANOCRISTAIS SEMICONDUTORES DE CdTe COM DIFERENTES TAMANHOS	68

6.2	MEDIDA DA SUPRESSÃO DA FOTOLUMINESCÊNCIA EM 532 nm EM NANOCRISTAIS SEMICONDUTORES DE CdTe COM DIFERENTES TAMANHOS	72
6.3	MEDIDA DA ABSORÇÃO DO ESTADO EXCITADO (ASE) PELA TÉCNICA DE VARREDURA-Z.....	79
6.4	MEDIDA DA SEÇÃO DE CHOQUE DE A2F PELA TÉCNICA DE FLUORESCÊNCIA INDUZIDA POR DOIS FÓTONS PARA A AMOSTRA DE 3.30 nm EM 532 nm	83
7	CONCLUSÕES	87
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	89
	APÊNDICE	97

1 MOTIVAÇÃO

Desde a antiguidade, por volta do século IV antes de Cristo, matemáticos e filósofos gregos eram fascinados pela natureza da luz. Alguns experimentos realizados nos meados do século XVII demonstravam que a luz era formada por partículas e em outros, que descreviam um comportamento ondulatório. Tais resultados revelam que a luz em um momento se comporta como partícula e em outro como uma onda. Até o final do século XIX, os fenômenos que eram estudados pela óptica estavam voltados à interação da luz com a matéria, de modo que as propriedades como refração, difração, reflexão e entre outras eram reconhecidas. Contudo, no início do século XX, a física passou por uma grande revolução a partir da descoberta do *quantum* ou da quantização de energia e posteriormente, a descoberta do efeito fotoelétrico e dos processos de emissão espontânea e estimulada, nos quais mudariam definitivamente a concepção do homem sobre a natureza da luz e sua interação com a matéria [1].

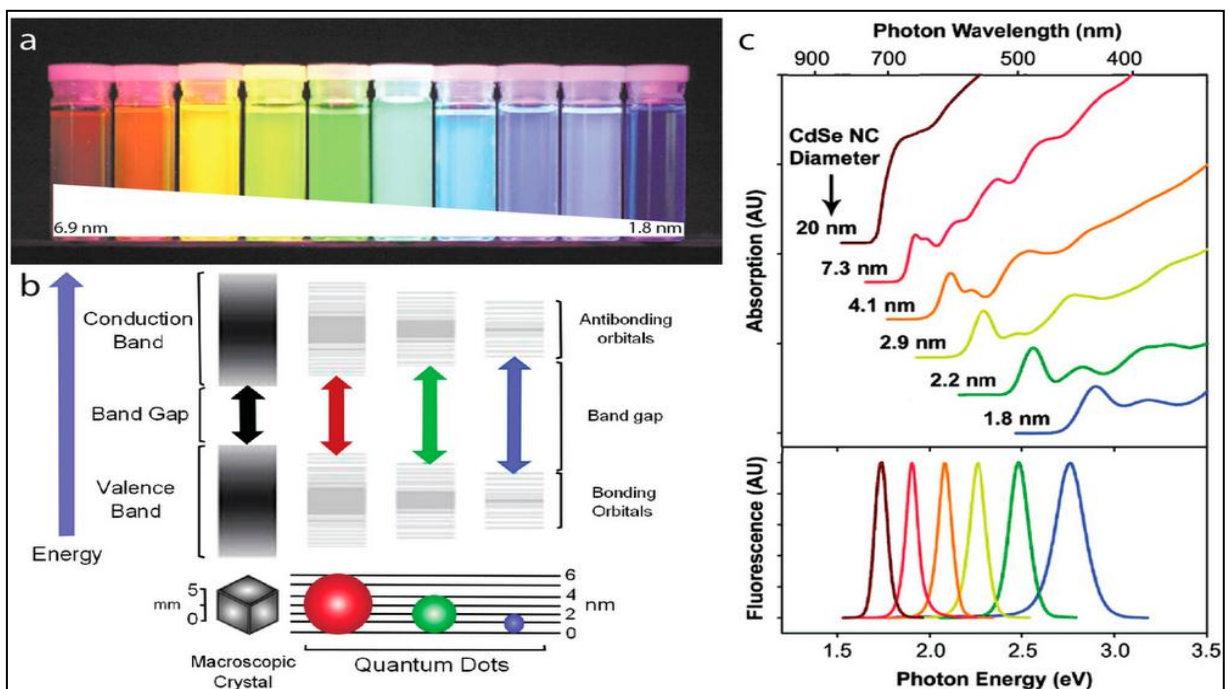
Com a invenção do LASER (*Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation*) em meados do século XX [2], foi possível gerar radiação eletromagnética com altas intensidades, ocasionando uma nova subárea de estudos que é denominada Óptica não linear. Esta área de estudo é responsável por investigar a interação da luz com a matéria em campos elétricos de alta intensidade que são próximos ao campo interatômico. Ao aplicar esta magnitude do campo elétrico no material, o momento de dipolo induzido passa a responder de maneira não harmônica e a resposta do material a esta aplicação, nomeadamente como polarização, não é mais descrita pelo produto da susceptibilidade elétrica pelo campo elétrico, e sim, por uma expansão em série de potências do campo elétrico, $\vec{P} = \vec{\chi}^{(1)} \cdot \vec{E} + \vec{\chi}^{(2)} : \vec{E} \cdot \vec{E} + \vec{\chi}^{(3)} : \vec{E} \cdot \vec{E} \cdot \vec{E} + \dots$ em que o primeiro termo corresponde que a polarização linear do meio e está associado com os índices de absorção e refração linear. Já os demais termos estão associados com a polarização não linear induzida, em especial, $\vec{\chi}^{(3)}$ está associado com o coeficiente de absorção de dois fótons β e índice de refração não linear n_2 . As quantidades $\vec{\chi}^{(1)}, \vec{\chi}^{(2)}, \vec{\chi}^{(3)}, \dots$ estão relacionadas, respectivamente, com as susceptibilidades ópticas lineares e não lineares, no entanto, as últimas são tensores de terceira e quarta ordem. De maneira geral, o índice de ordem 1 está associado com as propriedades ópticas lineares e

não depende da intensidade da radiação incidente e as de ordens maiores que 1 estão relacionadas a processos não lineares que dependem da intensidade [3]. A quantificação da propriedade óptica linear conhecida como seção de choque de A1F, por exemplo, fornece informações sobre a probabilidade de uma molécula ou um NC absorver um fóton. Materiais que possuem valores de seções de choque de A1F mais altas são os melhores candidatos para aplicações tecnológicas. Uma das aplicações mais importantes na atualidade está voltada para a fabricação de células solares [4]. Estes dispositivos produzem corrente elétrica devido à criação de portadores de carga (pares elétrons-buraco) pela radiação da luz solar, desta forma, materiais que tenham um largo espectro de absorção (o sol emite radiação entre 354 nm a 2450 nm aproximadamente com as intensidades mais altas de emissão em torno do espectro visível) e altas seções de choque de A1F nesta região são excelentes candidatos. Já em relação aos processos não lineares, a caracterização da seção de choque de dois fótons (A2F), traz informações sobre a probabilidade de uma molécula ou NC absorver dois fótons em um mesmo processo quântico. Da mesma forma que a seção de choque de A1F, quanto mais alto sua magnitude, melhor candidato as aplicações em tecnologia. O limitador de potência óptica é um dispositivo que absorve mais luz com o aumento da intensidade. Os materiais lineares têm a absorção constante com a intensidade. Estes dispositivos podem ser aplicados, por exemplo, em campos de guerra em que são utilizadas bombas de luz que podem cegar momentaneamente um soldado caso ele não tenha uma proteção ocular constituída em uma tecnologia oriunda da óptica não linear.

Por outro lado, em meados da década de 80, foi reportado teoricamente na literatura [5,6,7] e sintetizado uma década depois [8], uma subclasse de materiais que têm um destaque devido suas propriedades ópticas lineares e não lineares apresentarem uma forte dependência com seu tamanho, esta subclasse são os pontos quânticos ou *Quantum Dots*. Os pontos quânticos são nanocristais (NCs) semicondutores que apresentam dimensões nanométricas (na ordem do raio de *Bohr*) e possuem propriedades *quantum* mecânicas devido ao seu confinamento excitônico. Os regimes de confinamento podem ser classificados de acordo com a relação entre os raios de Bohr do elétron, dos buracos e do éxciton, sendo o éxciton, por sua vez, uma *quasi*-partícula que está associada com a interação elétron-buraco quando ocorre a transição eletrônica. Como consequência desse confinamento, os *quantum dots* apresentam características interessantes, como: espectro discreto

semelhante aos de átomos e moléculas, propriedades ópticas sintonizáveis com o seu tamanho, coeficiente de absorção linear e de dois fótons elevados. Na Figura 1 (a), temos a ilustração com soluções de NCs com diferentes tamanhos mostrando a diferença na frequência da fluorescência. Na Figura 1(b), ilustrando a diferença das estruturas de bandas de um NC e um *bulk*, no qual o *bulk* apresenta uma estrutura de banda eletrônica contínua e o NC praticamente discreta. Além disto, mostra a relação entre o tamanho do NC com a sua fluorescência, ou seja, quanto maior for o nanocristal, menor será seu *band gap* (*red-shift*). Na Figura 1(c), a imagem superior relaciona a absorção do mesmo NC com diferentes tamanhos. É possível notar a discretização da absorção com a diminuição do tamanho devido ao confinamento excitônico. Na imagem inferior, a relação da fluorescência com o tamanho do NC conforme mencionado na Figura 1(b).

Figura 1 - Em (a), temos várias cubetas com soluções de tamanhos distintos do mesmo NC, exibindo a que sua fluorescência tem uma dependência com o tamanho. Em (b), uma ilustração quantitativa da estrutura de bandas de um NC e um *bulk* e novamente a relação da fluorescência com o tamanho. Fica evidente a discretização com a diminuição do tamanho do NC. Em (c), espectros de absorção e fluorescência ilustrando, respectivamente, a discretização da estrutura de bandas e sintonização da fluorescência com o tamanho do NC



Fonte: [9].

Neste contexto, o objetivo dessa dissertação é implementar técnicas experimentais ópticas para: a quantificação da seção de choque de A1F para o cálculo da concentração de NCs de CdTe em solução pela técnica de saturação da PL, determinação da seção de choque do estado excitado via técnica de Varredura-Z, estudo da dinâmica de supressão da fluorescência utilizando um aparato experimental similar ao da técnica da saturação da PL e a determinação da seção de choque de A2F pela técnica de fluorescência induzida por A2F. Como esse trabalho é direcionado a implementação de técnicas experimentais, é fundamental selecionar amostras que foram amplamente estudadas e têm suas propriedades ópticas bem determinadas na literatura. Em consequência, neste estudo foram selecionados os NCs de CdTe.

Por fim, essa dissertação será dividida da seguinte forma: no Capítulo 2 e 3, será feita uma revisão na literatura apresentando uma descrição sobre óptica linear e não linear. Em óptica não linear serão abordadas as propriedades ópticas não lineares originadas pela susceptibilidade elétrica de ordem 1, 2 e 3. No Capítulo 4, será apresentada a fundamentação teórica sobre nanocristais semicondutores que, por sua vez, irá abordar de uma maneira mais detalhada, como ocorre a absorção de luz nestes QDs contemplando um modelo teórico que descreve razoavelmente bem a distribuição eletrônica em nanocristais semicondutores, chamado Modelo de Massa Efetiva de duas bandas parabólicas. No Capítulo 5, serão apresentados os aparatos experimentais utilizados e sobre os NCs semicondutores de CdTe. Vale a pena ressaltar que todo o aparato óptico do experimento foi desenvolvido no laboratório de espectroscopia óptica e fotônica e o material foi cedido pela Universidade Federal de São João Del-Rey (UFSJ). No Capítulo 6, serão apresentados os resultados e discussões pertinentes aos resultados experimentais obtidos confrontando com o que teve reportado na literatura. No Capítulo 7, a conclusão sobre este trabalho e, por fim, as referências bibliográficas e o apêndice.

2 FUNDAMENTOS DA ÓPTICA LINEAR E NÃO LINEAR

2.1 INTRODUÇÃO

Com a descoberta do laser por Maiman [2] em meados de 1960, experimentos relacionados à interação da luz com a matéria foram elaborados com luz de baixa intensidade (muito menor que o campo interatômico) que geram efeitos lineares como: absorção, refração e espalhamento linear, ficaram um pouco de lado e os experimentos relacionados com a utilização de luz de altas intensidades que, de um modo geral, promovem uma modificação nas propriedades ópticas do material e induz efeitos que dependem da intensidade da luz incidente, começaram a ganhar espaço se tornando o que classificamos atualmente como óptica não linear. O experimento que demarca esta nova linha de pesquisa foi feito por Franken et. al [10] em 1961, em que foi observado que um cristal de quartzo quando incidido por um laser de rubi de alta intensidade, gerava luz com o dobro da frequência incidente que é conhecido como geração de segundo harmônico.

Neste capítulo a interação da luz com a matéria será abordado de uma maneira clássica, suficiente para o entendimento qualitativo. Em um primeiro momento, serão apresentados os efeitos lineares e, em seguida, efeitos não lineares induzidos pela utilização da radiação da luz com altas intensidades.

2.2 INTERAÇÃO DA LUZ COM A MATÉRIA EM REGIME DE BAIXAS INTENSIDADES

A interação da luz com a matéria, independente da intensidade aplicada, pode ser descrita através da polarização induzida no meio pelo campo elétrico. Quando um campo elétrico incide sobre um átomo, o efeito resultante é um momento de dipolo induzido que desloca o elétron de sua posição de equilíbrio fornecido pela seguinte relação [11]:

$$\vec{\mu}(t) = -e\vec{r}(t) \quad (1)$$

em que e é o módulo da carga do elétron e r é o deslocamento induzido pela presença do campo elétrico. Contudo, um material é composto por N átomos por

unidade de volume, logo, a polarização do material é dada pela soma de todos os dipolos induzidos no volume [11]:

$$\vec{P}(t) = -Ne\vec{r}(t) \quad (2)$$

Mas a polarização para um campo óptico de baixa intensidade, que é obtido com um laser CW, considerando um material isotrópico, pode ser descrita em termos do produto escalar entre a susceptibilidade elétrica de primeira ordem, permissividade elétrica do vácuo e do campo elétrico aplicado [11]:

$$\vec{P}(t) = \varepsilon_0 \chi^{(1)} \vec{E}(t) \quad (3)$$

Igualando as equações 2 e 3, tem-se que susceptibilidade elétrica de primeira ordem é dada por [11]:

$$\chi^{(1)} = -\frac{Ne}{\varepsilon_0} \frac{\vec{r}(t)}{\vec{E}(t)} \quad (4)$$

A susceptibilidade óptica de primeira ordem, $\chi^{(1)}$, está relacionada com as propriedades ópticas de absorção e refração linear. Considerando um tratamento puramente clássico, pode-se utilizar o modelo de Lorentz, no qual o elétron está ligado ao núcleo por uma mola de constante elástica, K , com um fator de amortecimento (b) e uma força externa (campo elétrico), que produz uma força perturbativa no sistema massa-mola conforme mostrado na Figura 2. Como a massa do núcleo é muito maior que a do elétron é desprezada a oscilação nuclear e considerado apenas a oscilação do elétron em relação ao núcleo.

Utilizando a segunda Lei de Newton no modelo acima, a equação diferencial para a oscilação harmônica forçada do elétron é dada por [11]:

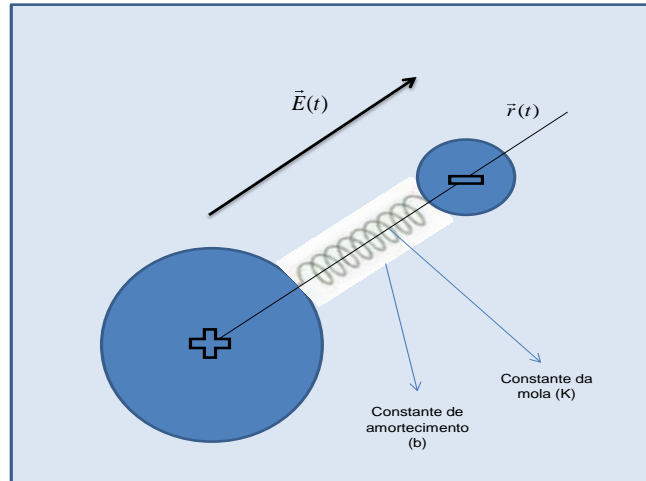
$$m_e \frac{d^2 \vec{r}(t)}{dt^2} = -b \frac{d\vec{r}(t)}{dt} - K\vec{r}(t) - e\vec{E}(t) \quad (5)$$

em que m_e é a massa do elétron, b é o fator de amortecimento, e é a carga do elétron e $e\vec{E}(t)$ é a força elétrica que corresponde que a aplicação do campo elétrico. A solução da equação diferencial de segunda ordem linear não homogênea é dada por [11]:

$$\vec{r}(t) = \frac{-e}{m_e[(\omega_0^2 - \omega^2) - i\gamma\omega]} \vec{E}(t) \quad (6)$$

em que $\omega_0 = \sqrt{\frac{K}{m_e}}$ é a frequência de ressonância do átomo, ω a frequência de oscilação do campo elétrico e $\gamma = \frac{b}{m_e}$ é a constante de amortecimento.

Figura 2 - Modelo de Lorentz para a interação do campo elétrico com um átomo resultando no movimento harmônico forçado



Fonte: Autor.

Substituindo a equação 6 em 4:

$$\chi^{(1)} = \left(\frac{Ne^2}{\epsilon_0 m} \right) \frac{1}{[(\omega_0^2 - \omega^2) - i\gamma\omega]} \quad (7)$$

em que a susceptibilidade é uma variável complexa composta por um termo real e imaginário. Contudo, utilizando a equação de onda eletromagnética propagando em um meio material, tem-se a seguinte relação [11]:

$$n = \sqrt{1 + \chi^{(1)}} = n_r + i\kappa \quad (8)$$

A parte real de $\chi^{(1)}$ está associada com o índice de refração (n) e a imaginária com a absorção linear (κ). Considerando que a susceptibilidade tem valores muito menores que 1, a relação acima pode ser expandida em série de potências e truncada no primeiro termo, assim [11]:

$$n = 1 + \frac{1}{2} \chi^{(1)} = 1 + \frac{1}{2} [\text{Re}(\chi) + i\text{Im}(\chi)] = n_r + i\kappa \quad (9)$$

Multiplicando e dividindo a equação (7) pelo complexo conjugado, é separado o termo real do imaginário e aplicando na equação (9), obtêm-se as seguintes relações funcionais para o índice de refração e absorção linear [11]:

$$n(\omega) = 1 + \frac{1}{2} \frac{Ne^2}{\varepsilon_0 m_e} \frac{(\omega_0^2 - \omega^2)}{[(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \gamma\omega^2]} \quad (10)$$

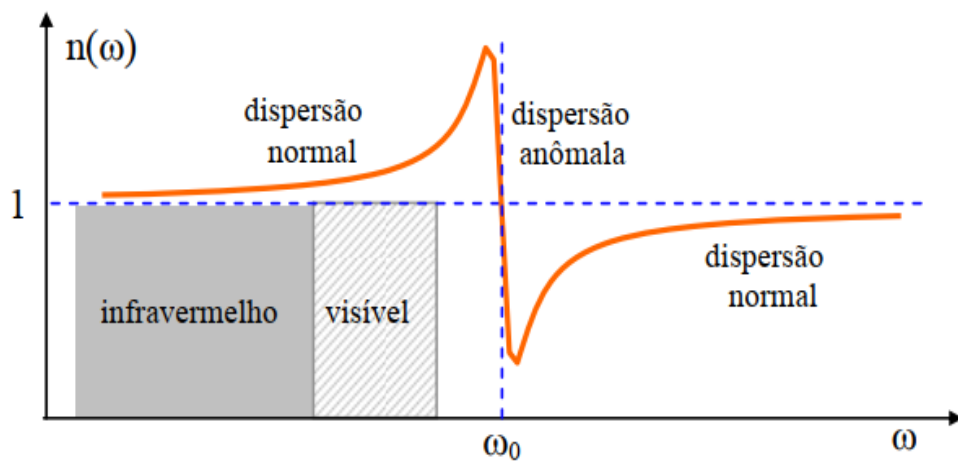
$$\alpha(\omega) = \left(\frac{Ne^2}{c\varepsilon_0 m_e} \right) \frac{\gamma\omega^2}{[(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \gamma\omega^2]} \quad (11)$$

Em análise das equações obtidas, observa-se que tanto o índice de refração quanto a absorção linear apresentam uma dependência com a frequência incidente, todavia, ambas têm uma forma de linha com comportamentos bem distintos. Para o índice de refração ou dispersão cromática da luz, existem três regiões bem definidas de acordo com a faixa de frequências. Em frequências no infravermelho e no visível, o índice de refração aumenta até chegar em ω_0 , esta região é definida como dispersão normal. Quando estiver em torno de ω_0 , a região é denominada dispersão anômala por apresentar uma diminuição do índice de refração com o aumento da frequência e por fim, a última região também conhecida como dispersão normal pela mesma justificativa da primeira região. As Figuras 3 e 4 mostram o comportamento

do índice de refração e da absorção em função da frequência de excitação, respectivamente.

Para a absorção linear, tem-se uma forma de linha bem conhecida que é chamada de curva lorentziana. A característica desta curva é que possui um pico bem definido e a diminuição ou aumento de sua largura está associada com o coeficiente de amortecimento. Este resultado indica que o material tem o maior valor do coeficiente de absorção quando a frequência incidente estiver em torno de sua frequência natural de oscilação.

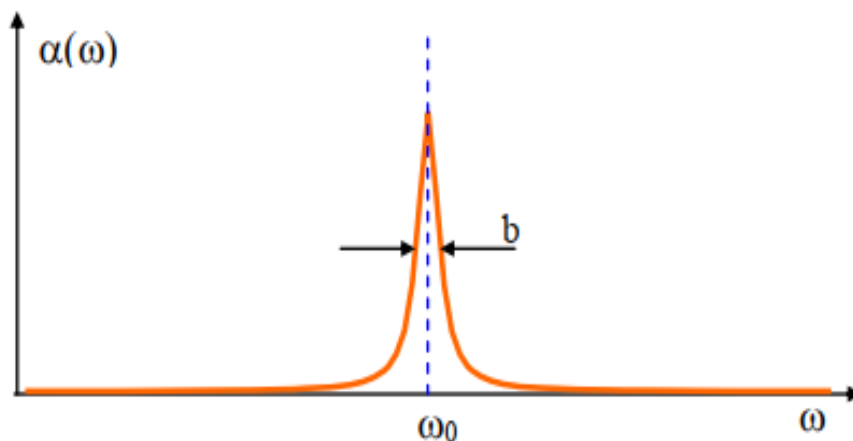
Figura 3 - Forma de linha do índice de refração linear dependente da frequência da luz incidente



Fonte: [11].

Abaixo segue uma representação deste resultado:

Figura 4 - Forma de linha Lorentziana da absorção linear dependente da frequência da luz incidente



Fonte: [11].

Através do modelo clássico de Lorentz que não leva em consideração o acoplamento dos osciladores, e sim, o princípio da superposição com osciladores harmônicos amortecidos é possível descrever propriedades ópticas lineares que são comprovadas experimentalmente. Um fato que deve ser ressaltado que acontece em ambos os efeitos lineares, refração e absorção, é a não dependência da intensidade da radiação da luz incidente. Na próxima seção que irá discorrer sobre a interação da luz com a matéria em regimes de altas intensidades, os efeitos gerados denominados não lineares são dependentes da intensidade de luz aplicada no material.

2.3 INTERAÇÃO DA LUZ COM A MATÉRIA EM REGIME DE ALTAS INTENSIDADES

Como visto na seção anterior, quando a luz interage com a matéria com um campo óptico de baixa intensidade, valor muito menor que o campo interatômico, ordem de $\sim 10^8$ V/cm, a força eletromagnética não é capaz de produzir uma perturbação de modo que as cargas oscilem não harmonicamente, e isto, resulta em propriedades ópticas lineares que não possuem dependência com a intensidade incidente. Logo, quando o campo óptico fica próximo da ordem do campo interatômico, valores em torno de 10^7 V/cm, as cargas começam a oscilar de forma não harmônica sendo responsável pelo aparecimento de efeitos não lineares. Este novo comportamento das cargas devido à aplicação de um campo de alta intensidade pode ser descrito pelo modelo de Lorentz, de maneira similar a Equação 5, contudo, com a adição de termos forçados ou não harmônicos:

$$m_e \frac{d^2 \vec{r}(t)}{dt^2} = -b \frac{d\vec{r}(t)}{dt} - K\vec{r}(t) - \underbrace{e\vec{E}(t) - a\vec{r}^2(t) - c\vec{r}^3(t)}_{\text{termos não harmônicos}} \dots \quad (12)$$

em que m_e é a massa do elétron, b é o fator de amortecimento, K a constante da mola, e carga do elétron e os termos a e c são as constantes dos termos não harmônicos da força. A solução não é trivial devido ser uma equação diferencial de segunda ordem não homogênea e não linear, porém, pode-se fazer uma boa

aproximação utilizando o método perturbativo em relação à $r(t)$ em que os termos não harmônicos obedeçam a seguinte relação:

$$a\vec{r}^2(t) \ll \omega_0^2 \vec{r}(t), c\vec{r}^3(t) \ll \omega_0^2 \vec{r}(t), \dots \quad (13)$$

Resolvendo a equação (12), tem-se que a polarização induzida no meio torna-se não linear em relação ao campo elétrico e a susceptibilidade elétrica do material passa a ser uma função do campo aplicado, $\vec{P} = \varepsilon_0 \vec{\chi}(\vec{E}) \vec{E}$. Logo, ela pode ser descrita como uma série de potências do campo elétrico:

$$\vec{P}(\vec{r}, t) = \varepsilon_0 (\vec{\chi}^{(1)} \vec{E} + \vec{\chi}^{(2)} : \vec{E}^2 + \vec{\chi}^{(3)} : \vec{E}^3 + \vec{\chi}^{(4)} :: \vec{E}^4 + \dots + \vec{\chi}^{(n)} \vec{E}^n) \quad (14)$$

em que o primeiro termo representa a polarização linear do meio e os posteriores estão relacionados com a polarização não linear induzida. O aparecimento das susceptibilidades ópticas de ordem superior a 1, são denominadas como susceptibilidades ópticas não-lineares e aparecem com a adição dos termos não harmônicos na equação 12 e são tensores que carregam as propriedades ópticas que dependem da simetria do material e intensidade do campo óptico. Por exemplo, as quantidades $\vec{\chi}^{(2)}$ e $\vec{\chi}^{(3)}$ são, respectivamente, as susceptibilidades ópticas não lineares de segunda e terceira ordem e suas magnitudes possuem valores, respectivamente, em torno de $10^{-12} m/V$ e $10^{-24} m^2/V^2$ calculados com a seguinte relação [3]:

$$\|\vec{\chi}^{(n)}\| \approx \frac{1}{\|\vec{E}_{at}\|^{n-1}} \quad (15)$$

em que E_{at} é o campo elétrico produzido pelo átomo de hidrogênio ($5.14 \times 10^{-11} V/m$) e n a ordem da susceptibilidade óptica não linear. Logo, o interessante é a busca por materiais que apresentem valores altos destas quantidades ao invés da aplicação de altas intensidades do campo. O coeficiente $\vec{\chi}^{(2)}$ é um tensor de terceira ordem com o campo e seu módulo descreve a intensidade de processos ópticos não lineares de segunda ordem como a geração de segundo harmônico (SHG), soma e diferença de frequência, oscilação e amplificação paramétrica. O coeficiente $\vec{\chi}^{(3)}$ é

um tensor de quarta ordem com o campo sendo responsável pelos fenômenos como absorção de dois fótons e índice de refração não linear. Nas próximas seções serão aprofundados os efeitos não lineares originados pela polarização de primeira, segunda e terceira ordem e termos superiores, não serão descritos nesta dissertação, porque além de ser dificilmente observados em materiais, saem do objetivo principal deste trabalho.

