



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA**  
**INSTITUTO DE FÍSICA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA**

**WELLINGTON GONÇALVES FRAGA**

**ESTUDO DAS PROPRIEDADES TERMO-ÓTICAS DE NANOFLUIDO DE CdSe EM**  
**SOLUÇÕES COM NANOBASTÕES DE Au**

**UBERLÂNDIA - MG**

**2019**

Ficha Catalográfica Online do Sistema de Bibliotecas da UFU  
com dados informados pelo(a) próprio(a) autor(a).

F811 Fraga, Wellington Gonçalves, 1987-  
2019 ESTUDO DAS PROPRIEDADES TERMO-ÓTICAS DE NANOFUIDO  
DE CdSe EM SOLUÇÕES COM NANOBASTÕES DE Au [recurso  
eletrônico] / Wellington Gonçalves Fraga. - 2019.

Orientador: Dr. Acácio Aparecido de Castro Andrade.  
Coorientador: Dr. Sidney Alves Lourenço.  
Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Uberlândia,  
Pós-graduação em Física.  
Modo de acesso: Internet.  
Disponível em: <http://dx.doi.org/10.14393/ufu.di.2019.2291>  
Inclui bibliografia.  
Inclui ilustrações.

1. Física. I. Aparecido de Castro Andrade, Dr. Acácio , 1970-,  
(Orient.). II. Alves Lourenço, Dr. Sidney , -, (Coorient.). III.  
Universidade Federal de Uberlândia. Pós-graduação em Física. IV.  
Título.

CDU: 53

Bibliotecários responsáveis pela estrutura de acordo com o AACR2:  
Gizele Cristine Nunes do Couto - CRB6/2091  
Nelson Marcos Ferreira - CRB6/3074

**WELLINGTON GONÇALVES FRAGA**

**ESTUDO DAS PROPRIEDADES TERMO-ÓTICAS DE NANOFLUIDO DE CdSe EM  
SOLUÇÕES COM NANOBASTÕES DE Au**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física do Instituto de Física da Universidade Federal de Uberlândia, como parte dos requisitos para a obtenção do grau de mestre em física.

Orientador: Prof. Dr. Acácio Aparecido de Castro Andrade

Coorientador: Prof. Dr. Sidney Alves Lourenço

UBERLÂNDIA - MG

2019



SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL  
MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA  
INSTITUTO DE FÍSICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA



WELLINGTON GONÇALVES FRAGA

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Física, do Instituto de Física, da Universidade Federal de Uberlândia, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Física.

Uberlândia, 26 de Fevereiro de 2019.

**BANCA EXAMINADORA**

Prof. Dr. Acácio Aparecido de Castro Andrade  
Universidade Federal de Uberlândia - UFU

Prof. Dr. José Maria Villas-Bôas  
Universidade Federal de Uberlândia - UFU

Prof. Dr. Edson Laureto  
Universidade Estadual de Londrina – UEL -PR

*“Lá e de volta outra vez.”*

**Bilbo Bolseiro**

## **Agradecimentos**

Em primeiro lugar a minha mãe Aparecida Flavia Fraga por todo apoio e incentivo que, apesar das dificuldades me deu a oportunidade de escrever essas linhas nesse momento.

Ao meu padrasto, irmã e amigos por todo apoio durante todo esse processo de graduação e pós-graduação.

Ao meu orientador professor Dr. Acácio A. Andrade pela orientação e pelos ensinamentos.

Ao professor Dr. Sidney Alves Lourenço pela coorientação nesse trabalho, pelas dicas e pelas duvidas solucionadas.

Aos professores Dr. Djalmir Nestor Messias e Dra. Viviane Pilla, pelas dúvidas solucionadas e pelas as dicas.

Ao professor José de los Santos Guerra, que acreditou em minha capacidade e pela oportunidade que me ofereceu.

Ao José Carlos pela ajuda, paciência, ensinamentos e brincadeiras. Esse trabalho só foi possível graças a sua ajuda.

Ao Sthanley, pelas dicas e ajudas que me ofereceu durante esse período e por sua amizade e as cervejas.

As alunas Marina e Jhenifer, pela amizade e os momentos de desconcentração.

A Capes pela bolsa concedida.