3 PROCESSOS NÃO LINEARES

3.1 POLARIZAÇÃO DE PRIMEIRA ORDEM

3.1.1 Absorção Saturada e Saturada Reversa

A óptica não linear de um ponto de vista mais rigoroso é aquela que descreve polarizações induzidas que não são lineares com o campo elétrico, contudo, também tem sido associada a fenômenos que dependem da amplitude do campo elétrico no regime de campo intenso na ordem de $\frac{GW}{cm^2}$. A polarização de primeira ordem, em materiais em que ocorrem a absorção do estado excitado, o regime de campo intenso promove uma modificação entre as populações dos estados de energia do material devido à diferença dos valores da seção de choque do estado fundamental e excitados do material. A mudança ocorre exclusivamente na susceptibilidade óptica de primeira ordem que, por simplicidade de cálculos, considera-se um sistema de dois níveis sendo descrito como [12]:

$$\vec{\chi}^{(1)} = n_g \vec{\chi}_g^{(1)} + n_e \vec{\chi}_e^{(1)} \quad (16)$$

em que n_g e n_e descrevem, respectivamente, as frações da população no estado fundamental $\vec{\chi}_g^{(1)}$ e excitado $\vec{\chi}_e^{(1)}$ e, respectivamente, as susceptibilidades ópticas de primeira ordem do estado fundamental e excitado. Sabendo que $n_g + n_e = 1$ e $N_0 = N_e + N_g$, em que N_0 é a quantidade total de moléculas, N_e e N_g a população nos estados, respectivamente, excitado e fundamental, pode-se reescrever a equação 16 e depois aplicá-la na equação 3 para encontrar a nova polarização no regime de alta intensidade, logo [12]:

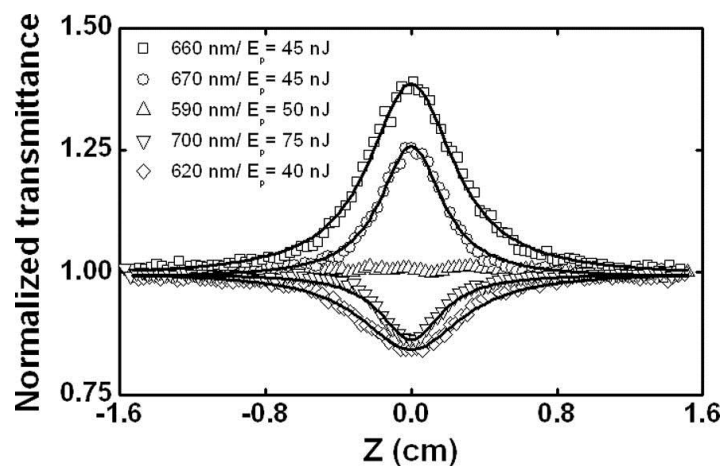
$$\vec{P} = \underbrace{\epsilon_0 \vec{\chi}^{(1)}}_{\text{Termo Linear}} \cdot \vec{E} + \underbrace{\frac{N_e}{N_0} (\vec{\chi}_e^{(1)} - \vec{\chi}_g^{(1)})}_{\text{Termo Não linear}} \cdot \vec{E} \quad (17)$$

além dos efeitos de absorção e índice de refração linear, aparece outro termo não linear, pois a fração da população do estado excitado N_e depende da amplitude do campo elétrico aplicado. Estes termos não lineares estão associados aos fenômenos conhecidos, como: absorção saturada e absorção saturada reversa. A absorção saturada ocorre quando a seção de choque do estado excitado é menor que a do estado fundamental. A seção de choque descreve a probabilidade que a transição ocorra. De uma maneira mais didática, podemos dizer que o coeficiente de absorção total do material é uma função da intensidade aplicada:

$$\alpha_{total}(I) = \frac{\alpha_0}{1 + \frac{I}{I_s}} \quad (18)$$

em que α_0 é o coeficiente de absorção linear, I a intensidade incidente e I_s a intensidade de saturação. Em análise, a equação 18, tem-se que a absorção total do material diminui com o aumento da intensidade aplicada, ou seja, a transmitância aumenta.

Figura 5 - Assinatura Z para LuPc₂ (bisftalocianina de lutécio) diluído em clorofórmio para diferentes frequências e valores de pulsos de energia. A concentração utilizada para medir o efeito da absorção saturada foi de 5 a 10 vezes menor em relação à absorção saturada reversa



Fonte: [13].

Na absorção saturada reversa é o efeito oposto da absorção saturada. A seção de choque do estado excitado é maior que a do estado fundamental. Nesta

condição o coeficiente de absorção é maior quando parte das moléculas estão no estado excitado, como resultado a absorção total do material é elevada com o aumento da intensidade aplicada, ou seja, a transmitância diminui. Uma técnica muito utilizada para a detecção destes efeitos é a Varredura-Z que será detalhada nos próximos capítulos e foi desenvolvida desde o início no Laboratório de Espectroscopia Óptica e Fotônica neste trabalho. A Figura 5 mostra um exemplo desta técnica obtida na Ref. [13]. Eles investigaram uma solução de LuPc₂ diluída em clorofórmio utilizando um laser com perfil gaussiano e duração temporal na ordem de femtossegundos para diferentes frequências em que foi obtida a assinatura Varredura-Z para os processos de absorção saturada e saturada reversa.

3.2 POLARIZAÇÃO DE SEGUNDA ORDEM

A polarização de segunda ordem está associada com a susceptibilidade óptica de segunda ordem que é responsável pela produção de efeitos, como: a geração de segundo harmônico (SHG) e a soma e diferença de frequências que são classificados como processos paramétricos observados exclusivamente em meios não centrossimétricos. Considerando que um feixe incida sobre um meio e seja composto por duas componentes de frequências diferentes [3], temos que:

$$\vec{E}(t) = \vec{E}_1 e^{-i\omega_1 t} + \vec{E}_2 e^{-i\omega_2 t} + c.c \quad (19)$$

em que o termo c.c na Equação 19 é o complexo conjugado correspondente de cada campo. Supondo que o meio seja não linear e contenha apenas a susceptibilidade óptica de segunda ordem, logo a polarização de segunda ordem pode ser descrita como [3]:

$$\vec{P}^{(2)}(t) = \epsilon_0 \vec{\chi}^{(2)} : \left(\vec{E}(t) \right)^2 \quad (20)$$

em que $\vec{\chi}^{(2)}$ é um tensor de ordem 3. Aplicando o campo elétrico da equação 19, tem-se que a polarização não linear de segunda ordem é dada por [3]:

$$\vec{P}^{(2)}(t) = \varepsilon_0 \vec{\chi}^{(2)} : \left[E_1^2 e^{-2i\omega_1 t} + E_2^2 e^{-2i\omega_2 t} + 2E_1 E_2 e^{-i(\omega_1 + \omega_2)t} + 2E_1 E_2^* e^{-i(\omega_1 - \omega_2)t} + c.c \right] + 2\varepsilon_0 \vec{\chi}^{(2)} : \left[E_1 E_1^* + E_2 E_2^* \right] \quad (21)$$

de uma forma mais compacta, a equação 21 pode ser descrita como [3]:

$$\vec{P}^{(2)}(t) = \sum_n \vec{P}(\omega_n) e^{-i\omega_n t} \quad (22)$$

Todos estes processos são descritos pela parte real da susceptibilidade óptica de segunda ordem e, conforme descrito anteriormente, são classificados como efeitos paramétricos. Tais efeitos envolvem apenas as transições de energia em níveis virtuais.

Tabela 1 - Relação dos efeitos não lineares paramétricos relacionados com a susceptibilidade óptica de segunda ordem

Efeito de $\vec{\chi}^{(2)}$	$P(\omega_i)$
Geração de segundo harmônico	$P^{(2)}(2\omega_1) = \vec{\chi}^{(2)} \left \vec{E}_1 \right ^2$
Geração de segundo harmônico	$P^{(2)}(2\omega_2) = \vec{\chi}^{(2)} \left \vec{E}_2 \right ^2$
Soma de frequências	$P^{(2)}(\omega_1 + \omega_2) = \vec{\chi}^{(2)} \vec{E}_1 \vec{E}_2$
Diferença de frequências	$P^{(2)}(\omega_1 - \omega_2) = \vec{\chi}^{(2)} \vec{E}_1 \vec{E}_2^*$
Retificação óptica	$P^{(2)}(0) = 2\vec{\chi}^{(2)} (\vec{E}_1 \vec{E}_1^* + \vec{E}_2 \vec{E}_2^*)$

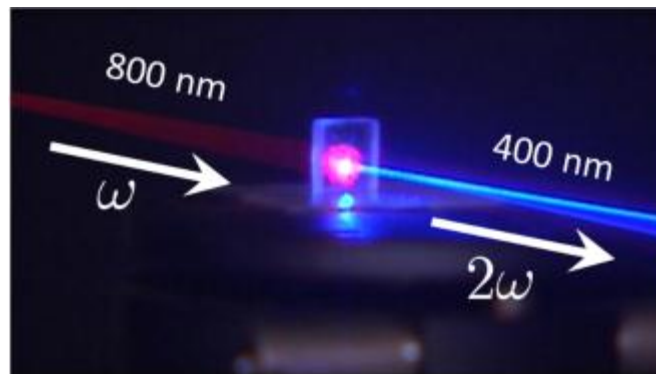
Fonte: autor.

Os processos de geração de segundo harmônico e soma e diferenças de frequências estão associados, em sua maior parte, na aplicação de um dispositivo muito utilizado em laboratórios avançados de óptica para criação de lasers de multifrequências denominado Amplificador Óptico Paramétrico (APO). Neste trabalho foi utilizada a geração de segundo harmônico, portanto, este assunto será abordado mais detalhadamente.

3.2.1 GERAÇÃO DE SEGUNDO HARMÔNICO

A geração de segundo harmônico (SHG) está correlacionada com o efeito de conversão de frequência, no qual uma onda eletromagnética de frequência ω , ao se propagar em um meio não linear que contenha a susceptibilidade óptica de segunda ordem, gera outra onda com o dobro da frequência incidente 2ω . Pela perspectiva da mecânica quântica, entende-se que dois fótons de frequência ω são aniquilados e, deste modo, é criado um fóton de frequência 2ω , como o ilustrado na Figura 6.

Figura 6 - Geração do segundo harmônico. Uma onda de frequência ω gera outra onda com o dobro da frequência 2ω em consequência de uma alta potência aplicada em um meio não linear que apresente a susceptibilidade óptica de segunda ordem



Fonte: [14].

Considerando que o meio possui $\tilde{\chi}^{(2)}$ e uma onda plana se propaga na direção z descrita por $\vec{E} = \vec{E}_0 \cos(\omega t - kz)$, em que ω é a frequência da onda e k o vetor de onda incida neste meio, a polarização de segunda ordem pode ser e calculada através da equação 20, substituindo o campo elétrico:

$$\vec{P} = \frac{1}{2} \epsilon_0 \tilde{\chi}^{(2)} |\vec{E}_0|^2 (1 + \cos(2\omega t - 2kz)) \quad (23)$$

logo a equação de onda com a adição do termo não linear pode ser descrita pela equação de Maxwell na matéria [15]:

$$\nabla^2 \vec{E} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} = \frac{1}{\epsilon_0 c^2} \frac{\partial^2 \vec{P}}{\partial t^2} \quad (24)$$

A solução desta equação é trabalhosa e sua resolução encontra-se na referência [3] fornecendo a amplitude do campo elétrico, contudo, tem-se que a intensidade do laser de excitação pode ser calculada por [3]:

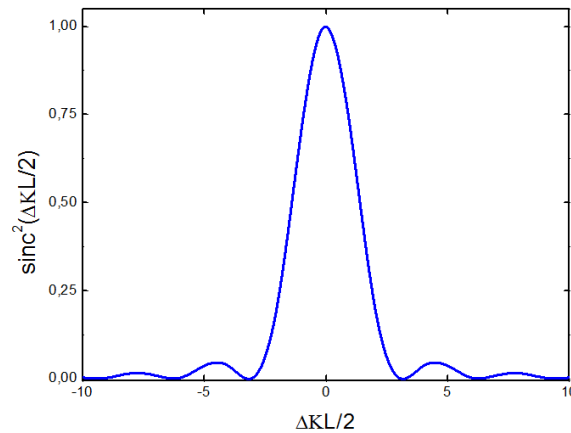
$$I = \frac{n}{2\sqrt{\mu_0 \epsilon_0}} |E_0|^2 \quad (25)$$

em que μ_0 é a permeabilidade magnética do vácuo, ϵ_0 permissividade elétrica no vácuo, n o índice de refração do meio. Por fim, substituindo a solução da equação 24 em 25, tem-se que a intensidade do segundo harmônico (SHG) gerado ao longo de um cristal de comprimento l é dada por:

$$I(2\omega) = \frac{1}{2} \frac{\omega^2 \left(\vec{\chi}^{(2)} \right)^2}{n_{2\omega} n_{\omega}^2 c^3 \epsilon_0} l^2 \left(\sin c \left(\frac{\Delta \vec{k} l}{2} \right) \right)^2 I^2(\omega) \quad (26)$$

em que $\Delta \vec{k} = \vec{k}(2\omega) - 2\vec{k}(\omega)$ e n_{ω} e $n_{2\omega}$ são os índices de refração, respectivamente, fundamental e do segundo harmônico e $I(\omega)$ a intensidade do campo incidente. Em análise da equação 26, nota-se que a intensidade da geração do segundo harmônico tem uma dependência interessante com a fase entre o campo incidente e o campo gerado pela SHG. A intensidade será máxima quando ocorrer o casamento de fase, ou seja, o termo $\Delta \vec{k}$ seja igual a zero que implica que os índices de refração sejam iguais $n_{\omega} = n_{2\omega}$ e diminui de maneira acentuada caso esta condição não aconteça. Esta condição não acontece em materiais isotrópicos devido à dispersão cromática do índice de refração em função da frequência. Geralmente são utilizados cristais anisotrópicos que sejam birrefringentes sendo possível ocorrer a condição do casamento de fase. A Figura 7 ilustra a relação da intensidade da geração do segundo harmônico em função do casamento de fase.

Figura 7 - Intensidade da geração do segundo harmônico em função do casamento de fase ($\Delta kL/2$)



Fonte: autor.

Além da aplicação do SHG no amplificador óptico paramétrico, também pode ser utilizado para: identificar as estruturas de simetria em superfície de materiais e a microscopia em alta resolução para a caracterização de materiais biológicos. Estas duas aplicações são possíveis, respectivamente, porque materiais simétricos não geram o efeito e a autocalização associado com comprimento de onda de excitação longo.

3.3 POLARIZAÇÃO DE TERCEIRA ORDEM

Análogo à polarização de segunda ordem, a polarização de terceira ordem está associada com a susceptibilidade óptica de terceira ordem, $\vec{\chi}^{(3)}$, que é responsável pela geração de uma gama maior de processos não lineares. Isto pode ser explicado pelo aumento de uma ordem no grau do tensor da susceptibilidade apresentando também efeitos não paramétricos, ou seja, processos que envolvem transições eletrônicas para estados reais de energia que não são vistos em $\vec{\chi}^{(2)}$. Os dois processos mais conhecidos relacionados a $\vec{\chi}^{(3)}$ são: índice de refração não linear e absorção de dois fótons. Fazendo um cálculo similar ao realizado para encontrar os termos não lineares na polarização de segunda ordem, porém considerando um campo elétrico incidente com três frequências distintas [3], pode-se encontrar a polarização de terceira ordem pela seguinte relação:

$$\vec{P}^{(3)}(t) = \varepsilon_0 \vec{\chi}^{(3)} : (\vec{E}(t))^3 \quad (27)$$

em que $\vec{\chi}^{(3)}$ é um tensor de quarta ordem. Substituindo o campo indicado acima, tem-se que o resultado é uma expressão da polarização de terceira ordem composta por 44 termos de frequências distintas. De maneira explícita são: $\omega_1, \omega_2, \omega_3, 3\omega_1, 3\omega_2, 3\omega_3, (\omega_1 + \omega_2 + \omega_3), (\omega_1 + \omega_2 - \omega_3), (\omega_1 - \omega_2 + \omega_3), (-\omega_1 + \omega_2 + \omega_3), (2\omega_1 \pm \omega_2), (2\omega_1 \pm \omega_3), (2\omega_2 \pm \omega_1)$. Agrupando estes termos em relação à combinação das frequências, podemos apresentar a Tabela 2.

Tabela 2 - Relação dos efeitos não lineares paramétricos relacionados com a susceptibilidade óptica de terceira ordem

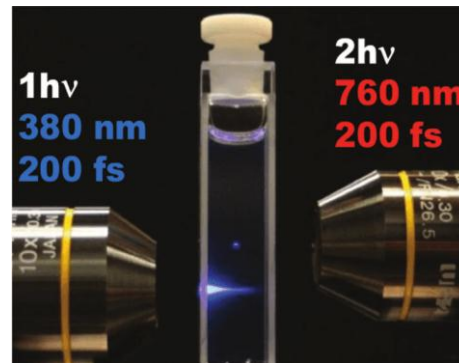
Efeito de $\vec{\chi}^{(3)}$	Combinação da frequências ω_i
Geração de terceiro harmônico	$\omega_1 = \omega_2 = \omega_3 = \omega, \omega_4 = \omega$
Soma de frequências	$\omega_1, \omega_2, \omega_3, \omega_4 = \omega_1 + \omega_2 + \omega_3$
Efeito Raman estimulado	$\omega_1 \neq \omega_2 \neq \omega_3, \omega_1 - \omega_2 = \omega_{mg}$
Efeito Kerr	$\omega_1 = \omega_2 = -\omega_3 = \omega, \omega_4 = \omega$
Absorção de dois fótons	$\omega_1 = -\omega_3 = \omega_2 = \omega, \omega_4 = \omega$

Fonte: autor.

O efeito Kerr e a absorção de dois fótons são os processos não lineares de terceira ordem que mais apresentam aplicações. Por exemplo, no efeito Kerr, o índice de refração está associado com a dispersão da luz, logo a busca por materiais que tenham n_2 com valores altos resultam em dispositivos conhecidos como chaves ópticas ultrarrápidas. A absorção de dois fótons possui duas características interessantes: a excitação acontece, em geral, na região do infravermelho em que o dano e o espalhamento no material são reduzidos quando comparado à excitação no ultravioleta e, além disto, possui uma dependência quadrática com a intensidade do laser de excitação aplicado. Desta forma, a Figura 8 ilustra esta característica que confere o confinamento espacial da excitação.

Desta maneira, a aplicação tecnológica em que se utiliza o princípio da A2F é vasta. A seguir é dada uma descrição sucinta de algumas aplicações como limitação óptica de potência, microscopia óptica não linear e armazenamento óptico.

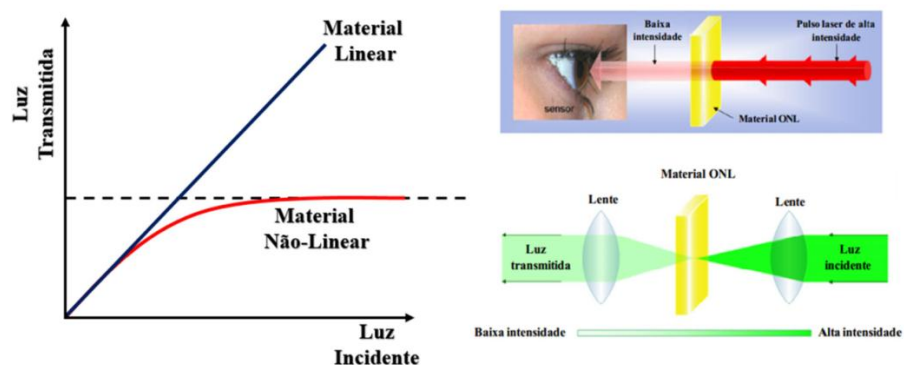
Figura 8 - À direita, ilustração do confinamento espacial da excitação gerado pela absorção de dois fótons e a esquerda, a excitação por absorção de um fóton



Fonte: [15].

Limitação da potência óptica: estes dispositivos reduzem a intensidade da luz transmitida com o aumento da incidente.

Figura 9 - Ilustração do mecanismo do limitador óptico



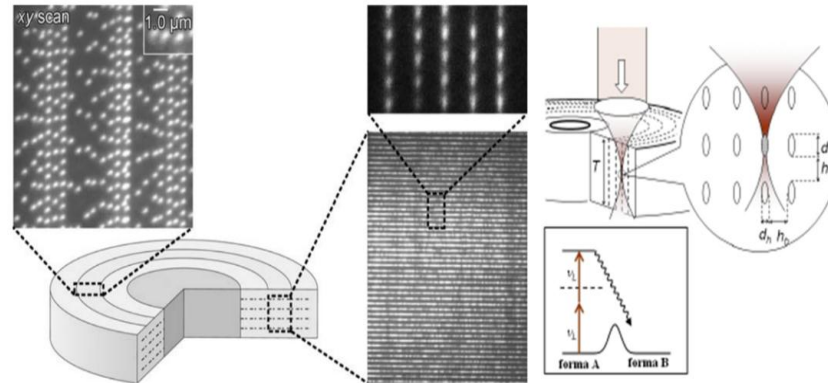
Fonte: [17].

Com estes dispositivos, materiais com alta seção de choque de absorção dois e três fótons, são utilizadas com o intuito de absorver a luz com alta intensidade e diminuir a intensidade transmitida, podendo ser utilizado em filtros de luz, óculos protetores, entre outros [17].

Armazenamento óptico tridimensional: Utilização da técnica de absorção de dois fótons para armazenamento de dados em dispositivos ópticos regraváveis, em que a vantagem está no armazenamento tridimensional, que pode aumentar de 100 a 1000 vezes a capacidade de retenção de dados em discos ópticos (Figura 11). Nessa técnica, a luz é focalizada em uma objetiva com alta

abertura numérica, concentrando a potência da luz incidente em um pequeno ponto nesse volume.

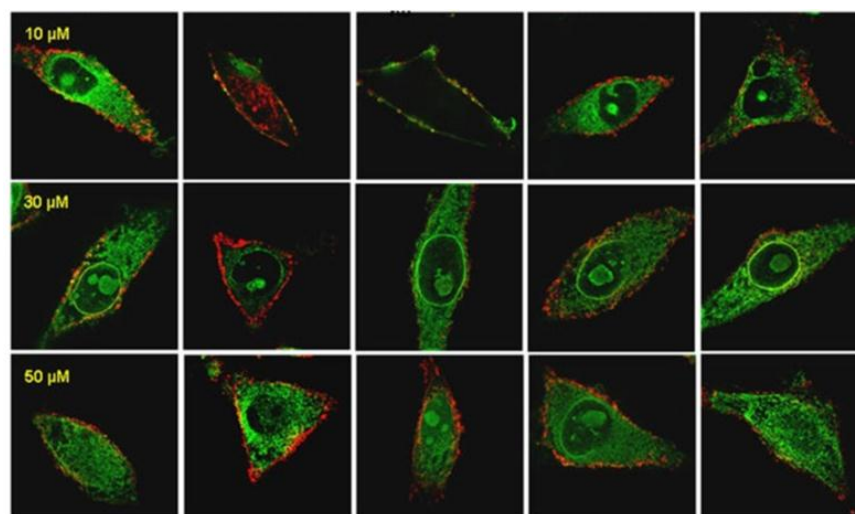
Figura 10 - Utilização da A2F para aumentar a capacidade de armazenamento em discos ópticos



Fonte: [17].

Microscopia de fluorescência excitada por A2F: Esta técnica permite obter imagens com alta resolução e profundidade em tecidos, células, tumores, etc. como pode ser visto na Figura 10. Este processo utiliza um corante fluorescente que só é excitado na região do infravermelho, possibilitando uma maior profundidade de penetração do feixe no tecido. Assim, para uma excitação, será necessário absorver dois fótons pelo corante, resultando na emissão de luz visível.

Figura 11 - Microscopia de fluorescência excitada sendo utilizada em células de câncer de mama



Fonte: [18].

3.2.1 Índice de refração não linear

Considerando um campo elétrico monocromático, meio isotrópico e centrossimétrico para que a susceptibilidade de segunda ordem possa ser negligenciada, pode-se escrever a polarização induzida no meio não linear como:

$$\vec{P}(\omega) = \varepsilon_0 \left[\vec{\chi}^{(1)} + 3\vec{\chi}^{(3)} \vec{E}(\omega) \vec{E}^*(\omega) \right] \vec{E}(\omega) \quad (28)$$

assim como a susceptibilidade óptica não linear de primeira ordem tem-se que $\chi^{(3)}$ possui um termo real e imaginário:

$$\vec{\chi}^{(3)} = \text{Re}\{\vec{\chi}^{(3)}\} + i \text{Im}\{\vec{\chi}^{(3)}\} \quad (29)$$

logo, a parte real está associada com o efeito Kerr e a imaginária com o coeficiente de absorção de dois fótons. O índice de refração não linear pode ser descrito como:

$$n(I) = n_0 + n_2 I \quad (30)$$

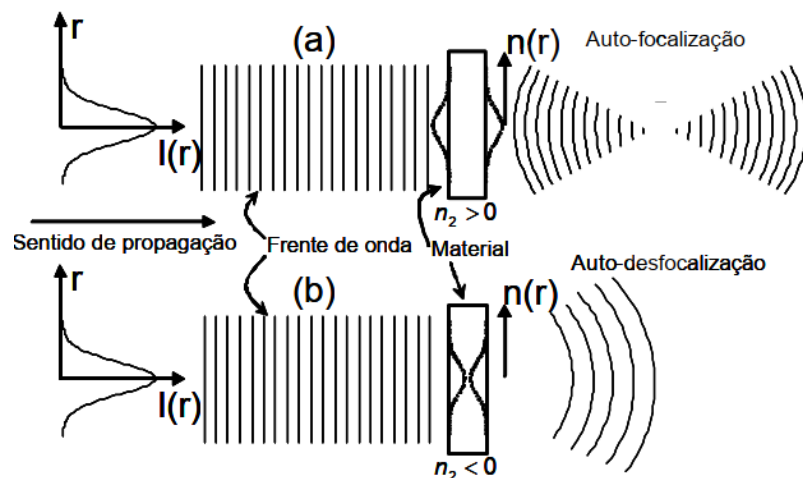
em que n_0 é o índice de refração linear, n_2 o índice de refração não linear e sua unidade no SI é dada por $\frac{m^2}{W}$ e I a intensidade do campo óptico incidente. Em análise a equação 30, observa-se que o índice de refração pode ser modificado de acordo com o valor de n_2 (positivo ou negativo) e a intensidade do campo óptico, logo este efeito também é conhecido como automodulação de fase. Por fim, tem-se que n_2 é dado por:

$$n_2 = \frac{3}{4n_0^2 \varepsilon_0 c} \text{Re}\{\vec{\chi}^{(3)}\} \quad (31)$$

em que c é a velocidade da luz. Segue uma ilustração deste efeito na Figura abaixo em que quando $n_2 > 0$ ocorre a autofocalização (a) do feixe e para $n_2 < 0$, a autodesfocalização (b).

Estes efeitos podem ser explicados da seguinte forma: tem-se que a velocidade de propagação de uma onda é dada por $v = \frac{c}{n}$, em que c é a velocidade da luz e n o índice de refração representado pela equação 30. Em um pulso de perfil espacial gaussiano em que a intensidade varia em função da posição e o maior valor da intensidade está localizado no centro da distribuição. Desta maneira, como a intensidade varia com a posição e a velocidade de propagação da onda varia inversamente com o índice de refração, para $n_2 > 0$, os locais de maiores intensidades do pulso se deslocam mais lentamente que as extremidades funcionando como uma lente convergente. Para $n_2 < 0$ ocorre exatamente o oposto em que os locais de maiores intensidades se deslocam mais rapidamente se relacionando com uma lente divergente. A Figura 12 ilustra estes efeitos.

Figura 12 - Representação dos efeitos de autofocalização e autodesfocalização em função do perfil espacial gaussiano com a intensidade dependente da distribuição radial

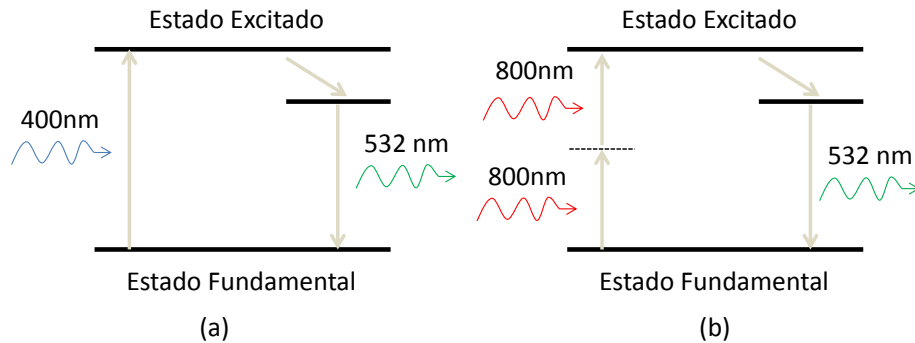


Fonte: [12].

3.3.2 ABSORÇÃO DE DOIS FÓTONS

O processo de absorção de dois fótons é um fenômeno óptico não linear relacionado com o termo imaginário de $\tilde{\chi}^{(3)}$, que ocorre em materiais independentes de sua simetria, nos quais dois fótons não necessariamente na mesma frequência são absorvidos simultaneamente por um sistema atômico ou molecular em um mesmo processo quântico. A Figura 13 (b) ilustra o processo de A2F.

Figura 13 - Em (a), representação do processo linear A1F e em (b), do processo não linear de A2F degenerado (dois fótons com mesma energia) em que as linhas contínuas ilustram os estados eletrônicos reais e a pontilhada um estado virtual



Fonte: autor.

A soma das energias dos fótons absorvidos deve ser igual à energia de transição eletrônica entre dois níveis reais. Considerando que o material possua absorção de dois fótons, a absorção total do material passa a ser:

$$\alpha(I) = \alpha_0 + \beta I \quad (32)$$

em que β é conhecido como coeficiente de absorção de dois fótons e sua unidade no SI é dada por $\frac{m}{W}$. E sua relação com $\tilde{\chi}^{(3)}$ é descrita por:

$$\beta = \frac{\omega}{n_0^2 \epsilon_0 c^2} \text{Im} \{ \tilde{\chi}^{(3)} \} \quad (33)$$

O coeficiente β é um parâmetro associado com a amostra, contudo, da mesma maneira que a absorção de um fóton tem-se uma quantidade definida como seção de choque de dois fótons que fornecem a probabilidade de cada transição ocorrer e pode ser relacionado com β da seguinte forma:

$$\sigma_{2PA} = \frac{\beta \hbar \omega}{N} \quad (34)$$

em que N é o número de moléculas por volume, a quantidade $\hbar \omega$ é a energia de transição eletrônica entre dois estados reais e σ_{2PA} tem sua unidade dado por GM

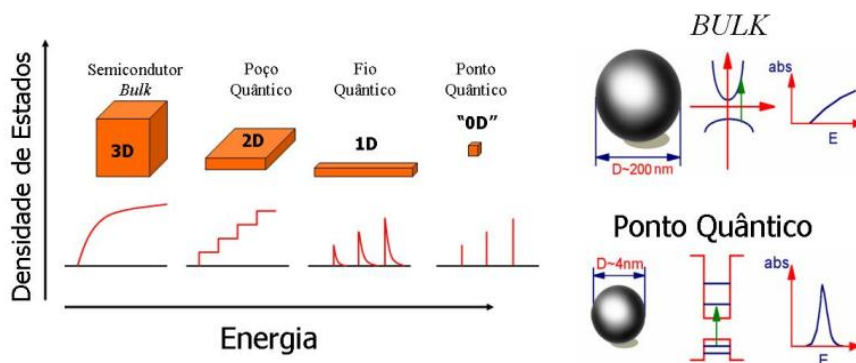
sendo que $1\text{GM} = 10^{-50} \frac{\text{cm}^4 \text{s}}{\text{photon}}$. Esta unidade foi posta em homenagem a Maria Goeppert-Mayer, que propôs este fenômeno em sua tese de doutorado. Os materiais que apresentam esta grandeza com valores maiores que 10000GM são considerados interessantes para aplicações. Da mesma maneira que a técnica de varredura-Z é utilizada para detecção dos processos não lineares como absorção saturada e saturada reversa, pode ser utilizada para a detecção do coeficiente de absorção de dois fótons e o índice de refração linear que serão detalhados nos próximos capítulos.

4 NANOCRISTAIS SEMICONDUTORES

4.1 INTRODUÇÃO

Os pontos quânticos ou *Quantum Dots* são nanocristais semicondutores que possuem o tamanho entre 1 a 10 nm [19]. Considerando que o menor raio possível de um átomo é o raio de Bohr e os pontos quânticos sejam esféricos, estima-se que estes materiais contêm em torno de 10^4 átomos que é significativamente menor quando comparado a um *bulk*, que possui na ordem de 10^{23} átomos. Esta redução do tamanho, resulta em uma diminuição da quantidade de átomos no material, que gera um aumento na intensidade das interações coulombianas entre os átomos da rede, originando o efeito de confinamento espacial nos portadores de carga (elétrons e buracos). Desta maneira, este confinamento modifica a densidade de estados eletrônicos do material promovendo uma discretização dos níveis de energia sendo comparáveis ao de um átomo [20]. A Figura 14 representa de forma geral o que ocorre com o material semiconductor de acordo com o grau de confinamento espacial. No primeiro caso para um *bulk* (3D), tem-se que a densidade de estados eletrônicos é contínua em que não ocorre nenhum tipo de confinamento espacial dos portadores de carga resultando em um espectro de absorção contínuo. Para o poço quântico (*quantum well*) que o confinamento existe em apenas uma direção (2D), no fio quântico (*nanowire*) em que ocorre em duas direções (1D) e por fim, nos pontos quânticos (*quantum dots*) que ocorre nas três direções (0D), observa-se que a densidade de estados é diminuída com o aumento do grau de confinamento espacial promovendo em seu maior grau, uma discretização do espectro de absorção [21].

Figura 14 - Influência do confinamento quântico em semicondutores



Fonte: [21].

Este confinamento espacial gera propriedades ópticas e eletrônicas distintas para este tipo de material dependentes do tamanho e estrutura cristalina do nanomaterial [22,23]. Isso é uma característica importante, pois é possível sintonizar as propriedades ópticas de um mesmo NC apenas modificando o seu tamanho [24]. Podem ser aplicados na construção de meio ativo para dispositivos lasers, *light emission diodes* (LEDs), marcadores para microscopia em materiais biológicos, fotocatalise e entre outros [25]. Para entender a origem destas propriedades é necessário compreender como ocorre o confinamento eletrônico dos portadores de carga que compõem o material. Este confinamento gera uma *quasi-partícula* denominada éxciton. Nos próximos capítulos serão descritos as estruturas do nanomaterial com o qual foi realizado os estudos nesta dissertação (CdTe) e, em seguida, um detalhamento sobre o éxciton e um modelo teórico que descreve a distribuição eletrônica em nanocristais semicondutores.

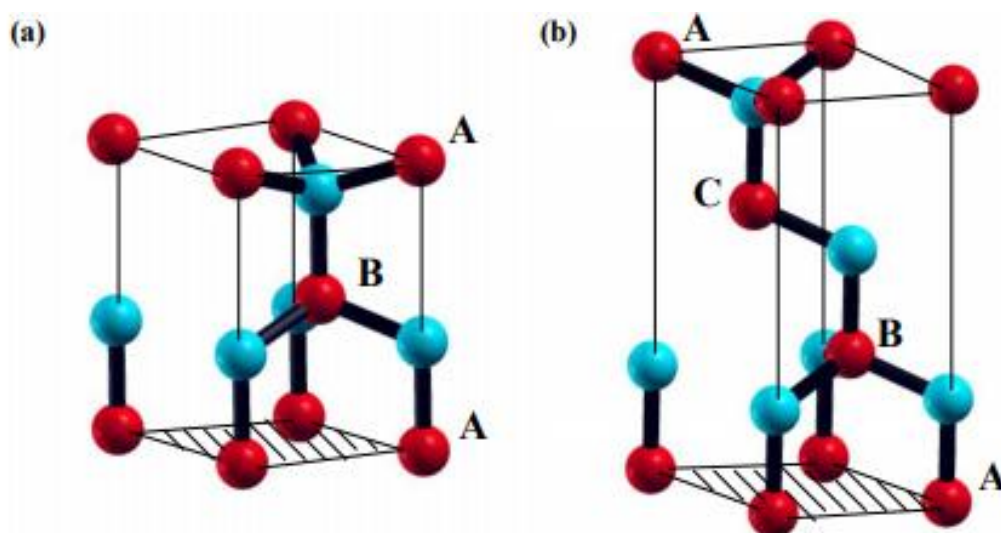
4.2 NANOCRISTAIS SEMICONDUCTORES DE CdTe

As propriedades físicas, ópticas e eletrônicas de um material estão intimamente relacionadas com a posição espacial e a espécie atômica que ocupa em uma estrutura tridimensional. O telureto de cádmio é um material cristalino semicondutor que pertence ao grupo da Tabela periódica II-VI na proporção de 1Cd:1Te de *gap* direto em torno de 1,5 eV a 300 K apresentando dois tipos de redes cristalinas, a *zinblend* e *wurtzite*. A estrutura *zinblend* consiste na intersecção de duas redes cúbicas de face centrada (FCC). Por outro lado, a estrutura *wurtzite* é a intersecção de duas redes hexagonais compactas (HCP) [26]. Na grande maioria dos casos o CdTe é encontrado na estrutura cristalina *zinblend* devido sua maior estabilidade. Na Figura 15 é ilustrada uma comparação entre as redes cristalinas possíveis para o CdTe. Quando este material é sintetizado em escala nanométrica, apresenta propriedades ópticas lineares e não lineares excepcionais, como: alta eficiência quântica, alta seção de choque de A1F e A2F, espectro sintonizável ao visível pela mudança de seu tamanho e entre outros. Por estes motivos e por se tratar de um NC bem estudado na literatura foi utilizado neste trabalho.

Contudo, para que este NC seja solúvel em um meio líquido, são utilizados capeadores com os solventes orgânicos que, além da solubilidade, conferem uma alta cristalinidade, eficiência quântica e uma distribuição de tamanhos uniforme ao

NC [27,28]. Em contrapartida, solventes orgânicos são altamente tóxicos ao ambiente e necessitam a utilização de altas temperaturas acima de 100°C com técnicas de sintetização complexas [29].

Figura 15 - (a) Estrutura cristalina *zinblend* e (b) Estrutura cristalina *wurtzite*. Em que **A** e **B** representam as posições respectivamente de cádmio e telúrio na estrutura cristalina



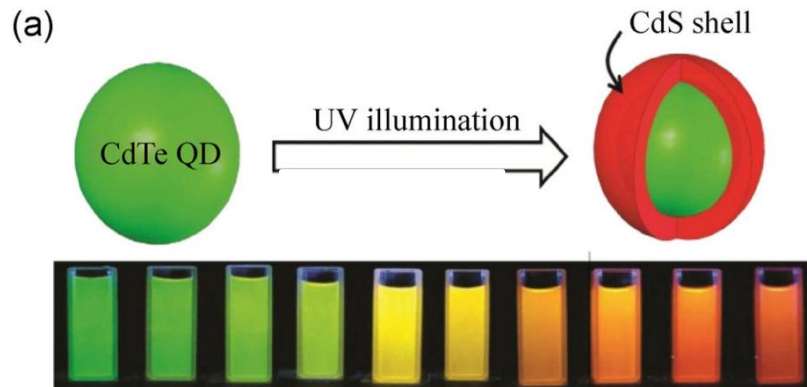
Fonte: [26].

Uma solução para a diminuição desta toxicidade e complexidade é a aplicação de capeadores aquosos e que a temperatura de sintetização não atinja os 100°C, contudo, ocorre uma diminuição na cristalinidade na maioria dos nanocristais resultando em uma menor eficiência quântica [30,31]. Para os nanocristais semicondutores de CdTe foi reportado na literatura uma boa cristalinidade e eficiência quântica (em torno de 40 a 75%) [32] quando sintetizado em meio aquoso devido à eliminação dos defeitos de armadilha na superfície [33, 34,35], contudo, os valores são menores comparados aos sintetizados com solventes orgânicos.

Porém existe a possibilidade de realizar na síntese do CdTe, a estrutura do tipo núcleo/casca mais conhecida como *core/shell*. Esta estrutura é constituída por sulfeto de cádmio CdS que confere aos nanocristais uma otimização nas propriedades fotoluminescentes [36,37,38]. Uma das principais técnicas para a obtenção da estrutura *core/shell* em nanocristais de CdTe é o método de crescimento por fotoindução que será detalhado nas próximas seções [39]. Nas Figuras 16 e 17 demonstram, respectivamente, o processo de fotoindução da casca

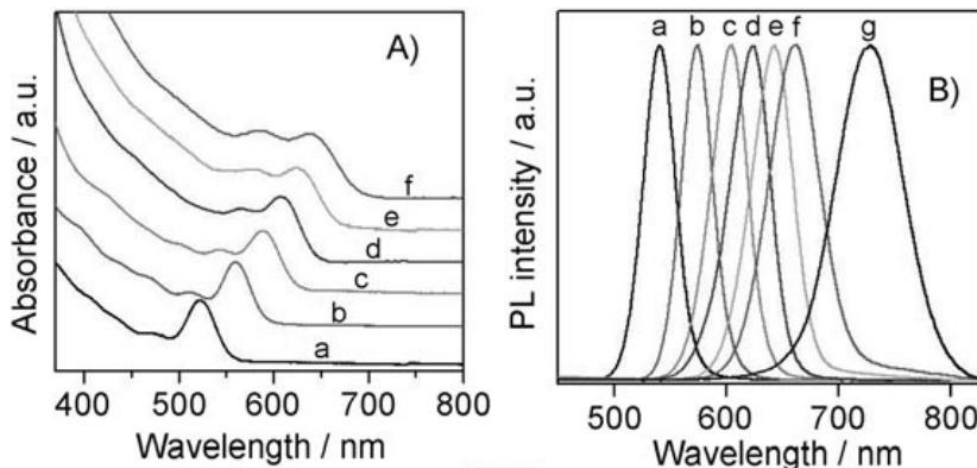
de CdS em função do tempo e a mudança dos espectros de absorção e fluorescência com o aumento da espessura da casca.

Figura 16 - Relação entre a espessura da casca de CdS em função do tempo de fotoindução



Fonte: [39].

Figura 17 - No gráfico **A)** o espectro de absorção e **B)** o espectro de fluorescência de (a) CdTe sem casca com diâmetro em torno de 2,6nm e (b, c, d, e, f, g), um aumento da espessura da casca de CdS



Fonte: [40].

4.2 ESTRUTURA DE BANDAS EM UM SEMICONDUTOR

O conhecimento da estrutura de bandas de um material é de suma importância para o entendimento das propriedades ópticas e eletrônicas para a elaboração de novos dispositivos. Em materiais semicondutores do tipo *bulk* a descrição da estrutura de bandas eletrônica pode ser realizada pelo modelo de Kronig-Penney [41]. Este modelo considera que os elétrons de valência se movem

no material e interagem com um potencial periódico da rede (aproximado por barreira de potencial quadrado) que é originado pelos núcleos dos íons. Para corrigir a aproximação do potencial é inserida uma nova variável, a massa efetiva. A massa efetiva é responsável por acoplar todas as interações do elétron com a rede que são desconhecidas [42]. Uma maneira bem simplificada de entender esse conceito é realizar a seguinte analogia: imagine um sistema massa-mola (com constante elástica K e frequência angular que oscile no vácuo). Logo, a frequência angular é dada por estas duas relações:

$$\omega = \frac{2\pi}{T} \quad (35)$$

$$\omega^2 = \frac{K}{m} \quad (36)$$

Substituindo (35) em (36) e isolando m :

$$m = K \left(\frac{T}{2\pi} \right)^2 \quad (37)$$

Logo, essa é a massa do sistema massa-mola que oscila no vácuo. Agora se este sistema for inserido em outro meio, um meio aquoso, o período do sistema irá modificar e como consequência a sua massa efetiva. Nota-se que a massa do sistema é a mesma em ambos os sistemas, todavia, o que se mediu foi a massa efetiva. Assim, a massa efetiva é a massa real do sistema acoplada com as interações entre ela e o meio.

Resolvendo a equação de Schrodinger para um elétron em um potencial periódico utilizando o teorema de Bloch, tem-se que as autoenergias da função de onda, expressa para a banda de energia de condução no *bulk* é dado por [43]:

$$E_k = E_g + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e^*} \quad (38)$$

em que E_g é a energia do *gap* entre a banda de valência e condução e m_e^* a massa efetiva do elétron. Nota-se que cada material semiconductor tem seu E_g e sua m_e^* ,

pois ambos dependem da estrutura cristalina e de seus elementos atômicos. O comportamento da distribuição de estrutura de bandas em um semicondutor *bulk* é contínuo e as energias possíveis apresentam um perfil parabólico em função de k . Se for tomado a derivada de segunda ordem em relação a k na equação 38 e isolar o m_e^* , tem-se:

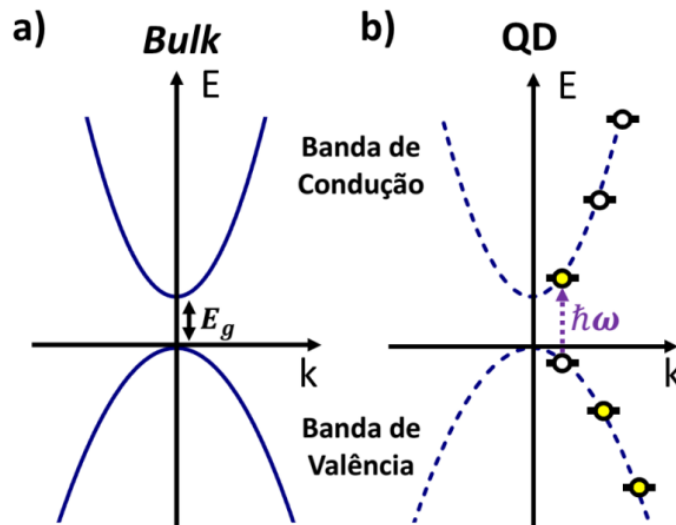
$$m_e^* = \frac{\hbar^2}{\left(\frac{d^2 E}{dk^2}\right)_{k=k_0}} \quad (39)$$

A derivada de segunda ordem está associada com o grau de curvatura das bandas parabólicas e é inversamente proporcional ao valor da massa efetiva. Entretanto, o interesse é saber o comportamento destes portadores de carga quando confinados em dimensões nanométricas. Diferentemente do material *bulk*, em um nanomaterial não existe apenas a influência do potencial periódico da rede cristalina, mas também o confinamento quântico gerado pela limitação física do tamanho das partículas. O modelo de massa efetiva de bandas parabólicas [44] é simples, contudo, ele demonstra de maneira bem razoável, as propriedades ópticas vistas em QDs. Ele leva em consideração que o nanocristal é tratado como uma esfera de raio R em que o problema é resolver a equação de Schrodinger 3D em coordenadas esféricas em um poço esférico em que o potencial é zero dentro da esfera e infinito fora. Resolvendo esta equação (apêndice), tem-se:

$$E_{n,l} = \frac{\hbar^2 k_{n,l}^2}{2m_e^* R^2} \quad (40)$$

Em comparação com o modelo anterior, no *bulk*, as bandas de valência e condução são contínuas, porém, para um nanocristal, são quantizadas pelos números quânticos (principal e de momento angular) e dependentes do tamanho do nanocristal. A Figura 18 ilustra um gráfico comparativo da energia em função do vetor de onda para um material semicondutor *bulk* e QD:

Figura 18 - Ilustração do modelo da massa efetiva na aproximação de bandas parabólicas em: **a)** um semicondutor em *bulk* e em **b)** um nanocristal semicondutor

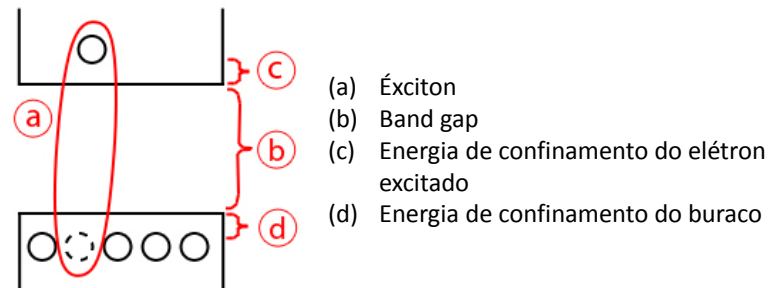


Fonte: [45].

4.3 ÉXCITON

Quando um material semicondutor é confinado espacialmente em dimensões nanométricas, seus portadores de carga (elétrons e buracos) também são confinados por terem seu movimento limitado no interior do material e isso gera uma descontinuidade na estrutura de bandas. Na interação da luz com matéria, no caso dos nanocristais semicondutores, se a energia fornecida por um fóton tem o valor do *band gap* (diferença de energia entre a banda de valência e condução), ocorre a absorção de um fóton pelo material. Assim, o elétron é promovido do estado fundamental para o estado excitado, criando um par elétron-buraco que permanece ligado devido à atração da força coulombiana. Quando ocorre a recombinação, o par-elétron é aniquilado e ocorre a emissão de um fóton de mesma energia do *band gap*. Este par elétron-buraco é denominado como éxciton ilustrado na Figura 19.