A FAPEMIG e CNPq pela concessão de recursos financeiros para a realização deste trabalho.

## RESUMO

Neste trabalho foi realizado um estudo das propriedades termo-ópticas de nanoflúidos de pontos quânticos de CdSe co-dopados com nanobastões de ouro em função do tamanho das nanopartículas. Entre os vários tipos de nanopartículas, os pontos quânticos semicondutores e nanobastões metálicos tem recebido grande atenção da comunidade científica devido as novas rotas de síntese e capacidade em controlar suas propriedades óticas, elétricas, magnética e térmicas em função do tamanho, geometria e da superfície destes nanomateriais. Tais propriedades tornam as nanopartículas metálicas, por exemplo, excelentes candidatas na aplicação para o tratamento de câncer, detecção de imagem, liberação controlada de fármaco. Nanopartículas semicondutoras apresentam excelentes propriedades com ampla aplicação no campo de dispositivos fotovoltaicos, fotodetectores e biomédicas. Nesse sentido, o propósito desta pesquisa foi o estudo das propriedades térmicas e ópticas da interação resultante da combinação dos dois nanomateriais. Para caracterização termo-óptica desses materiais utilizou-se a técnica de Fotoluminescência e a técnica de Lente Térmica. Os resultados obtidos permitiram observar que a intensidade de fotoluminescência das amostras de ponto quântico quando misturadas com nanobastões de ouro, possuem dependência com o comprimento do nanobastão. Utilizando a técnica de lente térmica foi possível observar o comportamento da difusividade térmica dos pontos quânticos de CdSe e dos nanobastões assim como a mistura dos dois materiais. Foi verificado que, com o aumento do diâmetro do ponto quântico os valores da difusividade diminuiram, enquanto que os nanoflúidos com nanobastão apresentaram valores constantes. Quando os materiais foram misturados obtivemos valores de difusividades maiores quando comparados aos das amostras somente com ponto quântico e estando em acordo com os valores encontrados para os nanobastões. Por fim, os resultados obtidos nesse trabalho ampliam a discussão acerca do estudo das propriedades termo-óptica de nanopartículas de ponto quântico e de nanobastões que é de grande importância para aplicações principalmente nas áreas biomédicas e estudo da transferência de energia em dispositivos eletro-ópticos.

## ABSTRACT

In this work a study of the thermo-optical properties of nanofluids of CdSe quantum dots co-doped with gold nanorods as a function of nanoparticle size was carried out. Among the various types of nanoparticles, semiconductor quantum dots and metallic nanorods have received great attention from the scientific community due to the new synthetic routes and the ability to control their optical, electrical, magnetic and thermal properties as a function of their size, geometry and surface. nanomaterials. Such properties make metallic nanoparticles, for example, excellent candidates in the treatment of cancer, image detection, controlled release of the drug. Semiconductor nanoparticles have excellent properties with wide application in the field of photovoltaic devices, photodetectors and biomedical devices. In this sense, the objective of this research was the study of the thermal and optical properties of the interaction resulting from the combination of the two nanomaterials. For the thermo-optical characterization of these materials, the photoluminescence technique and the thermal lens technique were used. The results obtained allowed to observe that the photoluminescence intensity of the quantum dots samples when mixed with gold nanorods are dependent on the length of the nanorods. Using the thermal lens technique, it was possible to observe the thermal diffusivity behavior of the quantum dots of CdSe and nanorods, as well as the mixing of the two materials. It was verified that with the increase of the diameter of the quantum point the values of the diffusivity decreased, whereas the nanofluids with nanorods presented constant values. When the materials were mixed, we obtained higher values in comparison to the samples with only quantum point, according to the values found for the nanorods. Finally, the results obtained in this work extend the discussion about the study of the thermo-optical properties of nanoparticles of quantum point and nanorods, which is of great importance for applications mainly in the biomedical areas and study of the transfer of energy in electromechanical. optical devices.