Figura 19 - Representação do par elétron-buraco (éxciton)



Fonte: Adaptada [46].

Em analogia ao átomo de hidrogênio, em que a menor distância entre o núcleo e o elétron é denominada Raio de Bohr, pode-se introduzir o raio de Bohr do éxciton que é a menor distância entre o par elétron-buraco. Considerando que a única força envolvida na interação seja a coulombiana, temos que a intensidade é dada por:

$$F_{el} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r_{ex}^2} \quad (41)$$

e a força resultante do sistema é dada por:

$$F_r = \mu^* \frac{V^2}{r} \quad (42)$$

e pela quantização semi-clássica do momento angular proposta por Bohr:

$$L = \mu V r = n\hbar \quad (43)$$

Igualando as equações 41 e 42 e depois utilizando 43, tem-se que o raio de Bohr do éxciton é dado por:

$$r_{ex} = \frac{4\pi\epsilon\hbar^2}{\mu^* e} \quad (44)$$

em que e é a carga do elétron, ϵ a constante dielétrica absoluta do meio, v a velocidade, r a distância do elétron e o buraco e μ^* é a massa reduzida efetiva.

De forma análoga, podem-se calcular os raios de Bohr do elétron e buraco, de modo que essas variáveis são utilizadas para definir o regime de confinamento em um nanocristal semiconductor.

4.4 REGIME DE CONFINAMENTO

Em um nanocristal semiconductor de raio R é possível calcular a massa efetiva dos elétrons, buracos e éxcitons por algumas técnicas experimentais como por exemplo, a ressonância ciclotrônica [43]. Com o resultado, pode-se calcular o raio de Bohr para estas três quantidades, raio de Bohr do éxciton (r_{ex}), raio de Bohr do elétron (r_e) e raio de Bohr do buraco (r_h) e classificar o regime de confinamento, de acordo com o raio do QD pelas desigualdades que são apresentadas a seguir:

- Regime de confinamento forte: quando o raio do QD é menor que os raios de Bohr do elétron, buraco e éxciton.

$$R < r_e, r_h, r_{ex}$$

- Regime de confinamento intermediário: quando o raio do QD é menor que os raios de Bohr do elétron e do éxciton, mas maior que do buraco.

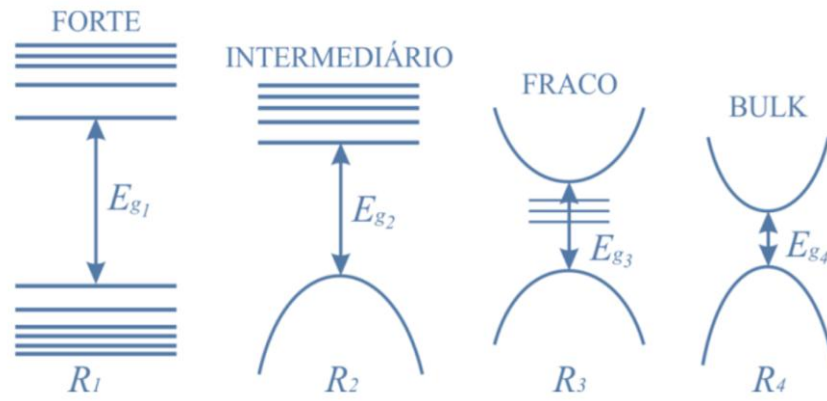
$$r_h < R < r_e, r_{ex}$$

- Regime de confinamento fraco: quando o raio do QD é maior que os raios de Bohr do elétron e buraco, mas menor que do éxciton.

$$r_h, r_e < R < r_{ex}$$

A redução do semiconductor em escalas nanométricas resulta no confinamento dos portadores de carga que, por sua vez, quantizam os níveis de energia de acordo com o tamanho e grau de confinamento. A Figura 20 demonstra essa relação, em que quanto maior o grau de confinamento do nanocristal semiconductor, mais forte é o regime de confinamento.

Figura 20 - Representação da quantização dos níveis de energia em função do regime de confinamento



Fonte: autor.

5 TÉCNICAS EXPERIMENTAIS E AMOSTRAS

Neste capítulo serão apresentadas as técnicas experimentais espectroscópicas envolvidas para o estudo das propriedades ópticas lineares e não lineares de nanocristais semicondutores de CdTe.

5.1 MEDIDA DA SEÇÃO DE CHOQUE DE A1F EM 532 nm

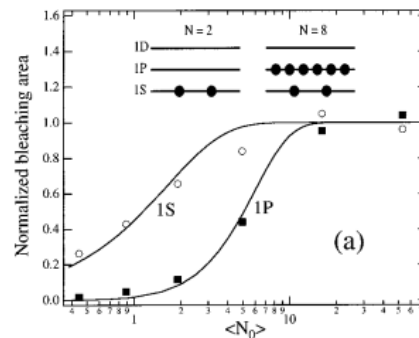
Para a determinação da seção de choque de A1F em 532 nm para os nanocristais semicondutores de CdTe foi utilizada a técnica experimental que envolve a saturação da intensidade da fotoluminescência em função da potência incidente na amostra. De uma maneira geral, essa técnica baseia-se em: se a fluência ou quantidade de fótons que chegam à amostra por área for da ordem da seção de choque de A1F do material, não existirão mais elétrons disponíveis no estado fundamental para serem promovidos para o estado excitado, em consequência, a fotoluminescência permanece constante. Em geral, o coeficiente de absorção linear de um material não varia com a aplicação de um campo óptico de baixa intensidade, contudo, quando a quantidade de fótons que interagem com o material é da ordem de 10^{16} fótons/cm², devido as diferenças entre a seção de choque e tempo de vida nos níveis populacionais entre os níveis de energia dos estados fundamental e excitados, o coeficiente de absorção passa a apresentar uma dependência com a intensidade. Para o caso em que a energia de excitação é maior que o *band-gap*, ou seja, a probabilidade da geração do par elétron-buraco é independente dos números de pares elétrons-buraco já existentes no material, pode-se utilizar a estatística de Poisson para determinar a probabilidade de encontrar uma determinada quantidade de par elétron buraco em um nanocristal [47]. Esta distribuição de probabilidades é dada pela seguinte equação:

$$P_N = \frac{e^{-\langle N \rangle} \langle N \rangle^N}{N!} \quad (45)$$

em que $\langle N \rangle$ é o número médio de fótons absorvidos (transição excitônica) por nanocristal.

Em um estudo realizado por Klimov [47] em nanocristais de CdSe (classe IIB-IVA de NCs) com diferentes tamanhos que apresenta um regime de confinamento forte, foi utilizada a técnica de absorção transiente para entender a dinâmica populacional dos portadores de carga no fundo das bandas em função da fluência. Na Figura 21, tem-se um gráfico da população depleta do estado fundamental e excitado em função da fluência. A linha contínua representa o modelo teórico utilizando a distribuição de Poisson e os pontos representam as medidas experimentais realizadas pela técnica de absorção transiente.

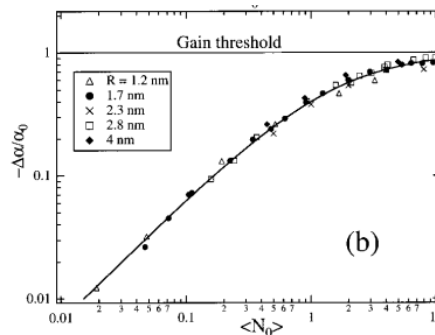
Figura 21 - Depleção da população nos níveis 1S e 1P em função da fluência para um nanocristal de CdSe de 4,1nm



Fonte: [47].

A Figura 21 demonstra que o modelo teórico faz um bom ajuste com as medidas experimentais. Outro ponto analisado e obtido por [47], foi a relação da variação do coeficiente de absorção em função da fluência para vários tamanhos do nanocristais de CdSe exibido na Figura 22.

Figura 22 - Dependência da variação do coeficiente de absorção em função da fluência para vários tamanhos de CdSe para a primeira transição excitônica (1S)



Fonte: [47].

Este é um resultado muito importante, pois utilizando-se de técnicas experimentais adequadas é possível medir a seção de choque de A1F para os nanocristais de CdTe.

Considerando a estatística de Poisson pela equação 45 e que o número médio de fótons absorvidos por QDs é:

$$\langle N \rangle = \sigma_{1PA} \langle N \rangle_{\text{fótons}} \quad (46)$$

em que σ_{A1F} é a seção de choque de um fóton e $\langle N \rangle_{\text{fótons}}$ é a fluência de fótons incidentes. A fluência é definida como o número de fótons por unidade de área e pode ser calculada pela seguinte relação:

$$\langle N \rangle_{\text{fótons}} = \frac{P}{EAf} \quad (47)$$

em que, respectivamente, P e f são a potência e a taxa de repetição do laser, E a energia do fóton e A, a área de incidência do feixe.

Para calcular a fluência é necessário conhecer a área de incidência ou o *spot* do laser na amostra, para isso, foi utilizada a técnica *knife-edge* que será detalhada ainda nesta seção. Como neste experimento é necessário medir a intensidade da fotoluminescência em função da fluência, e a fotoluminescência ocorre em tempos muito maiores que as recombinações multiexcitônicas (não radioativas), pode-se considerar que a amplitude do sinal de fotoluminescência é proporcional a probabilidade de um nanocristal absorver pelo menos um fóton. Logo, combinando a equação 45 e 46 e se excluirmos a probabilidade do NC absorver 0 fóton, tem-se a probabilidade ou a intensidade da fotoluminescência para a absorção de um fóton por NC é dada por:

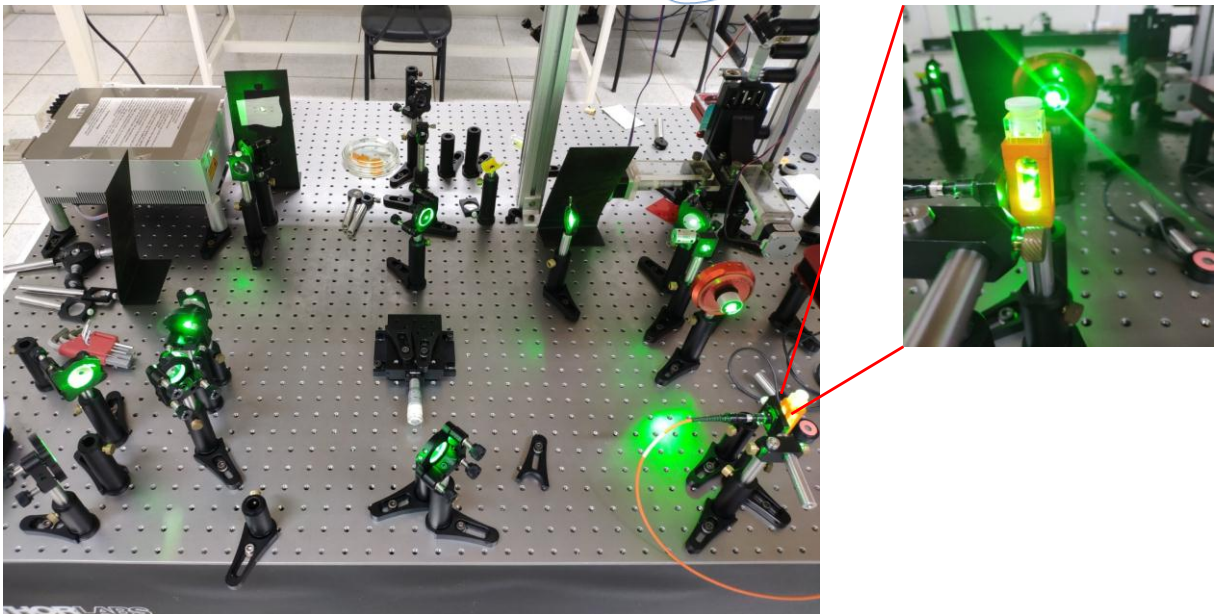
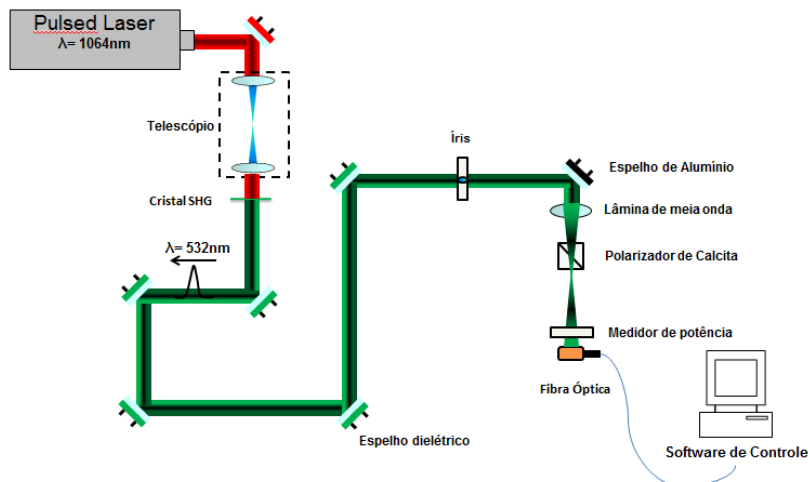
$$P \propto 1 - P_0 \rightarrow B = B_0 (1 - e^{-\langle N \rangle_{\text{fótons}} \sigma_{1PA}}) \quad (48)$$

em que B_0 é a constante de saturação da amostra e depende das condições experimentais. Desta maneira, é possível calcular a seção de choque de A1F coletando a intensidade da fotoluminescência em função da fluência.

5.1.1 APARATO ÓPTICO PARA A MEDIDA DA SEÇÃO DE CHOQUE DE A1F

Para este experimento foi utilizado um laser de estado sólido pulsado, tipo Q-switch ativo, modo TEM₀₀, com emissão em 1064 nm, pulsos de duração temporal de 1,2 ns e taxa de repetição de 2 kHz. Na Figura 23 é mostrado um diagrama do aparato óptico para coletar a fluorescência.

Figura 23 - Aparato óptico para a captação do espectro de fotoluminescência em função da potência



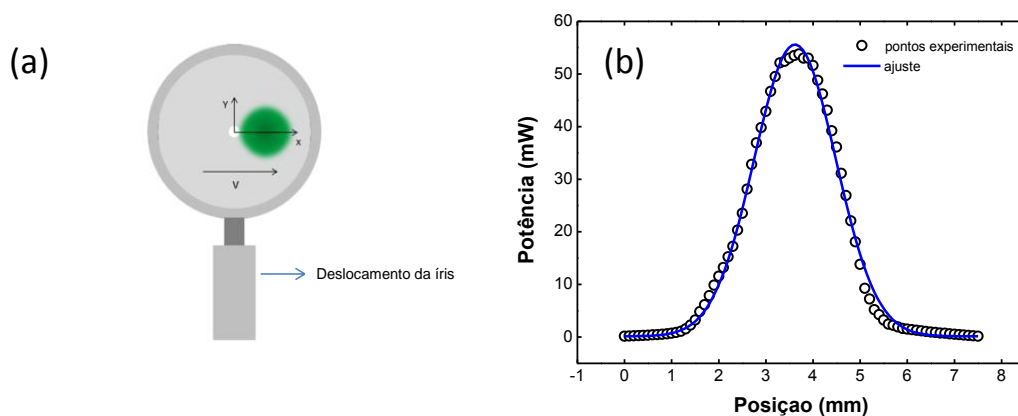
Fonte: autor.

O laser pulsado de 1064 nm é direcionado através de espelhos dielétricos (1064 nm) para um conjunto de lentes divergentes que formam um telescópio para focalizar no cristal de geração de segundo harmônico (Cristal SHG). Ao passar pelo cristal, é gerada a luz laser com as mesmas características do laser incidente, porém com o comprimento de onda em 532 nm. Em seguida, o feixe passa por uma íris, por uma lâmina de meia onda e um polarizador de calcita para controlar a potência

incidente na amostra sem alterar a polarização. Logo, a luz incide na amostra e gera a fotoluminescência, que é captada através de uma fibra óptica acoplada ao lado da porta amostra, em um ângulo de 90 graus e enviada o espectrômetro, que é conectado ao computador e o espectro de fotoluminescência é gerado no *software* de controle. Todas as etapas desse experimento, desde toda a montagem do *aparato* óptico até a elaboração do *software* de controle foi realizado neste trabalho.

Com uma adaptação no aparato óptico, inserindo um transladador horizontal entre a amostra e o polarizador é realizada a técnica *knife-edge* para determinar o diâmetro e o perfil espacial do feixe. No transladador horizontal, foi colocada uma íris com uma pequena abertura e atrás, o medidor de potência. Como o perfil espacial detectado foi gaussiano, o raio do *spot* corresponde à posição em que a potência do laser cai em $1/e^2$ [48,49]. A Figura 24 (a) demonstra a varredura espacial da íris no *spot* do laser e o resultado obtido (Figura 24 (b)).

Figura 24 - Em (a) a Ilustração da íris se movendo no transladador em uma direção para medir a potência em função da posição espacial. E em (b), o gráfico da potência em função da posição da íris dos pontos experimentais obtidos e o ajuste



Fonte: autor.

Contudo, ao realizar as medições espectroscópicas, para todas as amostras, observou-se que a intensidade da fotoluminescência diminuía com relação ao tempo de exposição com o laser (supressão). Esse motivo levou a estudar, além do que foi proposto inicialmente nesta dissertação, os mecanismos que possibilitam este efeito nesses nanocristais, que serão apresentados no capítulo Resultados e Discussões.

5.2 APARATO ÓPTICO DA MEDIDA DA SUPRESSÃO

Para a medição da supressão da intensidade de fotoluminescência foi utilizado o mesmo *aparato* óptico do experimento anterior (Figura 23). Contudo, foi realizado apenas uma mudança na aquisição de dados pelo *software* de controle.

5.3 TÉCNICA DE VARREDURA-Z PARA MEDIDAS NÃO LINEARES

A técnica de Varredura-Z foi desenvolvida em 1989 por Sheik Bahae [50] et.al para a determinação do índice de refração linear n_2 . Esta técnica tem como fundamento coletar a variação da transmitância da luz em relação à posição Z da amostra.

No experimento de Varredura-Z absorpsivo é medido a potência total transmitida, quando um feixe gaussiano focalizado atravessa uma amostra que se move ao longo do seu eixo de propagação. Para a eliminação de efeitos lineares, a potência transmitida quando a amostra está distante do foco, em que os efeitos não lineares não estão presentes. Tal quantidade é denominada transmitância normalizada $T(z) = P(z) / P(z_\infty)$. Assim, o resultado observado é uma curva da transmitância normalizada em função da posição z da amostra. Em caso do material apresentar a não linearidade absorpsiva, que está associado com a susceptibilidade óptica de terceira ordem, o material apresenta uma absorção do tipo $\alpha = \alpha_0 + \beta I$ em que I é a intensidade do feixe laser e α_0 e β são, respectivamente, os coeficientes de absorção linear e não linear. No ponto focal, a intensidade do feixe é máxima, e para o caso de um processo de A2F (valor positivo de β) a transmitância do feixe é mínima. Desta forma, monitorando a mudança na transmitância do feixe à medida que a amostra é transladada em torno do plano focal gera-se uma assinatura de varredura-Z de absorção [51], conforme ilustra a Figura 25. Para pequenas não linearidades, a transmitância obtida pela varredura-Z de absorção (fenda aberta) pode ser escrita como:

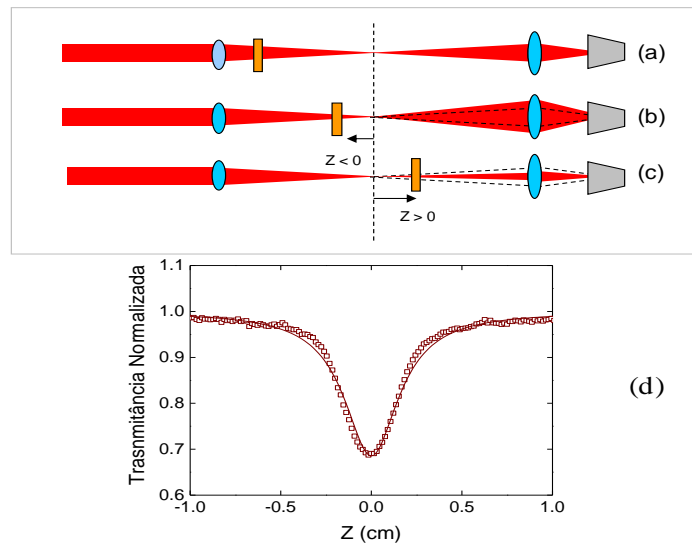
$$T(z) = \frac{1}{\sqrt{\pi}q_o(z,0)} \int_{-\infty}^{\infty} \ln \left[1 + q_o(z,0)e^{-\tau^2} \right] d\tau \quad (49)$$

com,

$$q_o = \beta I_o L \left(1 + \left(z^2 / z_o^2 \right) \right)^{-1} \quad (50)$$

em que L é o comprimento da amostra, z_o parâmetro de Rayleigh, z a posição da amostra e I_o a intensidade do pulso no plano focal. Assim, uma vez que uma assinatura varredura-Z de absorção é obtida, o coeficiente de A2F e β pode ser encontrado através do ajuste da Equação (49) aos dados experimentais. A seção de choque de A2F, σ_{A2F} , pode ser obtida através da expressão $\sigma_{A2F} = h\nu\beta/N$, em que N é o número de moléculas por cm^3 e $h\nu$ a energia do fóton. Geralmente, σ_{A2F} é expresso em unidades de Göppert-Mayer (GM), com $1 \text{ GM} = 1 \times 10^{-50} \text{ cm}^4 \text{ s moléculas}^{-1} \text{ fóton}^{-1}$.

Figura 25 - Assinatura Varredura-Z para material com $\beta > 0$. À medida que a amostra é deslocada em torno do plano focal, sua transmitância é medida pelo detector (Figura 20a, 20b e 20c). Na Figura 20 (d) é mostrado a transmitância normalizada $T(z)$ em função da posição da amostra ao longo do eixo Z

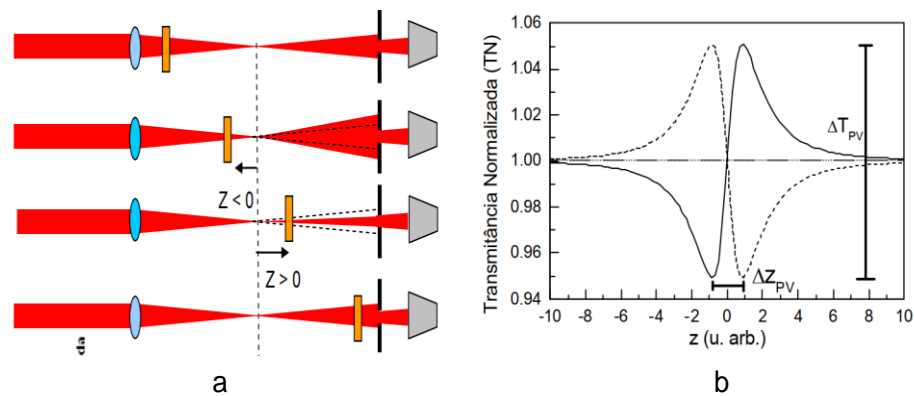


Fonte: [51].

Como o mencionado anteriormente, esta técnica foi desenvolvida por Sheik Bahae para medir o índice de refração não linear e a medida absorpsiva é uma variação desta técnica. Logo, a Varredura-Z refrativa se faz da mesma forma que a absorpsiva, contudo, a única mudança no aparato experimental ocorre na utilização de uma íris no campo distante antes do fotodetector. Desta maneira, caso o material apresente o índice de refração não linear n_2 , os efeitos de autofocalização ($n_2 > 0$) e

autodesfocalização ($n_2 < 0$) são detectados. A Figura 26 (a) ilustra o mecanismo da varredura-Z da mesma forma que a Figura 25, contudo com a utilização da íris no campo distante e a Figura 26 (b) mostra a assinatura Z para os índices de refração não linear positivo (linha contínua) e negativo (linha tracejada).

Figura 26 - Em a, da mesma forma que a medida absorpsiva, mas com uma íris no campo distante. Em b, a assinatura-Z para $n_2 > 0$ (linha contínua) e $n_2 < 0$ (linha tracejada) em que ΔT_{pv} é a diferença entre o valor da transmitância no pico e do vale e ΔZ_{pv} a diferença na posição Z entre o pico e o vale



Fonte: Adaptada de [12,51].

Além da caracterização do índice de refração não linear do meio material, a técnica de varredura-Z refrativa traz informações relevantes sobre o perfil espacial do feixe laser. A quantidade obtida é o comprimento de Rayleigh (z_R). Em um pulso espacial de perfil gaussiano, o comprimento Rayleigh está diretamente associado o raio do feixe que é um parâmetro necessário para calcular a potência de pico. Desta maneira, a relação entre assinatura-Z refrativa e o comprimento de Rayleigh no foco é dado por $\Delta Z_{pv} = 1,7z_0$, em que, z_0 é o comprimento de Rayleigh no foco. E o raio do feixe no foco é dado por:

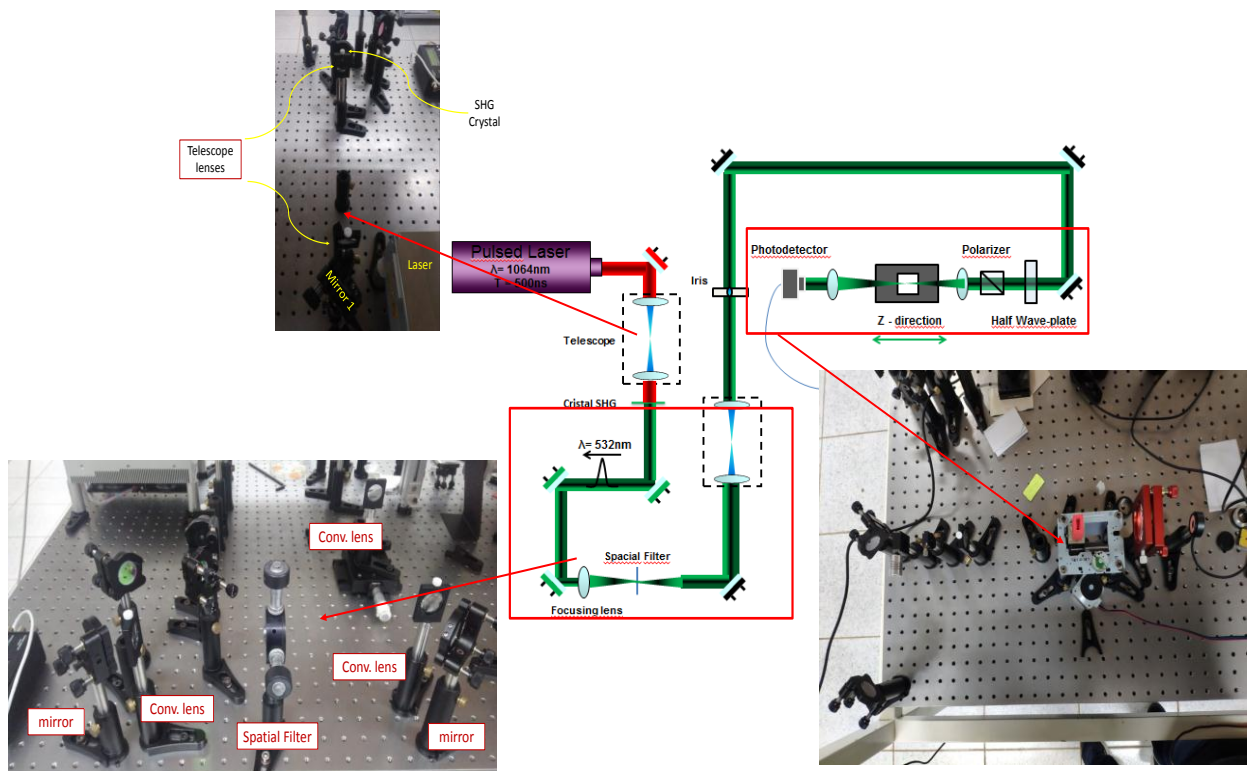
$$\omega_0^2 = \frac{z_0 \lambda}{\pi} \quad (51)$$

Em que ω_0 é raio do feixe no foco e λ o comprimento de onda do laser.

Desta forma, foi realizada a montagem da técnica de VZ neste projeto. A seguir, um diagrama representativo bem como o aparato experimental real é mostrado na Figura 27. O aparato óptico é constituído de um laser pulsado de 1064

nm que é direcionado através de espelhos dielétricos (1064 nm) para um conjunto de lentes divergentes que formam um telescópio para focalizar no cristal de geração de segundo harmônico (Cristal SHG). Ao passar pelo cristal é gerada a luz laser com as mesmas características do laser incidente, porém com o comprimento de onda em 532 nm. Em seguida, o feixe passa por um filtro espacial para selecionar o modo TEM_{00} (gaussiano), por um telescópio para a ampliação do *spot* laser, por uma íris e por espelhos dielétricos (532 nm) para ser direcionado a uma lâmina de meia onda e um polarizador para controle da potência incidente na amostra. A amostra é acoplada a uma porta amostras 3D que é fixado ao carrinho que faz a translação na direção z (parâmetros como velocidade e quantidade de passos controlados por *software* elaborado neste trabalho) e, por fim, por uma lente para focalizar a luz que atravessa a amostra sendo captada pelo fotodetector e analisada no *software* de controle para a varredura-Z absorpsiva e para a refrativa, a lente é trocada por uma íris.

Figura 27 - Aparato óptico para as medidas experimentais realizadas com a técnica de Varredura-Z absorpsiva

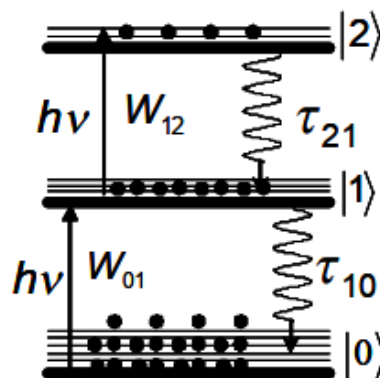


Fonte: autor.

Antes de efetuar as medidas experimentais não lineares para as amostras deste trabalho, foram realizadas algumas medidas com o sistema Varredura-Z com amostras de referência. A amostra escolhida para a medida absorviva foi um composto orgânico (solução de MEH-PPV em clorofórmio) no qual suas propriedades ópticas não lineares são bem conhecidas e reportadas na literatura.

O efeito não linear observado nesta amostra foi a absorção saturada. Conforme visto no capítulo II, este efeito está relacionado com a aplicação de campos ópticos de alta intensidade que promovem uma modificação entre as populações dos estados de energia do material. Para compreender melhor este efeito não linear de primeira ordem, vamos considerar um diagrama de três níveis de energia mostrado na inserção da Figura 28. Neste diagrama é representado o estado fundamental, e dois estados excitados. Devido à duração de o pulso laser ser mais curto que a tempo de decaimento do estado excitado para o fundamental (τ_{10}), os elétrons uma vez excitados para o primeiro estado excitado podem ser re-excitados para outro estado excitado de mais alta energia dentro do mesmo pulso laser.

Figura 28 - Diagrama de 3 níveis de energia representando os tempos de vida e taxas de transição de cada estado



Fonte: [12].

Isto caracteriza a absorção do estado excitado. Para descrever a dinâmica da população em cada estado eletrônico, usamos o modelo de equações de taxa descrito por:

$$\frac{dn_0}{dt} = -W_{01}n_0 + W_{em}n_1 + \frac{n_1}{\tau_{10}}, \quad (52)$$

$$\frac{dn_1}{dt} = +W_{01}n_0 - W_{em}n_1 - W_{12}n_1 - \frac{n_1}{\tau_{10}} + \frac{n_2}{\tau_{21}}, \quad (53)$$

$$\frac{dn_2}{dt} = +W_{12}n_1 - \frac{n_2}{\tau_{21}}, \quad (54)$$

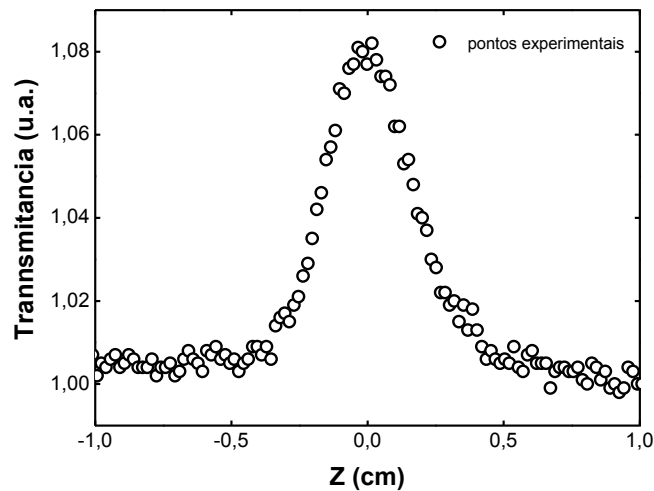
em que n_i representa a fração da população dos estados com, $n_0 + n_1 + n_2 = 1$. O parâmetro $W_{01} = \sigma_{01}I(t)/h\nu$ e $W_{12} = \sigma_{12}I(t)/h\nu$ são as taxas de transições por um fóton, com σ_{01} e σ_{12} sendo a seção de choque do estado fundamental e excitado, respectivamente. Assim, $W_{em} = \sigma_{em}I(t)/h\nu$ é a taxa da emissão estimulada com σ_{em} sendo a seção de choque de emissão estimulada que tem a mesma ordem de magnitude que a do estado fundamental ($\sigma_{em} \approx \sigma_{01}$). O conjunto de equações diferenciais acopladas são numericamente resolvidas utilizando um perfil temporal gaussiano do pulso laser. A dependência temporal do coeficiente de absorção durante a excitação é dada por:

$$\alpha(t) = N \{ n_0(t) \sigma_{01} + n_1(t) \sigma_{12} \}, \quad (55)$$

A transmitância pode ser calculada integrando a lei de Beer, $dl/dz = -\alpha(t)l(t)$, sobre a espessura da amostra e sobre a largura temporal do pulso laser ($t = -\infty$ à $+\infty$). O coeficiente de absorção, α_{01} , é obtido do espectro de absorção linear e é diretamente relacionado com a seção de choque de absorção do estado fundamental por $\sigma_{01} = \alpha_{01}/N$. A Figura 29 mostra o resultado obtido para o composto orgânico poli [2-metoxi-5-(2-etil-hexiloxi)-1,4-fenileno-vinileno (MEH-PPV) dissolvido em clorofórmio.

Para o caso da medida refrativa foi utilizada a amostra de clorofórmio em solução. Como nesse trabalho o regime temporal do laser é da ordem de nanossegundos, o efeito observado do índice de refração não linear não é eletrônico, mas sim, de origem térmica. No caso de efeitos puramente eletrônicos, é necessária a utilização de laser com pulsos temporais da ordem de picossegundos. Para determinar os valores de n_2 e ω_0 foi utilizado a equação teórica proposta por Sheik Bahae [50].

Figura 29 - Curva experimental obtida pela técnica de Varredura-Z absorviva utilizando a amostra em solução de MEH-PPV em clorofórmio para o efeito da absorção saturada



Fonte: autor.

Considerando um feixe de perfil espacial do tipo gaussiano, a transmitância em função da posição para a técnica de varredura-Z refrativa é dada pela seguinte equação:

$$T(z) = 1 + \frac{4\Delta\varphi \frac{z}{z_0}}{\left(\left(\frac{z}{z_0}\right)^2 + 9\right)\left(\left(\frac{z}{z_0}\right)^2 + 1\right)} \quad (56)$$

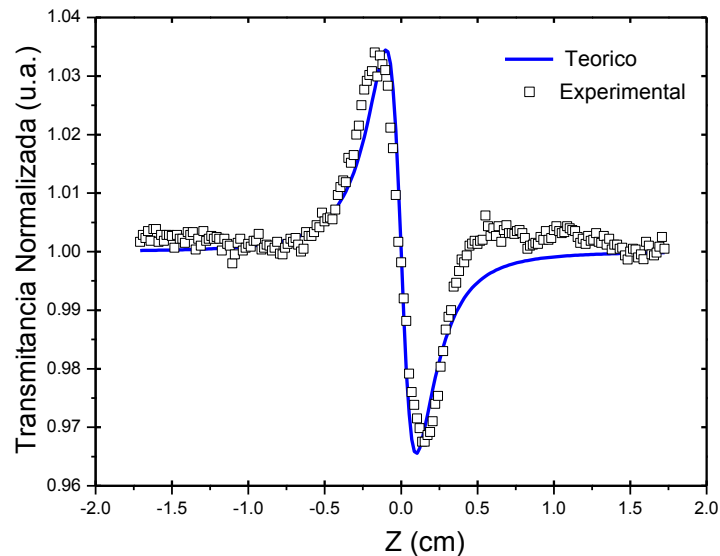
E

$$\begin{aligned} \Delta\varphi &= kL_{\text{eff}}n_2I_0 \\ I_0 &= \frac{4P}{\pi^{3/2}f\tau\pi\omega_0^2} \end{aligned} \quad (57)$$

em que $\Delta\varphi$ é a diferença de fase provocada pela mudança do índice de refração, k o vetor de onda, L_{eff} a largura da cubeta em metros, I_0 a intensidade de pico em W/m^2 , P a potência média medida no campo distante em W/m^2 , τ a largura temporal do laser em segundos, f a taxa de repetição do laser em Hz e ω_0 , o raio do feixe no foco

em metros. Todos os parâmetros são conhecidos, logo, basta realizar o ajuste teórico pela Equação 56 com os dados experimentais para se obter n_2 e ω_0 mostrado na Figura 30.

Figura 30 - Curva teórico/experimental obtida pela técnica de Varredura-Z refrativa utilizando a amostra em solução de clorofórmio com o valor de $n_2 = -1,18 \times 10^{-13} \text{ m}^2/\text{W}$ e $\omega_0 = 16 \times 10^{-6} \text{ m}$

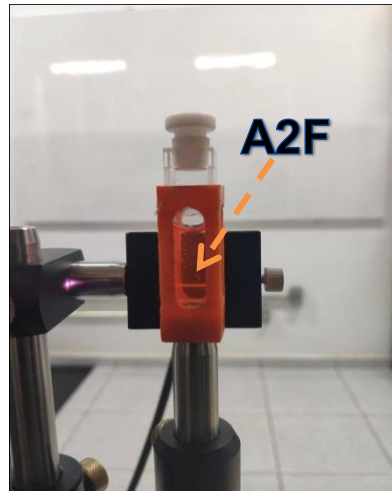


Fonte: autor.

5.6 TÉCNICA DE FLUORESCÊNCIA INDUZIDA POR A2F

A técnica experimental realizada neste trabalho para medir a seção de choque de A2F foi a fluorescência induzida por dois fótons. Essa técnica, de uma maneira geral, consiste em incidir na amostra, um laser pulsado (longe da absorção por um fóton, em geral, no infravermelho), coletar a fluorescência induzida para a amostra e outra para a referência. A amostra de referência selecionada neste trabalho foi a Rodamina B em solução de etanol, pois seus parâmetros, como: seção de choque de A2F e eficiência quântica são bem conhecidas na literatura que são fundamentais para o cálculo da seção de choque de A2F por esta técnica. A Figura 31 mostra o efeito não linear de fluorescência induzida por dois fótons da amostra de 3.30 nm.

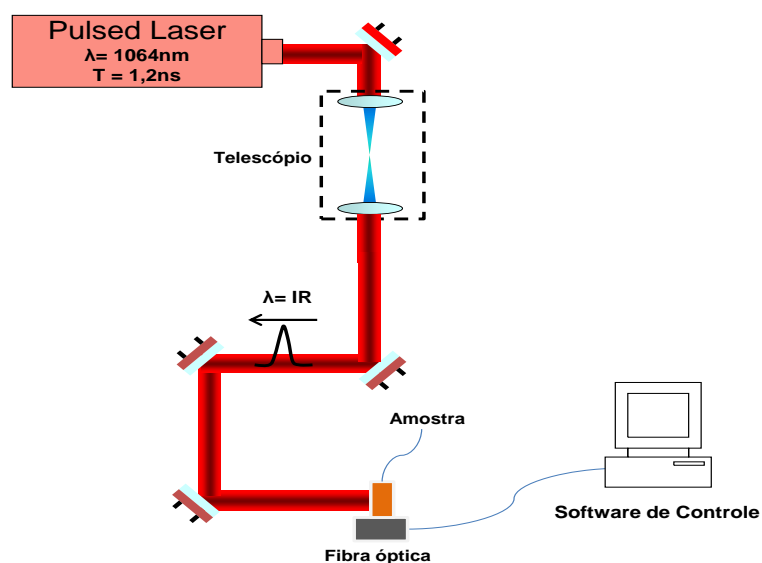
Figura 31 - Imagem da fluorescência induzida por dois fótons com um laser pulsado de comprimento de onda em 1064 nm, largura temporal de 1,2 ns e taxa de repetição de 2 KHz para a amostra de 3.30 nm



Fonte: autor.

Logo, com um aparato experimental similar ao utilizado no experimento da supressão da PL, ilustrado na Figura 32, foi coletada a fluorescência induzida por A2F para a amostra em diferentes valores de potências com o intuito de comprovar a existência de que se está perante a um fenômeno não linear de fluorescência induzida por dois fótons.

Figura 32 - Aparato óptico para as medidas experimentais realizadas com a técnica de fluorescência induzida por dois fótons



Fonte: autor.

5.5 AMOSTRAS

As amostras estudadas neste trabalho foram os nanocristais semicondutores de CdTe capeados com glutaciona (GSH) em solução de água destilada com 05 tempos de sintetização diferentes que resultam em diferentes tamanhos médios. Estas foram fornecidas pelo Grupo de Pesquisa Química de Materiais (GPQM) liderado pelo Prof. Dr. Marco Antônio Schiavon da Universidade Federal de São João Del-Rei (UFSJ).

Figura 33 - Amostras de CdTe capeadas com GSH em diferentes tempos de sintetização

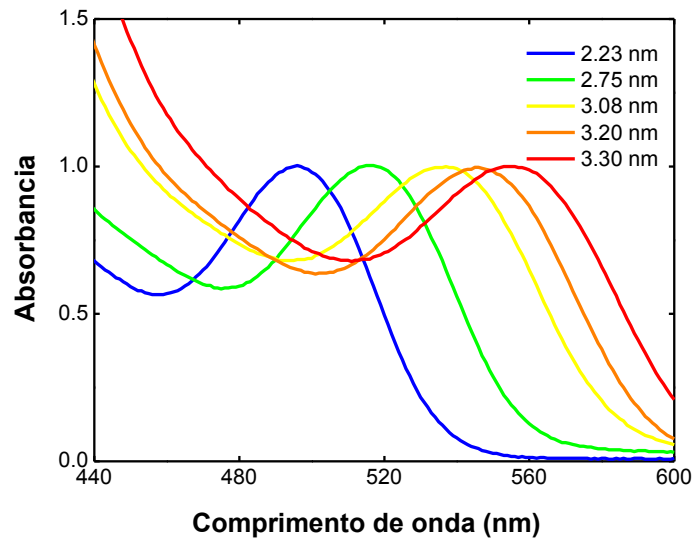


Fonte: autor

Além das amostras, o grupo também forneceu os espectros de absorção (UV-vis) que será mostrado a seguir com os espectros de fotoluminescência realizados em nosso laboratório com a excitação em 532 nm. A Figura 33 demonstra as amostras utilizadas neste experimento. Da esquerda para a direita indica o maior tempo de sintetização e consequentemente, um tamanho maior dos nanocristais. As

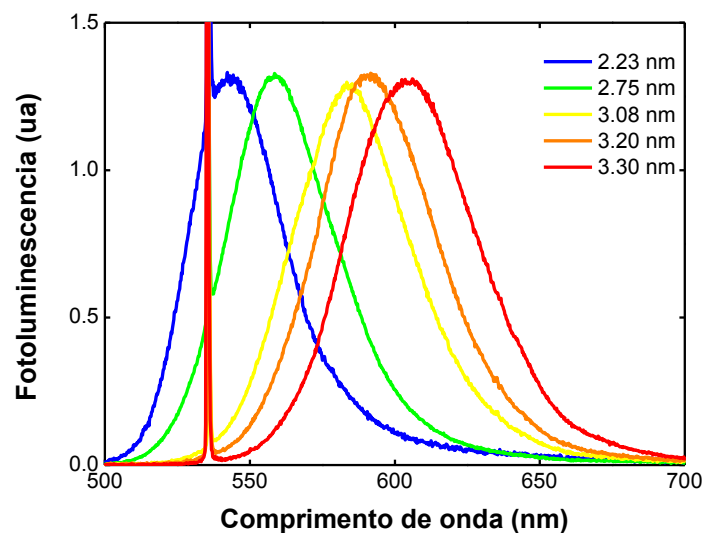
Figuras 34 e 35, respectivamente, representam os espectros de absorção e de fotoluminescência das amostras estudadas.

Figura 34 - Espectros de absorção das amostras de CdTe (GSH) em tempos de síntese diferentes



Fonte: autor.

Figura 35 - Espectros de fotoluminescência das amostras de CdTe (GSH) em tempos de síntese diferentes



Fonte: autor.

6 RESULTADOS E DISCUSSÕES

6.1 MEDIDA DA SEÇÃO DE CHOQUE DE A1F EM NANOCRISTAIS SEMICONDUTORES DE CdTe COM DIFERENTES TAMANHOS

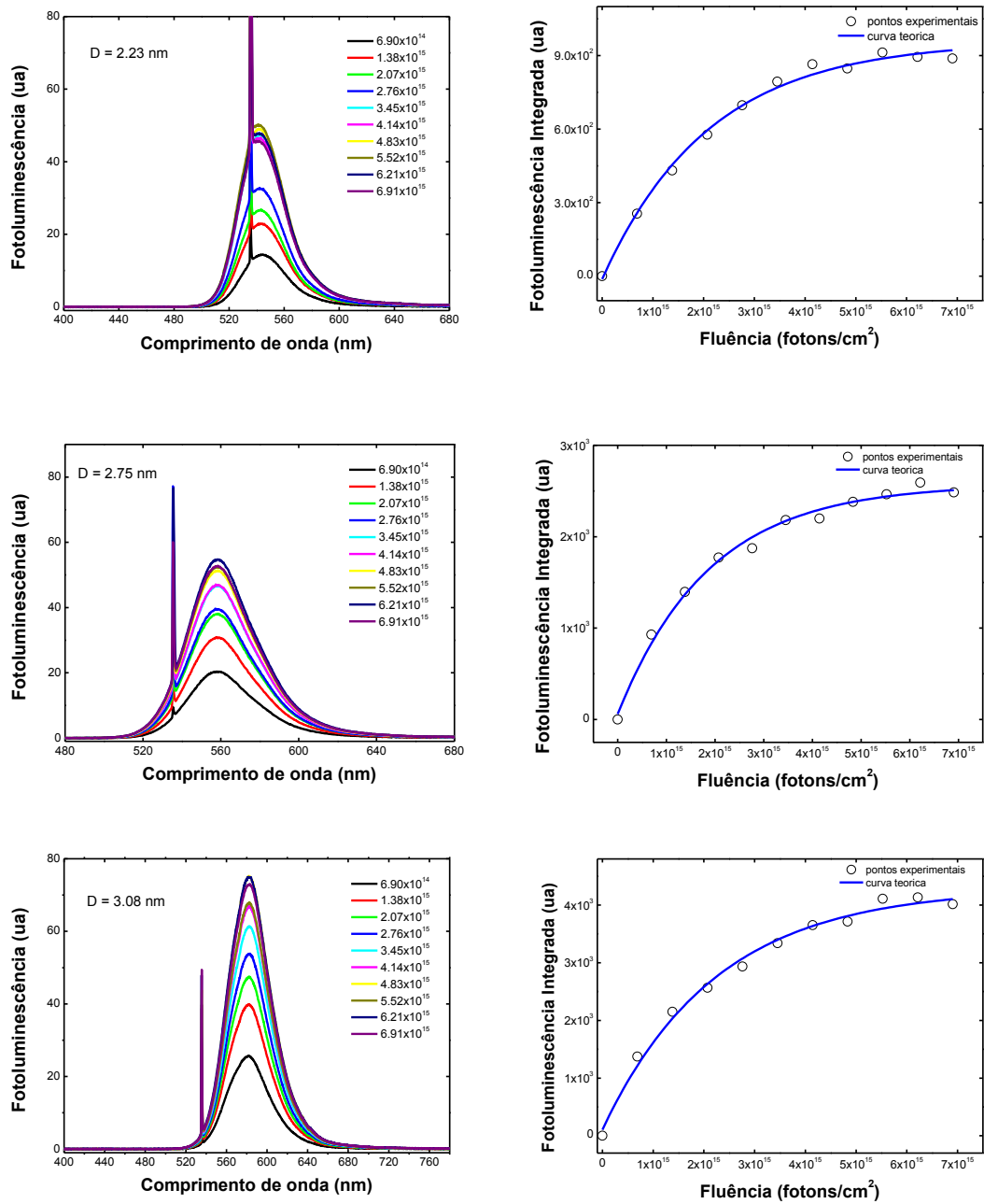
Um dos grandes desafios para quantificar a resposta óptica linear e não linear de nanocristais semicondutores é conseguir determinar com precisão sua concentração. Esse é um dos principais motivos da grande variedade de valores obtidos para o coeficiente de absorção linear e não linear para uma gama de nanocristais semicondutores reportados na literatura. Neste contexto, inicialmente nós realizamos medidas da técnica de saturação da fluorescência usando laser pulsado de nanossegundos para determinar com precisão a concentração dos nanocristais de CdTe. A Figura 36 (coluna esquerdo) mostra os espectros de fluorescência em função da fluência do laser de excitação em 532 nm para todas as 5 amostras. É importante salientar que para cada espectro de fluorescência obtido a amostra foi trocada. Isso se deve ao fato de que foi observado no decorrer do trabalho um processo de supressão que modifica a intensidade de fotoluminescência com o tempo de interação do laser com o material. Portanto, este efeito pode alterar os valores obtidos para a seção de choque pela técnica de saturação da fluorescência. Além disso, o tempo de exposição das amostras ao laser para coletar a fluorescência foi menor que 10 segundos. Após a obtenção desses dados, cada espectro foi integrado e plotado em função da fluência (coluna direita da Figura 36). A linha contínua mostra o ajuste teórico usando a Equação 48. Portanto, para cada amostra foi obtido a seção de choque de A1F em 532 nm.