## SUMÁRIO

<b>LISTA DE SÍMBOLOS .....</b>	<b>IX</b>
<b>LISTA DE FIGURAS.....</b>	<b>XI</b>
<b>LISTA DE TABELAS.....</b>	<b>XV</b>
<b>1 INTRODUÇÃO.....</b>	<b>1</b>
<b>2 CONSIDERAÇÕES GERAIS .....</b>	<b>4</b>
2.1 PONTOS QUÂNTICOS .....	4
2.2 NANOBASTÕES DE OURO .....	10
<b>3 CONSIDERAÇÕES TEÓRICAS.....</b>	<b>14</b>
3.1 ABSORÇÃO ÓPTICA (AO) .....	14
3.2 FOTOLUMINESCÊNCIA .....	16
3.2.1 <i>Montagem experimental</i> .....	18
3.3 ESPECTROSCOPIA DE LENTE TÉRMICA .....	18
3.3.1 <i>Montagem experimental da (LT)</i> .....	24
3.3.2 <i>Parâmetros geométricos da montagem experimental da (LT)</i> .....	26
<b>4 PROPRIEDADES ÓTICAS.....</b>	<b>28</b>
4.1 AMOSTRA .....	28
4.1.1 <i>Ponto quântico de CdSe</i> .....	28
4.1.2 <i>Nanobastões de ouro</i> .....	29
4.1.3 <i>Amostras de Pontos quânticos em soluções com nanobastões de Au</i> .....	30
4.2 ABSORBÂNCIA.....	31
4.2.1 <i>Espectro de absorbância dos nanobastões</i> .....	31
4.2.2 <i>Espectro de absorbância dos pontos quânticos</i> .....	34
4.2.3 <i>Espectro de absorbância de nanobastões misturadas com ponto quântico</i> ...	35
4.3 FOTOLUMINESCÊNCIA.....	36
<b>5 PROPRIEDADES TÉRMICAS .....</b>	<b>40</b>
5.1 RESULTADOS DA TÉCNICA DE LENTE TÉRMICA .....	40
5.1.1 <i>Amostra de nanobastões de AuNRs</i> .....	41
5.1.2 <i>Amostra de PQ's de CdSe</i> .....	43
<b>6 CONCLUSÃO E PERSPECTIVAS FUTURAS.....</b>	<b>47</b>
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>49</b>

## LISTA DE SÍMBOLOS

$LT$	Sigla para lente térmica
$TE$	Sigla para transferência de energia
$PL$	Sigla para espectro de fotoluminescência
$GPOTM$	Sigla para Grupo de Propriedades Óticas e Térmicas de Materiais
$CdSe$	seleneto de cádmio
$LSPR$	ressonância localizada de plasmon de superfície
$LSPR_L$	ressonância localizada de plasmon de superfície longitudinal
$LSPR_T$	ressonância localizada de plasmon de superfície transversal
$CdSe$	amostra utilizada deste trabalho
$AR$	razão de aspecto ( <i>aspecto ratio</i> )
$D$	difusividade térmica
$K$	condutividade térmica
$c_p$	calor específico
$\rho$	densidade
$\Delta T(r,t)$	distribuição de temperatura com dependência radial e temporal
$dn/dT$	coeficiente térmico ótico
$dS/dT$	coeficiente da variação do caminho ótico com a temperatura
$\theta$	amplitude do sinal de lente térmica
$\Theta$	amplitude do sinal de lente térmica normalizado pela potência absorvida
$t_c$	tempo característico de formação da lente térmica
$\omega_p$	raio do laser de prova na posição da amostra
$\omega_{op}$	raio do laser de prova em sua cintura
$\omega_{oe}$	raio do laser de excitação em sua cintura
$Z_1$	distância entre as cinturas dos feixes de prova e excitação
$Z_c$	distância confocal do feixe de prova
$Z_2$	distância entre o centro da amostra e o detector
$m$	razão entre os raios dos feixes de prova e de excitação na posição da amostra
$V$	parâmetro geométrico da lente térmica
$P_{abs}$	potência absorvida
$\varphi$	eficiência térmica

$\alpha$	coeficiente de expansão linear
$\lambda_p$	comprimento de onda do feixe de prova
$\lambda_{exc}$	comprimento de onda do feixe de excitação
$\langle \lambda_{em} \rangle$	comprimento de onda de emissão médio
$Abs$	absorbância
$T^*$	transmitância
$R$	refletância
$A(\lambda)$	coeficiente de absorção