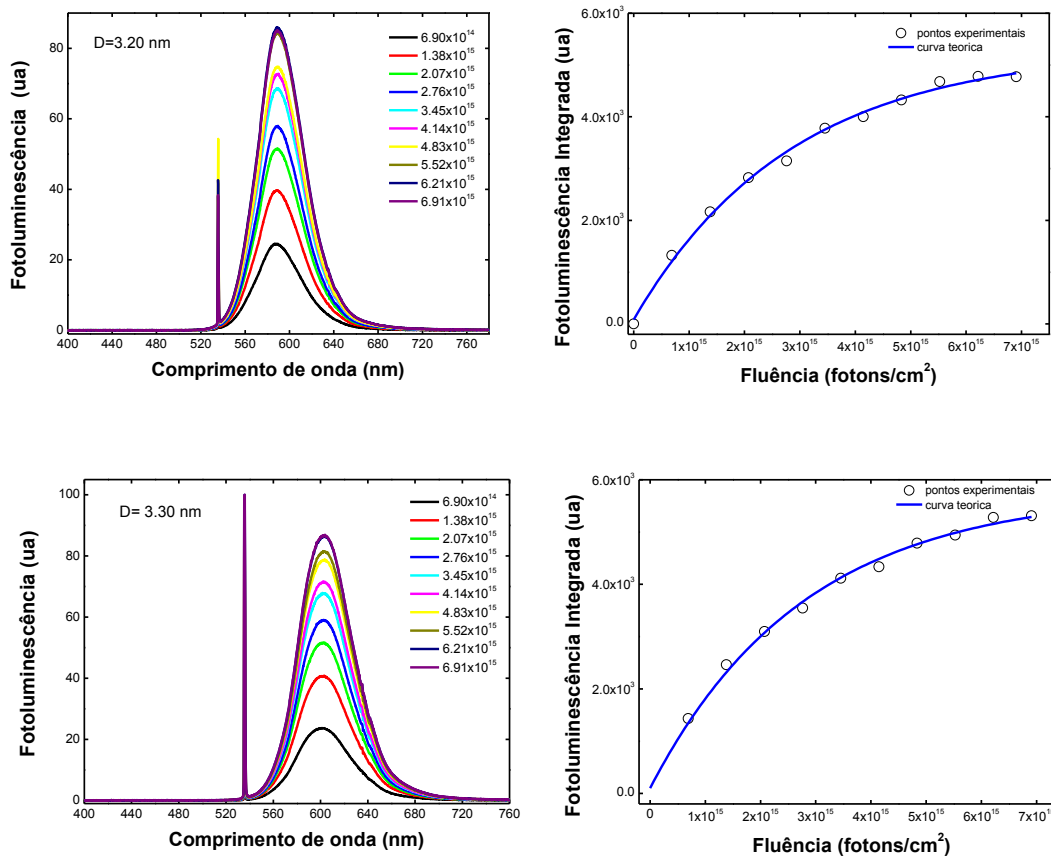
De uma maneira geral, na literatura reporta-se o valor da seção de choque para o pico de absorção. A Tabela 3 mostra os valores de comprimento de onda de maior absorção, fotoluminescência, seções de choque de A1F em 532 nm e nos picos de absorção e a concentração de NCs/cm³. As concentrações foram calculadas através da Lei de Lambert Beer considerando uma cubeta de 1 cm e as seções de choques de A1F no pico.

Para esses tamanhos de nanocristais de CdTe, não foi encontrado nenhum artigo reportando experimentalmente a seção de choque de A1F até o momento deste trabalho, contudo, o mais próximo que foi encontrado, é um estudo proposto

por Yu e colaboradores [52], em que é determinado o coeficiente de extinção molar para nanocristais de CdTe com diâmetros maiores que 4 nm.

Figura 36 – (coluna da esquerda) Espectros de fotoluminescência excitados em 532nm para várias fluências. (coluna da direita) Os pontos mostram a fotoluminescência integrada experimental em função da fluência do laser em 532 nm. A linha sólida é o ajuste teórico baseado na distribuição de Poisson





Fonte: autor.

Tabela 3 - Relação dos picos de absorção, fotoluminescência e seções de choque das amostras de CdTe, diâmetros médios e concentrações

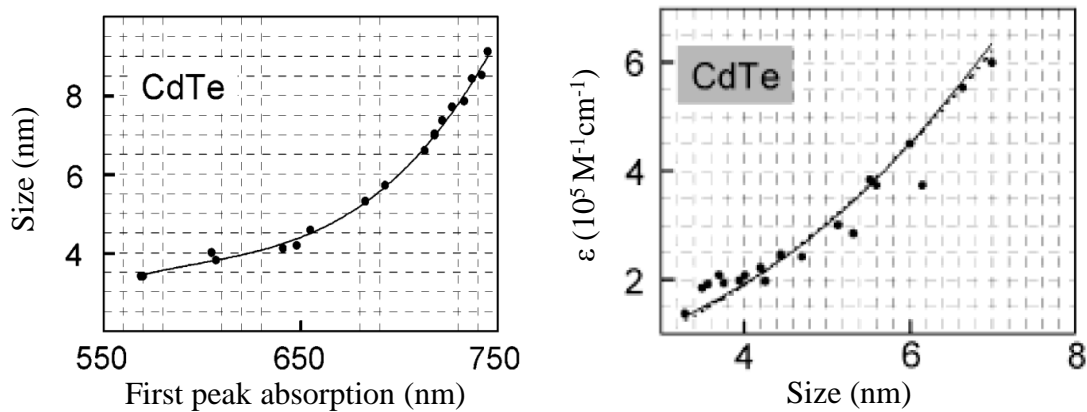
Pico Abs (nm)	Pico Foto (nm)	σ_{A1F} (532nm) (10^{-16} cm ²)	σ_{A1F} (pico) (10^{-16} cm ²)	Amostra D médio ^[52] (nm)	Concentração de NCs (10^{14} NC/cm ³)
496	544	4,7±0,4	25,8±2,0	2,23	2,9±0,3
516	558	5,3±0,6	6,8±0,7	2,75	11,2±1,1
537	583	4,5±0,4	4,5±0,4	3,08	17,4±1,5
546	591	3,5±0,3	3,9±0,3	3,20	18,5±1,4
555	605	3,6±0,2	4,4±0,3	3,30	13,9±0,9

Fonte: autor.

A Figura 37 mostra os resultados reportados na Ref. [52]. Em (a) temos a curva experimental do tamanho em função do primeiro pico de absorção e, em (b), curva experimental do coeficiente de absorvidade molar em função do tamanho dos nanocristais de CdTe. Como pode ser observado em (a) existe uma relação polinomial entre o tamanho do nanocristal e a posição do primeiro pico de absorção

e é dado por: $(d(\lambda) = (9.8127 \times 10^{-7})\lambda^3 - (1.7147 \times 10^{-3})\lambda^2 + (1.0064)\lambda - (194.84))^{Y_u}$. Também existe uma relação polinomial entre o coeficiente de absortividade molar e o tamanho dado por $\varepsilon = 10043(D)^{2.12}$.

Figura 37 - Em (a), curva experimental do tamanho em função do pico de absorção, em (b), curva experimental do coeficiente de extinção molar em função do tamanho dos nanocristais de CdTe



Fonte: [52].

O menor nanocristal de CdTe determinado na Ref. [52] possuía um pico de absorção em 568 nm que corresponde a um tamanho de aproximadamente 3,4 nm. Em nosso trabalho, o maior NC sintetizado foi para a amostra com diâmetro médio de $D=3.30$ nm, que possui um pico de absorção em 555 nm ($D^{Y_u} = 3,3$ nm). Usando a correlação entre seção de choque de absorção e absortividade molar dada por:

$$\sigma = 3,82 \times 10^{-21} \varepsilon, \quad (58)$$

podemos comparar o valor da absortividade molar reportada por Yu ($\varepsilon(3,4nm) \approx 1,35 \times 10^5 M^{-1} cm^{-1}$ e $\varepsilon(3,3nm) \approx 1,26 \times 10^5 LM^{-1} cm^{-1}$ com aquele obtido neste trabalho ($\varepsilon(3,3nm) \approx 1,16 \times 10^5 LM^{-1} cm^{-1}$). Como pode ser observado, o resultado obtido através da técnica de saturação da PL é cerca de 8 % menor que aquele reportado por Yu, dentro do erro experimental. Desta forma, um estudo minucioso para a seção de choque de absorção de nanocristais de CdTe no regime de forte confinamento quântico é muito importante.

Existem vários resultados, análogos aquele reportados na Figura 37, na literatura. De uma maneira geral, estes trabalhos demonstram que a seção de choque aumenta com o aumento do nanocristal e se mantém constante quando normalizamos pelo seu volume. Isso é fácil de entender, porque nanocristais maiores possuem uma quantidade de absorvedores maior e, portanto, maior absorção de luz. Contudo, embora nossos resultados apresentem uma relação de aumento da seção de choque para as amostras com tamanho médio entre 3,2 e 3,3 nm, nós observamos um aumento da seção de choque quando o nanocristal tem seu tamanho diminuído para as amostras de 2,23 e 2,75 nm. Existem dois motivos para esse efeito inusitado que merecem a nossa atenção: (i) Para os nanocristais de 2,23 e 2,75 nm, o fóton de excitação tem quase a mesma energia que o *band gap* e, portanto, a distribuição de Poisson não é mais válida. (ii) O pulso de excitação em 532 nm está completamente sobreposto ao espectro de emissão fluorescente. Portanto, neste caso, quando aumentamos a intensidade do laser para modificar a fluência, o pulso laser afeta completamente a intensidade da fluorescência capturada pela fibra. Ou seja, o sinal do pulso laser é somado à fluorescência e se este for demasiadamente capturado pela fibra óptica ele poderá saturar o espectrômetro. De fato, isto ocorreu para a amostra com $D=2,23$ nm como pode ser observado na Figura 36. Portanto, estes dois fatores explicam os valores muito acentuados obtidos para a seção de choque de absorção de A1F.

6.2 MEDIDA DA SUPRESSÃO DA FOTOLUMINESCÊNCIA EM NANOCRISTAIS SEMICONDUTORES DE CdTe COM DIFERENTES TAMANHOS

Como já mencionado, durante as medidas para se determinar a seção de choque de A1F foi observada a supressão da fotoluminescência quando excitada pelo laser pulsado. Dessa forma, resolvemos investigar este efeito de forma sistemática. Assim, foram coletados os espectros de fotoluminescência em intervalos de tempos regulares (30 segundos) durante uma hora para quatro diferentes potências (50 mW, 100 mW, 200 mW e 300 mW) para analisar a diminuição da intensidade de fotoluminescência em função do tempo de irradiação. A amostra foi colocada em uma cubeta de vidro com 1ml de solução de NCs. Os espectros de absorção foram medidos antes e depois da irradiação para cada amostra. A Figura 36 a seguir mostra os resultados obtidos. Os gráficos à esquerda representam os

espectros de fotoluminescência capturados de 30 em 30 segundos. À direita são mostrados os valores da fotoluminescência relacionados ao seu pico de emissão para cada intervalo de coleta.

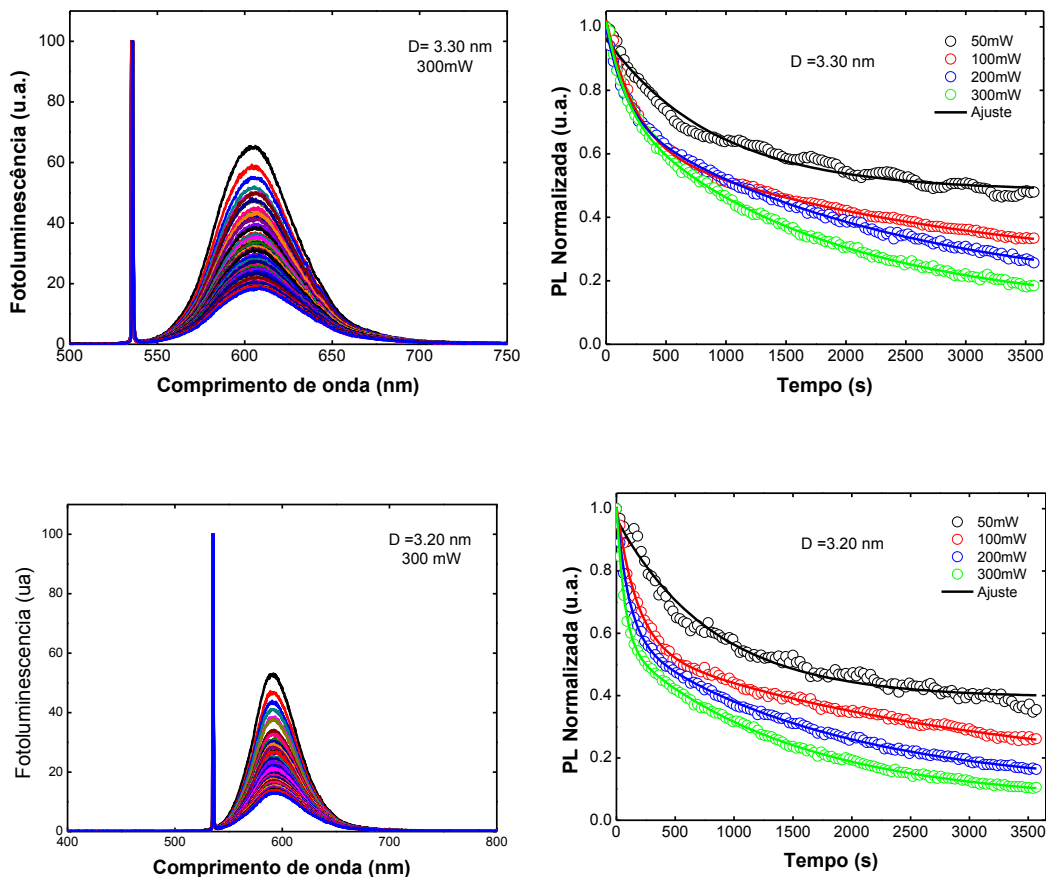
O ajuste teórico para a supressão da PL para todas as amostras com a aplicação da potência em 50 mW tem uma dinâmica temporal típica de um comportamento exponencial de primeira ordem e para as demais potências, um comportamento do tipo bi-exponencial, logo, respectivamente, as equações 59(a) e 59(b) são:

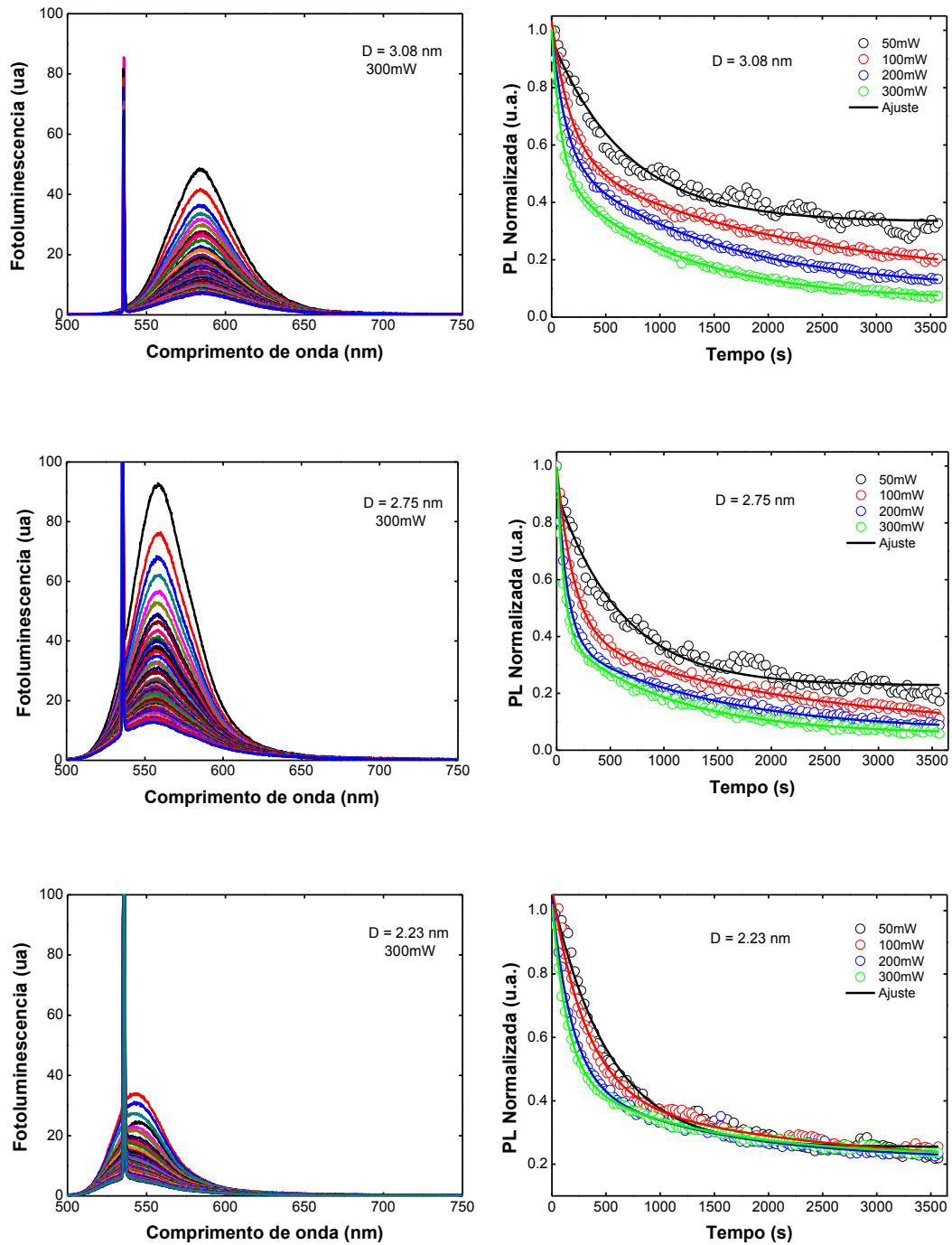
$$y(t) = A + Be^{-\frac{t}{t_1}} \quad (59a)$$

$$y(t) = A + Be^{-\frac{t}{t_1}} + Ce^{-\frac{t}{t_2}} \quad (59b)$$

em que t é o tempo (s), A, B e C constantes e $k_n=1/t_n$ em que $n=1,2$ é taxa de fotodegradação do material.

Figura 38 - (coluna esquerda), a fotoluminescência coletada de 30 em 30 segundos para todas as amostras com a potência de 300 mW e do (coluna direita), os gráficos da fotoluminescência integrada e normalizada em função do tempo



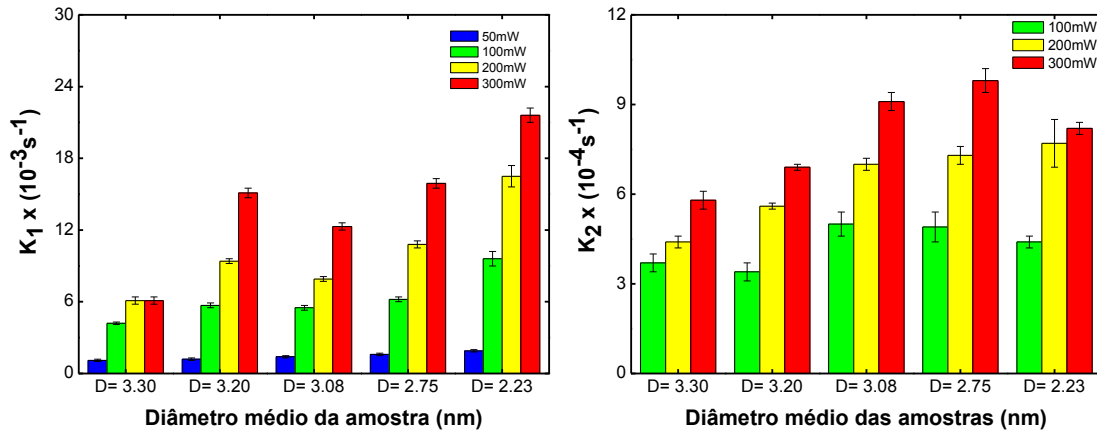


Fonte: autor.

De modo a facilitar a discussão sobre esta dinâmica temporal, segue abaixo a Figura 39 que apresenta a relação do fator de fotodegradação para todas as amostras e potências. Um primeiro aspecto a destacar é que há praticamente uma dependência linear entre a taxa de fotodegradação e a potência do laser de excitação como era de se esperar. Além disso, os resultados reportados na Figura

39 sugerem que, em geral, nanocristais com diâmetros menores possuem uma maior taxa de supressão da fotoluminescência.

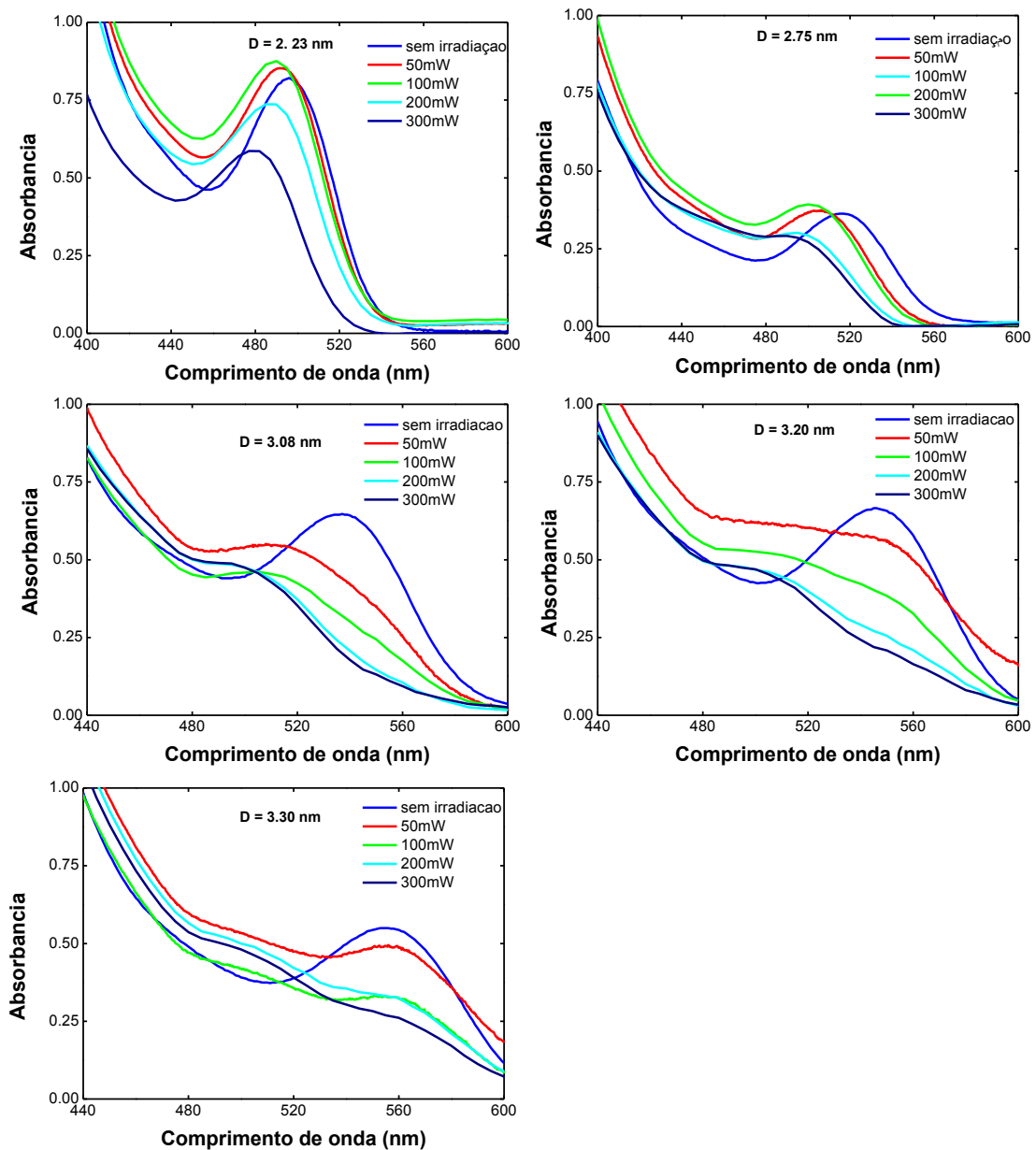
Figura 39 - Relação das taxas de decaimento para todas as amostras e potências



Fonte: autor.

Isso pode ser explicado da seguinte forma: menores nanocristais possuem uma maior razão área/volume considerando nanocristais esféricos como os estudados neste presente trabalho. Dessa forma, eles possuem uma maior razão capador/nanocristal. Conseqüentemente, o que deve estar ocorrendo, como já reportado na literatura, é que o pulso de luz laser intenso gera a fotodegradação do capador que modifica a estabilidade do nanocristal e este, por sua vez, tem seu diâmetro reduzido e/ou gera um aumento pronunciado de defeitos de superfície que estão diretamente associados com processo de emissão não radiativos. A redução do tamanho médio da distribuição de nanocristais em uma solução deve gerar um deslocamento no espectro de absorção para o azul. Desta forma, para checar este efeito, a Figura 39 mostra uma comparação dos espectros de absorção antes e após a irradiação para as diferentes potências. De fato, todos os espectros de absorção após a irradiação sofrem um deslocamento para o azul. Contudo, as maiores modificações nos espectros de absorção são notadas para os NCs de maior diâmetro. Por exemplo, para as amostras de tamanhos 3,08, 3,20 e 3,30 nm, observa-se que a banda relacionada à transição excitônica $1S_{3/2} \rightarrow 1S$ sofre uma queda acentuada de amplitude, mas, ao mesmo tempo, há a formação de outra banda de absorção com maior amplitude e energia. Esta banda não aparece para os NCs de menores diâmetros, isto é, 2,23 e 2,75 nm.

Figura 40 - Espectro de absorção das amostras de CdTe antes e depois da irradiação para as potências de 50,100, 200 e 300 mW

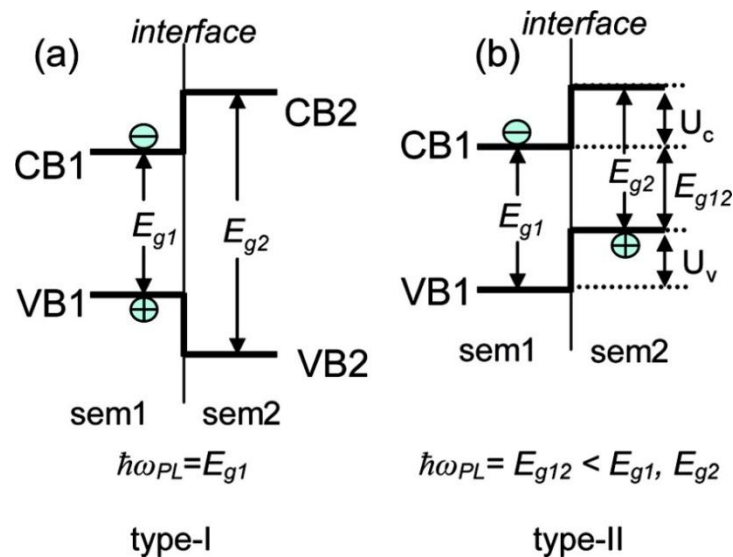


Fonte: autor.