## LISTA DE FIGURAS

- Figura 2.1 – Região de controle do gap de energia de vários semicondutores em função do tamanho do ponto quântico. Em ● o *gap* do *bulk*, em ▲ o *gap* de pontos quânticos com raio de 10 nm e em ▼ *gap* de pontos quânticos com raio de 3 nm. A linha marcada em cinza horizontalmente compreendem a região de comunicação óptica que vai de 1300 a 1550 nm . (Figura retirada da ref: [14])...... 5
- Figura 2.2 – Barreiras de energia dos matérias condutores, semicondutores e isolantes (Figura retirada da ref: [16])...... 6
- Figura 2.3 – A esquerda um *bulk* semiconductor com banda de valência (BV) e banda de condução (BC) separadas por um *gap* de energia onde os estados são contínuos. A Figura do meio é caracterizada por estados atômicos discretos semelhantes às energias que são determinadas pelo PQ's. E no lado direito os níveis discretos e bem separados de um átomo (Figura retirada da ref: [13])...... 7
- Figura 2.4 – Representação dos tipos de confinamento quântico e respectivas densidades de estados que portadores podem apresentar para: (a)3D, (b)2D, (c)1D e (d)0D (zero dimensão) (Figura retirada da ref: [18])...... 8
- Figura 2.5 - (a) Variação do comprimento de onda da luz em relação ao tamanho do PQ . (b) imagem, das amostras de PQ excitadas com o mesmo comprimento de onda, onde emitem em diferentes comprimentos de onda, de acordo com o tamanho da partícula. Logo abaixo é mostrado uma representação do efeito de confinamento quântico e o aumento de gap de energia à medida que o tamanho do PQ diminui. (Figura retirada da ref: [19])...... 9
- Figura 2.6 – Representação esquemática de uma nanoestrutura excitada por um campo elétrico  $E_0$ , fazendo com que os elétrons oscilem coletivamente em ressonância com a luz . Esse efeito é conhecido como ressonância localizada de plasmon de superfície LSPR. (Figura retirada da ref: [5])...... 11
- Figura 2.7 - Espectro de absorção de nanopartículas de ouro em solução aquosa, com diâmetros de 9, 22, 48 e 99 nm. As posições dos picos de absorção estão localizadas em 517, 521, 533 e 575 nm, respectivamente. (Figura retirada da ref:[26])...... 12

Figura 2.8 – Comparação dos espectros de absorção eletrônica das AuNP's e AuNRs, onde as a primeira banda de absorção das AuNRs refere-se aos modos dos LSPRT e a segunda banda ao modo de LSPRL. (Figura retirada da ref:[5])..... 13

Figura 2.9 – Propriedades óticas dos nanobastões de ouro, ajustáveis através da razão comprimento/ diâmetro. Na figura (a) morfologia dos nanobastões de diferentes razões, (b) a variação de cor referente ao *aspecto ratio* (AR), (c) comprimento de onda da LSPR. (Figura retirada da ref:[1])..... 13

Figura 3.1 - Esquema de possíveis feixes emergentes em uma amostra quando exposto em um feixe de intensidade  $I_0$ . Os átomos, moléculas ou defeitos do material são representados pelos círculos (Figura retirada da ref:[28])..... 15

Figura 3.2 -Esquema de níveis de energia de um material hipotético. (Figura retirada da ref: [32])..... 17

Figura 3.3 - Esquema do arranjo experimental utilizado, para medir os espectros de luminescência em função da temperatura..... 18

Figura 3.4 - Distribuição gaussiana da intensidade de um feixe laser: (a) com a coordenada radial (b) em 3D. (Figura retirada da ref: [34])..... 19

Figura 3.5 - Distribuição de temperatura  $\Delta T(r)$  na LT para diferentes tempos de exposição [36]. P é a potência de excitação, A o coeficiente de absorção,  $\omega_{oe}$  o raio do feixe de excitação na amostra e  $t_c$  é um tempo característico da LT.....20

Figura 3.6 - (a) Transmissão de um feixe gaussiano num material com índice de refração aumentando radialmente com a temperatura (b) Aumento do caminho ótico, para o centro do feixe é semelhante ao de uma lente convergente. (Figura retirada da ref: [36]). ....21

Figura 3.7 - (a) Transmissão de um feixe gaussiano num material com índice de refração diminuindo radialmente com a temperatura (b) Redução do caminho ótico para o centro do feixe é semelhante ao de uma lente divergente. (Figura retirada da ref: [36]). .....21

Figura 3.8 - Ilustração da formação da lente térmica, quando o coeficiente de variação do caminho ótico com a temperatura ( $dS/dT$ ) for maior que zero a formada é convergente,

quando o  $(dS/dT)$  for menor que zero, ou seja a lente formada é divergente. (Figura retirada da ref: [32]).....22

Figura 3.9 - Arranjo experimental dos feixes de excitação e prova na configuração de lente térmica modo descasado.  $Z_1$  é a distância da amostra a cintura de feixe de prova.  $Z_2$  é a distância da amostra ao plano do detector.  $\omega_{oe}$  é a cintura do feixe de excitação e  $\omega_{op}$  é a cintura do feixe de prova,  $\omega_p$  é o raio do feixe na amostra. (Figura retirada da ref: [37]). .....23

Figura 3.10 - Arranjo experimental usado na técnica espectroscópica de LT. E (espelhos), L (lentes), Ch (chopper, modulador mecânico), Pol (polarizador) D (detector) e PC (computador). .....24

Figura 3.11 - Curva transiente da intensidade do sinal de LT de uma amostra líquida. O gráfico representa a formação de uma lente divergente, ou seja,  $dn/dT < 0$ . .....25

Figura 3.12 - Imagem do medidor de feixe Beam Profiler Thorlabs, modelo BP104-UV utilizado para medições das cinturas dos feixes de laser de excitação e de prova. O feixe do laser entra em contato com o sensor na região central, do encontro das linhas X e Y. ....26

Figura 4.1 - Espectrofotômetro de absorção ótica (Biochrom modelo libra L60).....31

Figura 4.2 – Gráfico de absorção ótica de AuNRsX  $\mu\text{L}$ , onde X é a concentração de  $\text{AgNO}_3$  utilizado para estimular o crescimento dos nanobastões. ....32

Figura 4.3 – (A) Gráfico da área entregue, (B) Gráfico da posição da pico de absorbância, (C) Largura meia altura. ....33

Figura 4.4 - Espectro de absorbância das amostras de PQ's e MPA. (a) CdSe1 e (b) CdSe2. ....34

Figura 4.5 – (a) e (b) Espectro de absorção das amostras de PQ's de e CdSe1 misturadas com AuNRs (20  $\mu\text{L}$  e 60  $\mu\text{L}$ ), e (c) e (d) Espectro de absorção das amostras com PQ's de e CdSe2 AuNRs (20  $\mu\text{L}$  e 60  $\mu\text{L}$ ). ....35

Figura 4.6 – (a) Espectro de fotoluminescência das amostras de CdSe1 e das amostras com as misturas de CdSe1+AuNRs20 $\mu\text{L}$  e CdSe1+AuNRs60 $\mu\text{L}$  (b) esquematização do processo de transferência de energia entre PQ's, MPA e AuNRs (c) e (d) Sobreposição dos

espectros de fotoluminescência do PQ de CdSe1 e absorção das amostras de AuNRs20 $\mu$ L e AuNRs60 $\mu$ L respectivamente. .... 37

Figura 4.7 – (a) Espectro de fotoluminescência das amostras de CdSe2 e das amostras misturadas com CdSe2+AuNRs20  $\mu$ L e CdSe2+AuNRs60  $\mu$ L (b) esquematização do processo de transferência de energia entre PQ's, MPA e AuNRs (c) e (d) Sobreposição dos espectro de fotoluminescência do PQ de CdSe2 e absorção das amostras de AuNRs20  $\mu$ L e AuNRs60  $\mu$ L respectivamente. .... 39

Figura 5.1 - Transiente do sinal de lente térmica do PQ's CdSe2+AuNRs20  $\mu$ L. As linhas sólidas são os ajustes teóricos dos dados ajustados a partir da equação (3.12). .... 41