Portanto, os fatores que levam a supressão da fotoluminescência podem ser diferentes dependendo do tamanho do NC. Segundo a Ref. [53] a supressão da fotoluminescência ocorre quando há reações do estado excitado, rearranjo molecular, transferência de energia (FRET), aparecimento de novos estados eletrônicos fundamentais ou supressão colisional. Na literatura se encontram poucos estudos da supressão da fotoluminescência induzida por laser visível em nanocristais semicondutores. As maiores partes dos estudos encontrados estão

relacionadas com a adição de nanopartículas de ouro para mapear a modificação na intensidade da fotoluminescência [54], mudança da concentração dos captores nos nanocristais [55,56] ou a formação da estrutura núcleo/casca (*core/shell*) [57]. Um nanocristal semiconductor núcleo/casca é o resultado da combinação de dois tipos de semicondutores, ou seja, um que constitui o núcleo e outro na casca. Dependendo da separação das bandas de energia entre os dois semicondutores, eles podem ser classificados em dois grupos: Tipo I e Tipo II.

Figura 41 - Nanocristal semiconductor com estrutura casca/núcleo do Tipo I em (a) e Tipo II em (b)



Fonte: [58].

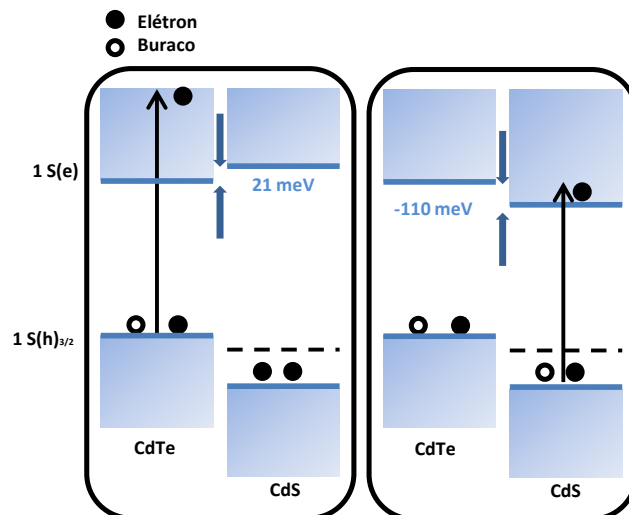
Como ilustra na Figura 41 [58], no Tipo I, tanto a banda de valência quanto a de condução do material que forma o núcleo estão localizadas dentro do *band gap* do material que forma a casca. Para o semiconductor do Tipo II, tanto a banda de valência quanto a de condução da casca estão deslocadas para maiores energias em relação ao núcleo.

Wang et. al [59] investigaram as estruturas de bandas de NCs núcleo/casca (CdTe/CdS) e observaram a relação entre o tamanho do núcleo (CdTe) para a formação da casca de CdS. Para nanocristais menores (2,3 e 2,5 nm), a formação da casca confere uma estrutura do Tipo I. Contudo, devido a baixo valor de energia entre a banda de condução do núcleo e da casca (da ordem de k_bT a temperatura ambiente), o elétron pode se deslocar para a casca (armadilhas de superfície) refletindo em um deslocamento no espectro de absorção e fotoluminescência para o

azul (*blue-shift*). Isso pode estar ocorrendo no nosso caso para os NCs menores (diâmetro médio de 2,23 e 2,75 nm). Isto é, a laser pulsado gera a criação de uma casca fina de CdS ao redor do núcleo de CdTe. Dessa forma, sendo este do tipo I, o espectro desloca para o azul como foi observado no nosso trabalho.

No caso de nanocristais maiores (3,08, 3,20 e 3,30 nm), a formação da casca produz uma estrutura do Tipo II, em que a banda de valência encontra-se na casca e a condução no núcleo. Devido ao alto valor da energia entre as bandas comparado ao Tipo I (U_c da ordem de 110 meV), a maior parte dos elétrons encontram-se na casca e isto reflete na criação de uma nova banda de energia deslocada para o azul no espectro de absorção referente ao CdS (*band gap* da 2,55 eV para um *bulk*). A Figura 42 ilustra estes efeitos. De fato, como mostrado na Figura 40, nossos resultados mostram a criação de uma nova banda de energia deslocada para o azul e separada da transição excitônica $1S_{3/2} \rightarrow 1S$ por aproximadamente 320 meV. Portanto, esses resultados sugerem a criação de uma estrutura núcleo/casca do tipo II.

Figura 42 - Modificação da estrutura de bandas na formação de CdTe/CdS (Tipo I (a) e II(b))



Fonte: autor.

Em um estudo realizado por Zhenyu Gu [60] foi reportado a fotodegradação por irradiação ultravioleta das estruturas de núcleo (CdTe) e núcleo/casca (CdS) em função do tempo de exposição. Tanto para a estrutura apenas núcleo, quanto para a núcleo/casca foi relatado um deslocamento para o azul no espectro de absorção e

diminuição da intensidade de absorção. Uma possível explicação para esse resultado está relacionada com a interação do laser de excitação com as moléculas dos capeadores que possuem átomos de enxofre ligados à cadeia carbônica. Desta maneira, o que pode ter ocorrido é a foto-oxidação destas moléculas as transformando em dissulfetos, que promovem a desestabilização dos NCs resultando na diminuição da distribuição dos tamanhos das nanopartículas. De uma maneira geral, as nanopartículas menores tendem a oxidar mais rapidamente pelo fato de serem menos estáveis [61,62].

Assim confrontando os resultados reportados na literatura com os obtidos neste trabalho, existe a possibilidade de estar ocorrendo um dos dois processos citados acima: ou a formação do núcleo/casca ou a foto-oxidação dos capeadores. Contudo, devido à formação de bandas de energia acreditamos que deva estar ocorrendo, preferencialmente, à geração de estruturas do tipo núcleo-casca, em especial para os NCs de maiores tamanhos. Contudo, para realmente comprovar estes resultados, medidas de XPS ou Raios-X precisam ser realizadas.

6.3 MEDIDA DA ABSORÇÃO DO ESTADO EXCITADO (ASE) PELA TÉCNICA DE VARREDURA-Z.

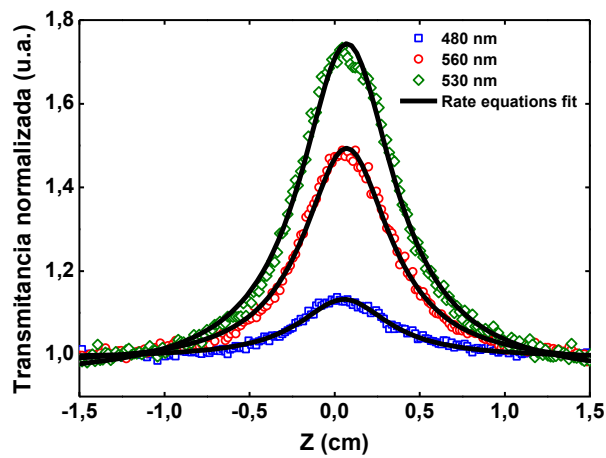
A medida da absorção do estado excitado (ASE) para a amostra de NC semicondutor de CdTe com diâmetro médio de 3,30 nm foi realizada em colaboração com o Laboratório de Fotônica localizado no Instituto de Física de São Carlos – IFSC/USP. Isto foi necessário, porque os valores das seções de choque do estado fundamental e excitado são muito próximos para esta amostra e existe a necessidade de intensidades da ordem de centenas de GW/cm^2 . Este valor é inatingível com o laser que temos disponível no LEO&F.

O experimento foi realizado com um laser de femtossegundos de Ti: safira que emite pulsos amplificados em 775 nm, largura temporal de 150 fs com uma taxa de repetição de 1 kHz. Esse pulso incide em um amplificador paramétrico (TOPAS) que gera radiação com características laser na faixa de 460 nm a 2200 nm. Os pulsos provenientes do TOPAS apresentam uma largura temporal em torno de 160 fs.

A Figura 43 apresenta curvas experimentais da absorção do estado excitado obtidas pela técnica de Varredura-Z para diferentes comprimentos de onda de

excitação. Como pode ser observado à medida que a amostra se desloca para o foco há um aumento da transmitância normalizada. Isto indica que a seção de choque do estado excitado é menor que aquela do estado fundamental (obtida a partir do espectro de absorção UV-vis). Este é um efeito denominado de absorção saturada.

Figura 43 - Assinatura Z da curva de absorção saturada da amostra de diâmetro médio 3,30 nm para diferentes comprimentos de onda e o ajuste teórico para a obtenção do valor da seção de choque do estado excitado



Fonte: autor.

As medidas foram realizadas de 460 a 600 nm. Para obter a seção de choque do estado excitado foi proposto um modelo de 3 níveis de energia, isto é: o estado fundamental ($|0\rangle$) e dois estados excitados ($|1\rangle$ e $|n\rangle$). Dessa forma, a dinâmica da população eletrônica em cada estado pode ser descrita pelas seguintes equações de taxa:

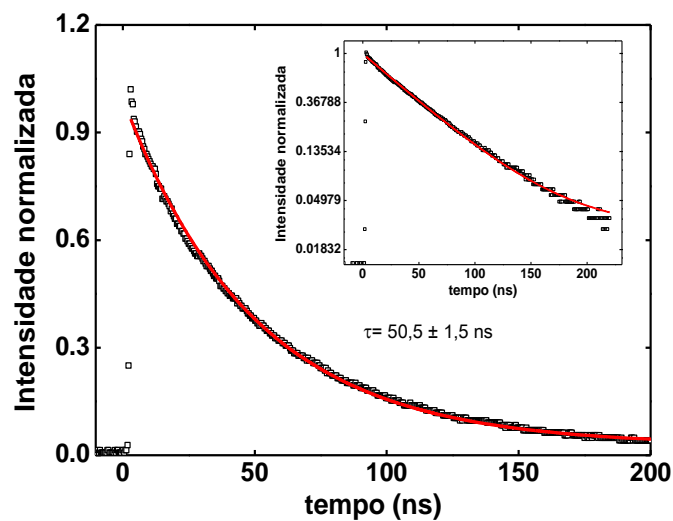
$$\frac{dn_0}{dt} = -W_{01}n_0 + \frac{n_1}{\tau_{10}}, \quad (60)$$

$$\frac{dn_1}{dt} = +W_{01}n_0 - W_{1n}n_1 - \frac{n_1}{\tau_{10}}, \quad (61)$$

$$\frac{dn_n}{dt} = +W_{1n}n_1, \quad (62)$$

em que foi desprezado as transições eletrônicas pela emissão estimulada entre os níveis populacionais n_0 e n_1 e também as contribuições relacionadas ao estado n_n devido o tempo de vida deste estado ser muito curto (ordem 10^{-15} s). Esse sistema de equações foi resolvido com o auxílio de um *software* computacional com os valores de entrada: $\sigma_{01} = 3,61 \times 10^{-16}$ cm² (obtida pela técnica de fluorescência), $\tau_{01} = 50,5$ ns foi obtido a partir da técnica de fluorescência resolvida no tempo usando pulsos de picossegundos. O resultado é mostrado na Figura 44.

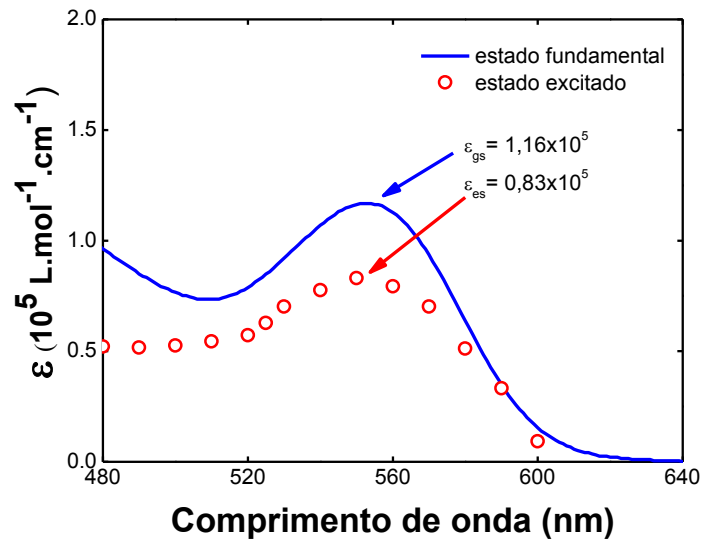
Figura 44 - Gráfico do tempo de vida do estado excitado da amostra de diâmetro médio 3,30 nm utilizando a técnica experimental de fluorescência resolvida no tempo



Fonte: autor.

Dessa forma, as Equações 60-62 são resolvidas e o único parâmetro de ajuste que está diretamente associado à magnitude do efeito é a seção de choque de absorção do estado excitado (σ_{01}). Assim, o coeficiente de absorção (ou a transmitância) pode ser calculado com: $\alpha = N_0(n_0\sigma_{01} + n_1\sigma_{1n})$, em que N_0 é a concentração. A Figura 45 mostra os valores do coeficiente de absorvidade molar (ou seção de choque) em função do comprimento de onda obtidos ao resolver as equações diferenciais acopladas.

Figura 45 - Gráfico dos valores dos coeficientes de absorvidade molar (ϵ) para o estado fundamental e excitado para diferentes comprimentos de onda

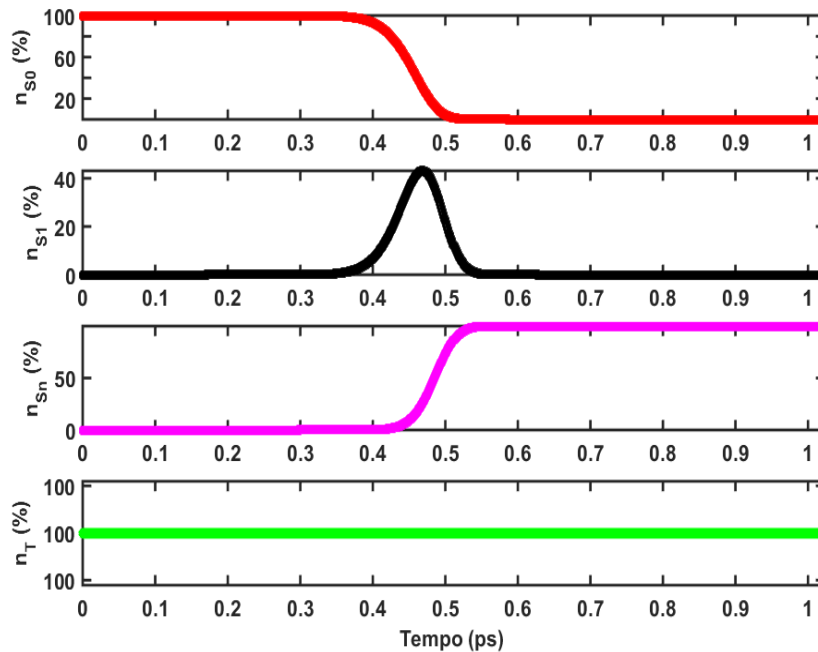


Fonte: autor.

Observa-se que o espectro do estado excitado tem um comportamento similar ao do estado fundamental com menor amplitude (característica de absorção saturada). Como salientado anteriormente, o coeficiente de absorvidade molar (ϵ) está diretamente relacionado com a seção de choque (Equação 58).

A Figura 46 mostra a dinâmica populacional durante a interação com o pulso de luz laser de 160 fs no foco do sistema de Varredura-Z. No instante inicial ($t=0$) todos os elétrons estão alocados no estado fundamental (n_{s0}). Com a chegada do pulso, em torno de 0,4 ps, uma fração da população de n_{s0} começa a ser promovida para o estado excitado n_{s1} e como a duração temporal do pulso laser é da ordem de 10^{-15} s, ou seja, um tempo muito mais rápido do que a relaxação para o estado n_{s0} , uma fração dos elétrons de n_{s1} são promovidos para o estado n_{sn} . Após um tempo aproximado de 0,5 ps, o estado fundamental é esvaziado e todos os elétrons estão alocados uma fração no estado n_{s1} e outra no n_{sn} , contudo, o pulso ainda está propagando no material e, desta forma, promove o restante dos elétrons disponíveis no estado n_{s1} para o n_{sn} .

Figura 46 - Simulação da dinâmica populacional entre os estados fundamental e excitados para a amostra de diâmetro médio 3,30 nm em um evento de absorção saturada

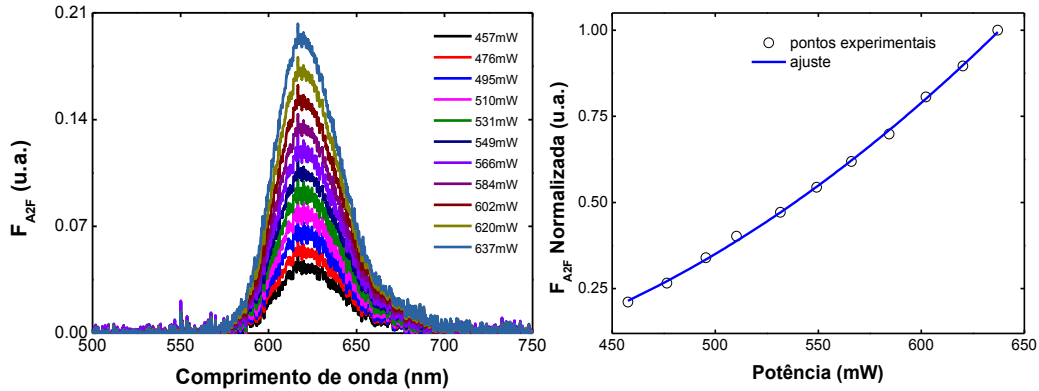


Fonte: autor.

6.4 MEDIDA DA SEÇÃO DE CHOQUE DE A2F PELA TÉCNICA DE FLUORESCÊNCIA INDUZIDA POR DOIS FÓTONS PARA A AMOSTRA DE 3,30 nm EM 532 nm.

O primeiro passo antes de calcular a seção de choque de A2F foi comprovar, de um modo quantitativo, que a intensidade da fluorescência é proporcional ao quadrado da potência, $\langle F_{A2F}(t) \rangle \propto \langle P(t) \rangle^2$, desta forma, está-se perante a um fenômeno de fluorescência induzida pela absorção de dois fótons [63]. Desta maneira, os espectros foram coletados com o auxílio de uma fibra óptica que está ligada a um espectrofotômetro que gera os espectros no computador. Estes espectros foram integrados e normalizados antes de serem plotados em função da potência conforme o mostrado na Figura 47. Segundo o esperado, o ajuste teórico aos dados experimentais foi uma função polinomial do tipo $y(x) = A+Bx+Cx^2$, em que os valores dos parâmetros são: $A = (0.66 \pm 0.24)$, $B = (-0.004 \pm 0.001)$ e $C = (8.33 \pm 0.81) \times 10^{-6}$ com o valor do coeficiente de correlação $R^2 = 0.99$.

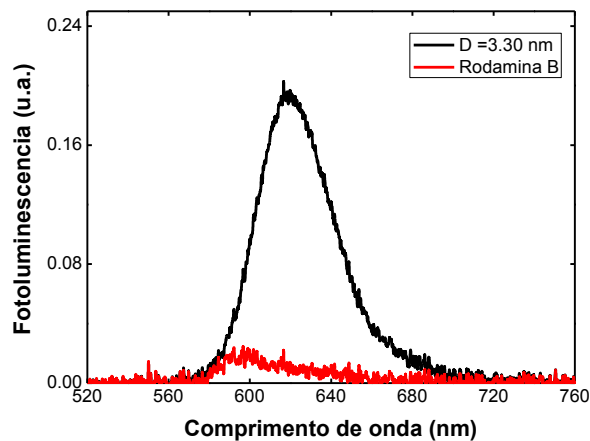
Figura 47 - À esquerda, espectros de fluorescência induzida por A2F para diferentes potências. À direita, gráfico da fluorescência integrada e normalizada induzida por A2F em função da potência com o ajuste quadrático (linha contínua) aos dados experimentais



Fonte: autor.

Desta forma, com a comprovação de que se está perante a um efeito não linear de fluorescência induzida por dois fótons foi realizada a medida da fluorescência com a Rodamina B para a utilização como referência no cálculo da seção de choque de A2F para a amostra de diâmetro médio de 3,30 nm. A Figura 48 demonstra um espectro de fluorescência para a Rodamina B (em vermelho) e outro para amostra de 3,30 nm (em preto) ambas para a potência de 637 mW.

Figura 48 - Espectro da fluorescência induzida por dois fótons com um laser pulsado com comprimento de onda de 1064 nm, largura temporal de 1,2 ns e taxa de repetição de 2Khz para a amostra de referência (Rodamina B) e a amostra estudada de 3.30 nm para a potência de 637mW



Fonte: autor

Em análise a Figura 48, tem-se que a intensidade da fluorescência para a amostra de 3,30 nm é maior que a da referência para a mesma potência. Como as concentrações são bem próximas, calculadas através da lei de Lambert-Beer, isso é uma evidência que a seção de choque de A2F da amostra deve apresentar um valor maior que a da referência. Desta maneira, o valor da seção de choque de A2F da amostra pode ser calculado pela Equação 63 [64]:

$$\sigma_{A2F/amostra}(\lambda) = \left(\frac{\langle F \rangle_{amostra} \phi_{ref} C_{ref} \langle P \rangle_{ref}^2}{\langle F \rangle_{ref} \phi_{amostra} C_{amostra} \langle P \rangle_{amostra}^2} \right) \sigma_{A2F/ref}(\lambda) \quad (63)$$

em que $\langle F \rangle$ é o valor médio da fluorescência integrada, Φ a eficiência quântica, C a concentração, $\langle P \rangle$ a potência média utilizada.

Pela Equação 63, observa-se que os valores das potências cancelam-se, pois, são os mesmos para a amostra e a referência. A concentração da amostra e da referência (C) é obtida através da lei de Lambert-Beer ($A = \epsilon LC$).

Foi medida a absorvância (A) em 532 nm com um laser CW em uma cubeta de 1cm (L) e os valores dos coeficientes de absorvância molar (ϵ), as eficiências quânticas (Φ) e a seção de choque de A2F (σ_{A2F}) da referência e da amostra foram obtidos na literatura [65,66]. Desta maneira, o único parâmetro a ser medido é o valor médio da fluorescência integrada, que é obtido através da integração das curvas da Figura 48. Assim, os valores dos parâmetros para o cálculo da seção de choque de A2F para a amostra de 3,30 nm em 532 nm são: $\langle F \rangle_{ref} = 1,06$, $\langle F \rangle_{amostra} = 9,39$, $C_{ref} = 2,15 \times 10^{-5} M$, $C_{amostra} = 1,98 \times 10^{-5} M$, $\Phi_{ref} = 0,7$, $\Phi_{amostra} = 0,3$, $\sigma_{A2F/ref} = 36$ GM.

Substituindo os valores na Equação 63, o valor da seção de choque de A2F em 532 nm para a amostra de 3,30 nm:

$$\sigma_{A2F/amostra}(532nm) = \left(\frac{(9,39) \times (0,7) \times (2,15 \times 10^{-5})}{(1,06) \times (0,3) \times (1,98 \times 10^{-5})} \right) \times 36 = 808 GM \quad (64)$$

E de fato, o valor obtido é superior ao da referência e está próximo da ordem de grandeza encontrada nos trabalhos reportados na literatura. Os valores

encontrados são em torno de 2×10^3 GM [67], contudo, como a amostra utilizada está armazenada há algum tempo, existe a possibilidade da eficiência quântica ser menor que 0,3. Isto, em geral, ocorre devido a fotooxidação dos nanocristais que favorece o aumento de processos não radioativos [68]. Dessa forma, o valor da seção de choque de A2F da amostra deve ficar mais próximo dos valores apresentados em outras publicações.

7 CONCLUSÕES

O principal objetivo deste trabalho foi desenvolver técnicas experimentais para a determinação da resposta óptica linear e não linear para nanocristais semicondutores. Desta forma, como prova de conceito realizamos medidas para quantificar a seção de choque de A1F, medidas de supressão da fotoluminescência em tempo real, medidas de absorção do estado excitado para NCs de CdTe com diferentes tamanhos e medidas para a obtenção da seção de choque de A2F. As medidas de seção de choque de A1F e supressão da fotoluminescência foram realizadas a partir da técnica conhecida como saturação da fotoluminescência e as medidas de absorção do estado excitado foram obtidas a partir da técnica de Varredura-Z. É importante ressaltar que todos os aparatos ópticos para as medidas e automatizações dos sistemas experimentais foram feitos a partir do desenvolvimento deste trabalho. Além disso, essas medidas foram pioneiras no Laboratório de Espectroscopia Óptica e Fotônica (LEO&F).

Inicialmente, foram realizadas as medidas de seção de choque de A1F via técnica de saturação da fotoluminescência. É importante salientar que não há na literatura medidas diretas para seções de choque de A1F para CdTe com diâmetros menores que 4 nm. Em geral, os pesquisadores utilizam de uma equação empírica obtida na Ref. [52], mas que não contempla valores experimentais abaixo de 4 nm.

A outra parte do trabalho está voltada a entender os mecanismos da supressão de fotoluminescência para os nanocristais semicondutores de CdTe. Após as medições da supressão da PL em função do tempo para várias potências, foi observado que a supressão da fotoluminescência tem um decaimento exponencial em função do tempo de exposição para todas as amostras, contudo, as dinâmicas temporais diferentes em relação ao tamanho do nanocristal. Foram coletados os espectros de absorção via espectrômetro de UV-visível para as amostras sem radiação e irradiadas, de modo que, os menores NC apresentam um suave deslocamento para o azul (*blue-shift*) e as maiores, o aparecimento de uma nova banda de absorção. Isso pode estar associado com a foto-oxidação das nanopartículas e a criação da estrutura núcleo/casca (CdTe/CdS), respectivamente.