Figura 5.2 – Diferença de fase ( $\theta$ ) normalizada pela espessura efetiva das amostras ( $L_{eff}$ ) das amostras de AuNRs com diferente volumes ( $\mu$ L) de água deionizada, para as seguintes concentrações de AgNO<sub>3</sub> (a) 20  $\mu$ L, (b) 60  $\mu$ L, (c) 100  $\mu$ L, (d) 150  $\mu$ L e (e) 200  $\mu$ L. As linhas pontilhadas são para guiar os olhos. .... 42

Figura 5.3 – Difusividade térmica em função da potência para as amostra de seguintes concentrações de AgNO<sub>3</sub>, (a) 20  $\mu$ L, (b) 60  $\mu$ L. Valores médio da difusividade térmica em função do volume de água ( $\mu$ L) utilizado na dopagem com o AuNRs para (c) 20  $\mu$ L, (d) 60  $\mu$ L. .... 43

Figura 5.4 - Diferença de fase ( $\theta$ ) normalizada pela espessura efetiva das amostras ( $L_{eff}$ ) das amostras de PQ's de CdSe. As linhas pontilhadas são para guiar os olhos. .... 44

Figura 5.5 – Valore médio da difusividade térmica em função do tamanho do PQ's. . 44

Figura 5.6 - Diferença de fase ( $\theta$ ) normalizada pela espessura efetiva das amostras ( $L_{eff}$ ) das amostras de PQ's de CdSe misturadas com AuNRs (a) 20  $\mu$ L, (b) 60  $\mu$ L. As linhas pontilhadas são para guiar os olhos. .... 45

Figura 5.7 - Valores médios da difusividade térmica das amostra de PQ's de CdSe misturadas com os seguintes nanobastões AuNRs20  $\mu$ L, AuNRs60  $\mu$ L. .... 46

## LISTA DE TABELAS

Tabela 3-1 - Parâmetros geométricos da configuração experimental de Lente térmica. .....	27
Tabela 4-1 – nanofluidos de AuNRs sintetizada. ....	30
Tabela 4-2 – Amostra líquida sintetizada. ....	30
Tabela 4-3 – Dados obtidos a partir das bandas transversal e longitudinal, retirados da Figura 4.2 das nanopartículas metálicas. ....	33
Tabela 4-4 – Coeficiente de absorção das amostras com AuNRs. ....	36
Tabela 4-5 – Coeficiente de absorção das amostras com PQ's de CdSe.....	36
Tabela 4-6 – Coeficiente de absorção das amostras de PQ's de CdSe misturadas AuNRs. ....	36

# CAPÍTULO 1

## 1 INTRODUÇÃO

Metais nobres como o ouro (Au), prata (Ag) e cobre (Cu) tornaram-se materiais importantes ao longo da história, sendo utilizados na fabricação de joias, utensílios domésticos e outros itens como espelhos e vasos, e mais recentemente em eletrônica e biomédica. Embora em culturas antigas eles fossem admirados principalmente por sua capacidade de refletir a luz, suas aplicações tornaram-se muito mais sofisticadas com a crescente compreensão e conhecimento do mundo atômico [1]. Esses materiais por possuírem diversas propriedades importantes tais como mecânicas, elétricas, ópticas e magnéticas proporcionam aplicações construtivas em objetos com benefícios à sociedade. Desta forma o desenvolvimento de novos materiais com novas características possibilitando estas construções de forma mais eficiente, ou seja, mais benefícios com emprego de menos energia para desenvolvê-los é alvo de muitas pesquisas em função de sua importância para os recursos naturais.

Neste sentido, a pesquisa de materiais metálicos em escala nanométrica sejam eles nanopartículas, nanotubos, nanobastões ou nanofios está em amplo desenvolvimento tendo em vista os avanços tecnológicos para suas sínteses, bem como suas aplicações, como no segmento biomédico onde são utilizadas nanopartículas de materiais semicondutores como marcadores biológicos, por exemplo, o seleneto de cádmio (CdSe). Entre os vários tipos de nanopartículas semicondutoras o ponto quântico de CdSe é um dos mais estudados, pois pode ter sua banda de absorção facilmente ajustada desde menores comprimentos de onda (azul) para maiores comprimentos de onda (vermelho), dependendo do seu tamanho e da sua forma [2-4]. Essa característica torna esses materiais adequados para utilização como sensores químicos e biológicos, carregadores de drogas, tratamento de câncer, detecção de imagem, liberação controlada de fármaco [5,6].