As medidas não lineares da absorção do estado excitado foram realizadas com a colaboração o IFSC-USP com a técnica de Varredura-Z para o NC de diâmetro maior (3.30 nm). Também foi realizada a medida experimental do tempo de

vida do estado excitado desta amostra com a técnica da fluorescência resolvida no tempo. Em um primeiro momento, tentou-se realizar a medida da absorção do estado excitado em nosso laboratório, contudo, como o valor da seção de choque do estado fundamental é próximo ao do excitado, tem-se a necessidade de intensidades do campo óptico da ordem de centenas de GW/cm^2 que são alcançadas com pulsos ultracurtos.

Por fim, foi implantada a técnica de fluorescência induzida por dois fótons para calcular a seção de choque de A2F para a amostra de 3,30 nm. O valor obtido foi de 808 GM. Ressalto que a amostra ficou armazenada por alguns meses, logo, a eficiência quântica pode ser menor que a utilizada no cálculo neste trabalho. Caso a eficiência quântica seja menor, o que é muito provável devido ao longo tempo de armazenamento, o valor da seção de choque de A2F real deva corresponder a um valor maior e muito próximo da maior parte dos valores reportados na literatura que é na ordem de 2×10^3 GM.

REFERÊNCIAS

1. BORN, M.; WOLF, E. **Principles of Optics: electromagnetic theory of propagation, interference and diffraction of light**. Cambridge, UK: Cambridge University Press, 1997.
2. MAIMAN T.H. *Stimulated optical radiation in ruby*. **Nature**, v.187., n. 4736., p. 493-494., 1960.
3. BOYD, R.W. **Non Linear Optics**. Boston: Academic Press, 1992.
4. NOZIK, A. Quantum dot solar cells. **Physica E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures**, v 14., n1-2., p.115–120, 2002.
5. EFROS, A.L. Band-to-Band absorption of the light in semiconductor sphere. **Fizika Tverdogo Tela**. v 16., n7., p. 1209-1224., 1982.
6. BRUS, L. A simple model for a ionization potential, electron affinity, and aqueous redox potentials of small semiconductor crystallites: The size dependence of the lowest excited electronic state. **The Journal of Chemical Physics**, v79., n11., p. 5566-5571, 1984.
7. BRUS, L.E. Electron-electron and electron-hole interactions in small semiconductor crystallites: The size dependence of the lowest excited electronic state. **The Journal of Chemical Physics**, v80., n9., p. 4403-4409., 1984.
8. MURRAY, C.; NORRIS, D.J.; BAWENDI, M.G. Synthesis and characterization of nearly monodisperse CdE (E= sulfur, selenium, tellurium) semiconductor nanocrystallites. **Journal of American Chemical Society**. v.115., n.19., p.8706-8715., 1993.
9. CHERN, M.; KAYS, J.; BHUCKORY, S.; DENNIS, A.. Sensing with Photoluminescent Semiconductor Quantum Dots. **Methods and Applications in Fluorescence**. v 7., n10., p.1088-2050-6120., 2018.

- 10.FRANKEN,P.A.; WEINREICH,G.;PETERS,C.W.;HILL. A.E. Generation of optical harmonics. **Physical Review Letters**. v.7.,n.4.,p. 118-119.,1961.
- 11.ZILIO, SERGIO CARLOS. **Óptica Moderna**. Instituto de Física de São Carlos. Universidade de São Paulo. 2009. 320pp.
- 12.DE BONI, L. **Não Linearidades ópticas em azocompostos**. 2004. Tese (Doutorado em Física Básica e Aplicada) - Universidade de São Paulo, São Carlos, 2004.
- 13.VIVAS, M.G. *et al.* Study of singlet excited state absorption spectrum of lutetium bisphthalocyanine using the femtosecond Z-scan technique. **Chemical Physics Letters**., v. 531,p. 173-176.,2012.
- 14.KEMLIN, V. Second Harmonic Generation:<<http://migre.me/wH6aA>>. Acesso em: 09 jan. 2019.
- 15.FOWLES, GRANT R. **Introduction to modern physics**. New York: Dover Publications Inc.,1989.
- 16.CROISSANT, J. G.;ZINK, J. I.; RAEHM;L.;DURAND, J.O. Two-Photon-Excited Silica and Organosilica Nanoparticles for Spatiotemporal Cancer Treatment. **Advanced Healthcare Materials**, v7.,n1701248., p. 1-22.,2018.
- 17.PAWLICKI, M. *et al.* Two-Photon Absorption and the Design of Two-Photon Dyes. **Angewandte Chemie-International Edition**. v 48.,p.3244-3366.,2009.
- 18.WANG, C. *et al.* Cell surface binding, uptake and anticancer activity of L-K6, a lysine/leucine-rich peptide, on human breast cancer MCF-7 cells. **Scientific Reports** , v7.,n8293.,p.1-13.,2017.
- 19.VITORETI, A.B.F. *et.al.* Células solares sensibilizadas por pontos quânticos. **Química Nova**.v40.,p.436-446.,2017.

20. BRATSCHITSCH, R.; LEITENSTORFE, A. Quantum dots: Artificial atoms for quantum optics. **Nature materials**. v5., p.855-856., 2006.
21. PADILHA JUNIOR, L. A.. **Estudo de fenômenos ópticos ultra-rápidos lineares e não-lineares em pontos quânticos semicondutores**. 2006. Tese (Doutorado em Física) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP.
22. VASUDEVANPILLAI, B. *et al.* Semiconductor quantum dots and metal nanoparticles: syntheses, optical properties, and biological applications. **Anal Bioanal Chem**, v391., p.2469-2495., 2008.
23. KLIMOV, V. I. Semiconductor and Metal Nanocrystals: Synthesis and Electronic and Optical Properties. **Los Alamos Science**. ,v28., p 214-220., 2003.
24. BAILEY, R.E.; NIE, S. Alloyed Semiconductor Quantum Dots: Tuning the Optical Properties without Changing the Particle Size. **Journal of American Chemical Society**, v125., p.7100-7106., 2003.
25. LIM, S. Y.; SHEN, W.; GAO, Z. *Carbon quantum dots and their applications*. **Chemical Society Reviews**, v44., n1., p.362–381., 2015.
26. SOUMENDU, D. *et al.* Relative stability of zincblende and wurtzite structure in CdX (X = S, Se, Te) series - A NMT0 study. **J. Phys. Cond. Matter**, v 20., p.1-8., 2008.
27. MURRAY, C.B. *et al.* Synthesis and characterization of nearly monodisperse CdE (E $\frac{1}{4}$ sulfur, selenium, tellurium) semiconductor nanocrystallites, **J. Am. Chem. Soc.** v115., n19., p.8706-8715., 1993.
28. TALAPIN, D.V. *et al.* Highly luminescent monodisperse CdSe and CdSe/ZnS nanocrystals synthesized in a Hexadecylamine/Trioctylphosphine Oxide-Trioctylphosphine mixture, **Nano Lett.** v1., n4., p.207-211., 2001.
29. Peng, Z.A. *et al.* Formation of high-quality CdTe, CdSe, and CdS nanocrystals using CdO as precursor, **J. Am. Chem. Soc.** v123., n1., p.183-184., 2001

30. YUANYUAN, S. *et al.* In vivo distribution, pharmacokinetics, and toxicity of aqueous synthesized cadmium-containing quantum dots, **Biomaterials** v32., n25., p.5855-5862., 2011
31. TALAPIN, D.V. *et al.* A novel organometallic synthesis of highly luminescent CdTe nanocrystals, **J. Phys. Chem. B.** v105., n12., p.2260-2263., 2001.
32. ROGACH, A.L. *et al.* Aqueous synthesis of thiol-capped CdTe Nanocrystals: state-of-the-art, **J. Phys. Chem. C** v111., n40., p.14628-14637., 2007
33. INGERT D. *et al.* CdTe quantum dots obtained by using colloidal self-assemblies as templates, **Adv. Mater.** v11., n3., p.220-223., 1999
34. LI, L. *et al.* Rapid synthesis of highly luminescent CdTe nanocrystals in the aqueous phase by microwave irradiation with controllable temperature, **Chem. Commun.** Camb. Engl. v4., p.528-530., 2005.
35. HE, Y. *et al.* Synthesis of CdTe nanocrystals through program process of microwave irradiation, **J. Phys. Chem. B** v110., n27., p.13352-13356., 2006.
36. BAO, H. *et al.* Enhancement effect of illumination on the photoluminescence of water-soluble CdTe Nanocrystals: toward highly fluorescent CdTe/CdS CoreShell structure, **Chem. Mater.** v16., n20., p.3853-3859., 2004.
37. PENG, H. *et al.* Preparation of water-soluble CdTe/CdS core/shell quantum dots with enhanced photostability, **J. Luminescence.** v127., n2., p.721-726., 2007.
38. MARANDI, M., EMRANI, B.; ZARE, H. Synthesis of highly luminescent CdTe/CdS core-shell nanocrystals by optimization of the core and shell growth parameters. **Optical Materials**, v69., p.358-366., 2017.
39. ZARE, H. *et al.* High-efficiency CdTe/CdS core/shell nanocrystals in water enabled by photo-induced colloidal hetero-epitaxy of CdS shelling at room temperature. **Nano Research.** v8., n7., p.2317–2328., 2015.

40. WANG, J. *et al.* Preparation of Highly Luminescent CdTe/CdS Core/Shell Quantum Dots. **ChemPhysChem**.v10.,n4., p.680–685.,2009.
41. HANSON, G.W. **Fundamentals of Nanoelectronics**. [S.1]. Prentice Hall,2008.
42. OLIVEIRA, I.S. **Física Moderna: Para iniciados, Interessados e aficionados**. 1st. Ed [S.1]. Livraria da Física, 2010.
43. KITTEL, C., **Introdução à Física do Estado Sólido**. 8ª ed. 2006.
44. BASTARD, G., **Wave Mechanics Applied to Semiconductor Heterostructures**.
45. KLIMOV, V. I. Semiconductor and Metal Nanocrystals: Synthesis and Electronic and Optical Properties, 2005. Disponível em: <<http://migre.me/wvoic>>. Acesso em: 19 out. 2019.
46. LAPPETITO, L. Quantum Dots : a True “Particle in a Box” System. Physics Open Lab, 2015. Disponível em: <<http://physicsopenlab.org/2015/11/20/quantum-dots-atrue-particle-in-a-box-system/>>. Acesso em: 10 set. 2019.
47. KLIMOV, V.I. Optical Nonlinearities and Ultrafast Carrier Dynamics in Semiconductor Nanocrystals. **The Journal of Physical Chemistry B**. v104.,n26., p.6112–6123.,2000.
48. KHOSROFIAN, J.M.;B.A. GARETZ. Measurement of a Gaussian laser beam diameter through the direct inversion of knife-edge data. **Applied Optics**,v 22.,n21.,p. 3406-3410.,1983.
49. DE ARAÚJO, M.A. *et al.* Measurement of Gaussian laser beam radius using the knife-edge technique: improvement on data analysis. **Applied Optics**. v48.,n2.,p. 393-396.,2009.

50. SHAKE-BAHAE, M. *et al.* Sensitivity Measurement of Optical Nonlinearities Using a Single Beam. IEEE K. **Quantum Electron**, v.26, n.4,p.760-769, 1990.

51.VIVAS, M.G. **Relação entre a estrutura molecular e as propriedades de absorção de multi-fótons em compostos orgânicos pi conjugados.** Tese(Doutorado em Física Básica e Aplicada) - Universidade de São Paulo, São Carlos, 2011.

52.YU, W.W. *et al.* Experimental Determination of the Extinction Coefficient of CdTe, CdSe, and CdS Nanocrystals. **Chemistry of Materials**, 2003. v15.,n14., p.2854-2860.,2003.

53.LAKOWICZ, **Joseph R. Principles of Fluorescence Spectroscopy.** 2ed.1999.

54.PONS,T. *et al.* On the Quenching of Semiconductor Quantum Dot Photoluminescence by Proximal Gold Nanoparticles. **Nanoletters**, 2007, v7.,n10.,p.3157-3164.,2007.

55.ZHANG, J.;BADUGU,R.;LAKOWICZ, J. R. Fluorescence Quenching of CdTe Nanocrystals by Bound Gold Nanoparticles in Aqueous Solution. **Plasmonics**, v3.,n1.,p.3–11.,2007.

56.UEMATSU, T. *et al.* Systematic Studies on Emission Quenching of Cadmium Telluride Nanoparticles. **The Journal of Physical Chemistry C**, v113.,n52.,p.21621–21628.,2009.

57.BAO, H. *et al.* Enhancement Effect of Illumination on the Photoluminescence of Water-Soluble CdTe Nanocrystals: Toward Highly Fluorescent CdTe/CdS Core–Shell Structure. **Chemistry of Materials**.v16.,n20.,p.3853–3859.,2004.

58.IVANOV, S. A. *et al.* Type-II Core/Shell CdS/ZnSe Nanocrystals: Synthesis, Electronic Structures, and Spectroscopic Properties. **Journal of the American Chemical Society**. v129.,n38.,p.11708–11719.,2004.

59. WANG, L. *et al.* Transient Absorption Spectroscopic Study on Band-Structure-Type Change in CdTe/CdS Core-Shell Quantum Dots. **IEEE Journal of Quantum Electronics**. v47.,n9.,p.1177–1184.,2011.
60. GU, Z. *et al.* One-pot synthesis of highly luminescent CdTe/CdS core/shell nanocrystals in aqueous phase. **Nanotechnology**. v19.,n13., p.135604.,2008.
61. MEKIS, I. *et al.* One-Pot Synthesis of Highly Luminescent CdSe/CdS Core–Shell Nanocrystals via Organometallic and “Greener” Chemical Approaches†. **The Journal of Physical Chemistry B**. v107.,n30.,p.7454–7462.,2003.
62. ALDANA, J.; WANG, Y. A.; PENG, X. Photochemical Instability of CdSe Nanocrystals Coated by Hydrophilic Thiols. **Journal of the American Chemical Society**. v123.,n36,p.8844–8850.,2001.
63. XU, C.; WEBB, W. W. Measurement of two-photon excitation cross sections of molecular fluorophores with data from 690 to 1050 nm. **Journal of the Optical Society of America B**. v13.,n3.,p.481-491.,1996.
64. VIVAS, M.; BONI, L.; MENDONÇA, C. Two-Photon Spectroscopy of Organic Materials. **Molecular and Laser Spectroscopy**. v165.,n191.,p. 65-191.,2018.
65. KUBIN, R. F.; FLETCHER, A. N. Fluorescence quantum yields of some rhodamine dyes. **J. Luminescence**. v27.,p.455-462.,1982.
66. MAKAROV, N. S.; DROBIZHEV, M.; REBANE, A. Two-photon absorption standards in the 550-1600 nm excitation wavelength range. **Optics Express**.,v16.,n6.,p.4029-4047.,2008.
67. G. VIVAS, M. *et al.* Observation of Distinct Two-Photon Transition Channels in CdTe Quantum Dots in a Regime of Very Strong Confinement. **Materials**. v10.,n4., p.363.,2017.

68. VAN SARK, W. G. J. H. M. *et al.* *Photooxidation and Photobleaching of Single CdSe/ZnS Quantum Dots Probed by Room-Temperature Time-Resolved Spectroscopy*. **The Journal of Physical Chemistry B**. v105.,n35.,p.8281–8284.,2001.

APÊNDICE A - Modelo de Massa Efetiva e aproximação parabólica

Considere uma partícula com massa m em uma região esférica de raio R confinada no espaço e que apresente uma energia E sendo o potencial dado por

$$V(r, \theta, \varphi) = \begin{cases} 0 & \text{se } r < R \\ \infty & \text{se } r \geq R \end{cases} \quad (65)$$

sendo V a energia potencial, r a coordenada radial da partícula, R o raio do NC semiconductor, se tem um modelo de simetria esférica. Assim, empregando a Equação de Schrodinger em um estado estacionário com $V=0$, ou seja, $r < R$ para uma partícula dentro de um potencial esférico, temos:

$$\frac{-\hbar}{2m} \nabla^2 \psi(\vec{r}) + V(\vec{r}) = E\psi(\vec{r}) \quad (66)$$

Na região de confinamento o potencial $V(r)$ é zero, assim, a equação (66) fica:

$$\frac{-\hbar}{2m} \nabla^2 \psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r}) \quad (67)$$

Como o nanocristal tem simetria esférica, para facilitar as contas, será utilizado coordenadas esféricas e desta forma, o laplaciano fica:

$$\nabla^2 = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin(\theta)} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin(\theta) \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2(\theta)} \frac{\partial}{\partial \varphi} \quad (68)$$

Multiplicando a equação 68 por r^2 e rearranjando alguns termos, temos:

$$-\hbar^2 \nabla^2 \psi r^2 = 2mE\psi r^2 \quad (69)$$

Agora substituindo o laplaciano esférico da equação 68 na 69, temos:

$$-\hbar^2 \left[\frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) + \frac{1}{\sin(\theta)} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin(\theta) \frac{\partial \psi}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2(\theta)} \frac{\partial \psi}{\partial \varphi} \right] = 2mr^2 E \psi \quad (70)$$

Separando os termos em r e θ ,

$$-\hbar^2 \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) - 2mr^2 E \psi - \hbar^2 \left[\frac{1}{\sin(\theta)} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin(\theta) \frac{\partial \psi}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2(\theta)} \frac{\partial \psi}{\partial \varphi} \right] = 0 \quad (71)$$

Observa-se que o termo em colchetes está relacionado com o operador momento angular, porém, elevado ao quadrado, ou seja:

$$L^2 = -\hbar^2 \left[\frac{1}{\sin(\theta)} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin(\theta) \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2(\theta)} \frac{\partial}{\partial \varphi} \right] \quad (72)$$

Substituindo a equação 72 em 71:

$$-\hbar^2 \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) - 2mr^2 E \psi - L^2 \psi = 0 \quad (73)$$

Contudo, L^2 possui o autovalor igual a:

$$L^2 = \hbar^2 l(l+1) \quad (74)$$

Assim a equação 73 fica:

$$-\hbar^2 \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) - 2mr^2 E \psi - \hbar^2 l(l+1) \psi = 0 \quad (75)$$

Rearranjando a equação 73, temos:

$$\frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) - l(l+1) \psi = -\frac{2mr^2 E}{\hbar^2} \psi \quad (76)$$

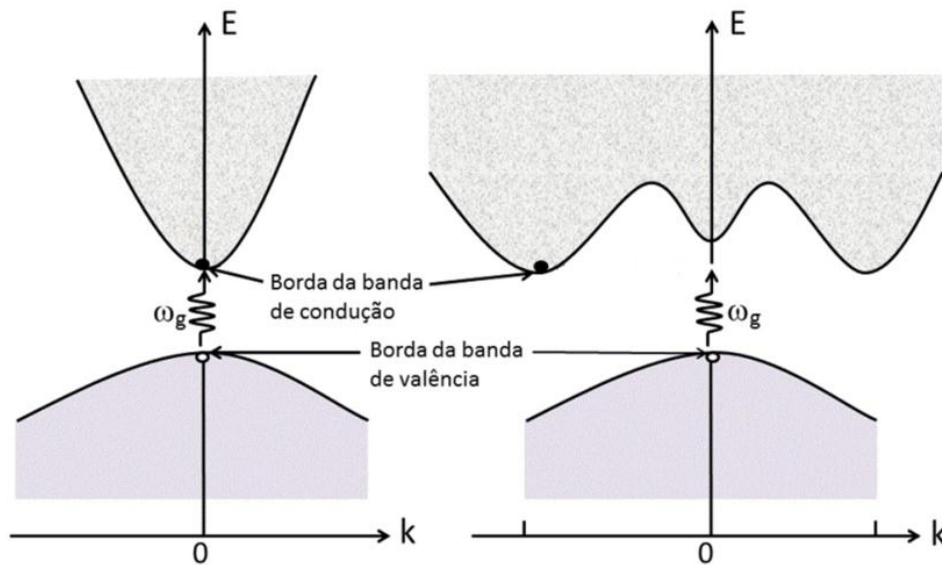
Fazendo,

$$k = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}} \quad (77)$$

em que agora fica claro a origem da aproximação parabólica para os valores de energia:

$$E = \frac{\hbar^2}{2m} k^2 \quad (78)$$

Figura 49 - Representação da aproximação parabólica do modelo de massa efetiva para a transição direta e indireta



Fonte: [43].

Assim, a equação 76 fica da forma:

$$\frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) + [k^2 r^2 - l(l+1)] \psi = 0 \quad (79)$$

Contudo a função de onda ψ depende das coordenadas radiais e angulares. A solução radial está associada com os autovalores de energia permitidos para o NC e a solução angular, para as funções de onda ou autofunções. Como o objetivo é encontrar os autovalores de energia permitidos para um NC, será resolvido apenas a parte radial da equação 71.

A solução mais apropriada para este caso é dada por:

$$\psi(r, \theta, \varphi) = R(r)Y(\theta, \varphi) \quad (80)$$

em que:

$$R(r) = \frac{u(r)}{r} \quad (81)$$

A equação 80 fica:

$$\psi(r, \theta, \varphi) = \frac{u(r)}{r} Y(\theta, \varphi) \quad (82)$$

Agora substituindo a equação 82 em 79 e utilizando o método de separação de variáveis vamos calcular as derivadas:

$$\frac{\partial \psi}{\partial r} = \left[u'(r)r^{-1} + u(r)(-r^{-2}) \right] Y(\theta, \varphi) = \frac{u'(r)}{r} Y(\theta, \varphi) - \frac{u}{r^2} Y(\theta, \varphi) \quad (83)$$

por simplificação de notação será ocultado a dependência de $Y(\theta, \varphi)$ e $R(r)$, trazendo $Y(\theta, \varphi) = Y$ e $R(r) = R$.

$$\begin{aligned} \frac{\partial \psi}{\partial r} &= \left[u'(r)r^{-1} + u(r)(-r^{-2}) \right] Y(\theta, \varphi) = \frac{u'}{r} Y - \frac{u}{r^2} Y \\ r^2 \frac{\partial \psi}{\partial r} &= r^2 \left[\frac{u'}{r} Y - \frac{u}{r^2} Y \right] = -uY + u'rY \\ \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) &= -u'Y + u''rY + u'Y = u''rY \end{aligned} \quad (84)$$

Substituindo a equação 84 em 79:

$$u''rY + \frac{uY}{r} [k^2 r^2 - l(l+1)] = 0 \quad (85)$$

Dividindo a equação 85 por Y e depois por r, temos:

$$u'' + u \left[k^2 - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] = 0 \quad (86)$$

Fazendo a seguinte substituição:

$$z = kr \Rightarrow dz = kdr \Rightarrow dr = \frac{dz}{k} \quad (87)$$

E

$$u = \sqrt{z}\phi(z) \quad (88)$$

Substituindo estas relações em 86, temos:

$$k^2 \frac{d^2 u}{dz^2} + \sqrt{z}\phi(z) \left[k^2 - k^2 \frac{l(l+1)}{z^2} \right] = 0 \quad (89)$$

Calculando as derivadas de primeira e segunda ordem de u em relação a z, temos:

$$\begin{aligned} \frac{du}{dz} &= \frac{1}{2} z^{-1/2} \phi(z) + \sqrt{z} \phi'(z) \\ \frac{d^2 u}{dz^2} &= \sqrt{z} \phi''(z) + z^{-1/2} \phi'(z) - z^{-3/2} \phi(z) \end{aligned} \quad (90)$$

substituindo na equação 89 rearranjando e multiplicando por $z^{-3/2}$, temos:

$$z^2 \phi''(z) + z \phi'(z) + \phi(z) \left[z^2 - \left(l + \frac{1}{2} \right)^2 \right] = 0 \quad (91)$$

e

$$n = l + \frac{1}{2}$$

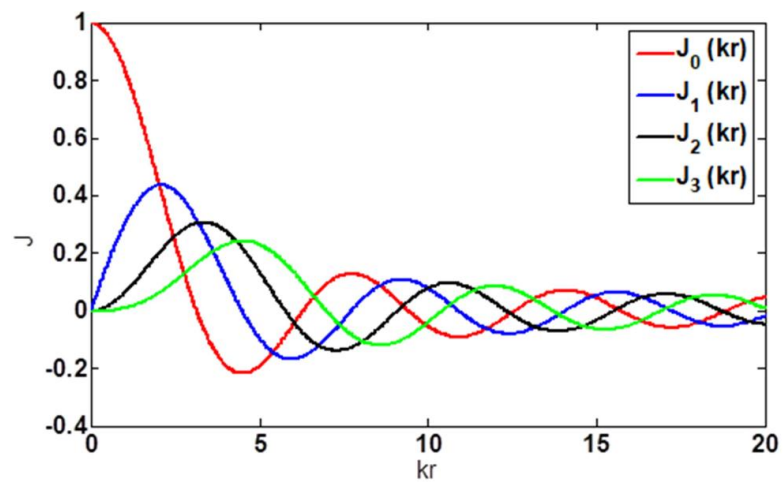
a equação 91 fica:

$$z^2 \phi''(z) + z \phi'(z) + \phi(z) [z^2 - n^2] = 0 \quad (92)$$

que é a equação diferencial de Bessel de ordem $l + 1/2$. A solução desta equação é dada por:

$$R(kr) = \sqrt{\frac{1}{2\pi R^3}} \frac{j_l(kr)}{j_{l+1}(kR)} \quad (93)$$

Figura 50 - Ilustração da função esférica de Bessel para diferentes ordens de kr



Fonte: [43].

Aplicando a condição de contorno do problema:

$$R(kr)_{r=R} = 0 \quad (94)$$

$$kR = k_{n,l} \Rightarrow E = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{k_{n,l}}{R} \right)^2 \quad (95)$$

como o exibido na equação 40.