Os nanobastões têm recebido grande atenção da comunidade científica devido às descobertas dos métodos de síntese com bom controle morfológico. Esses nanomateriais possuem uma característica única que recebe o nome de ressonância dos plasmons de

superfície (LSPR), especialmente os nanobastões de ouro, que são capazes de converter de forma rápida e efetiva a energia dos fótons absorvidos em calor em intervalos de tempo na ordem de pico segundo [7,8], tornando-os excelentes candidatos na aplicação do tratamento de câncer. Os nanobastões de ouro possuem duas bandas de LSPR: 1) a primeira banda refere-se à oscilação dos elétrons no eixo do diâmetro; 2) a segunda as oscilações dos elétrons ao longo do eixo longitudinal. A segunda banda, quando comparado com a primeira, apresenta uma forte dispersão e absorção que pode ser ajustado do visível para a região do infravermelho próximo, conforme a razão entre o comprimento e diâmetro do nanobastões é controlada [9].

Neste sentido, o propósito deste projeto é o estudo das propriedades termo-ópticas das amostras de nanoflúidos de pontos quânticos de CdSe misturados com nanobastões de ouro. Pretende-se através do espectro de luminescência, tanto em função do tamanho do ponto quântico quanto em função da concentração do nanobastões, entender a interação resultante da combinação desses nanomateriais. Além disso, pretende-se estudar o comportamento da difusividade térmica que é conhecido por apresentar uma dependência com a concentração dos nanocompostos [4,10]. A importância deste estudo está no fato de que há muito poucos trabalhos na literatura que relataram o efeito do tamanho das nanopartículas nas propriedades de transporte térmico em nanoflúidos [4]. Para tal estudo, foi utilizada a técnica de lente térmica configurada no modo descasado, que devido a sua alta sensibilidade a torna apropriada para o estudo de propriedades térmicas e ópticas de materiais transparentes.

Essa dissertação está estruturada da seguinte forma:

No capítulo 2 são discutidas as características dos pontos quânticos e as características dos nanobastões de ouro.

No capítulo 3 são apresentados os métodos e os aparatos experimentais utilizados para obtenção de resultados: absorção óptica, fotoluminescência e lente térmica.

No capítulo 4 são discutidos a síntese das amostras e os resultados obtidos da absorção e fotoluminescência.

No capítulo 5 são discutidos os resultados obtidos através da técnica de lente térmica.

No capítulo 6 é feito uma conclusão do trabalho e também são apresentado propostas para estudos posteriores

# CAPÍTULO 2

## 2 CONSIDERAÇÕES GERAIS

### 2.1 PONTOS QUÂNTICOS

Em uma época em que dependemos cada vez mais do desenvolvimento de novas tecnologias e com aplicações que vão desde áreas biomédicas até entretenimento, é de suma importância o estudo de novos materiais e suas possíveis aplicações. Um dos materiais mais promissores e em grande fase de desenvolvimento na área da nanociência são os pontos quânticos semicondutores. Um reflexo do grande desenvolvimento é a quantidade de indústrias de fabricação de pontos quânticos que cresceram ao longo dos anos, visando uma gama de aplicações que vão desde produtos eletrônicos ao desenvolvimento de célula solares, inclusive aplicações nas áreas biomédicas [11,12], por exemplo, marcadores biológicos [12].

Um ponto quântico (PQ) é formado por algumas centenas a milhares de átomos [11]. Eles são monocristais semicondutores com tamanho da ordem do raio de Bohr do semicondutor *bulk*. Nessa escala seus elétrons e buracos sofrem um forte confinamento quântico nas três dimensões espaciais, modificando de forma controlada as propriedades óticas, elétricas e magnéticas dos materiais [13]. Um dos controles mais importantes é o comprimento de onda dos picos de absorção e de emissão, devido à variação do tamanho do PQ. Na Figura 2.1 está representada a variação de energia das transições óticas entre os dois primeiros níveis confinados (primeiro nível de elétrons e primeiro nível de buracos) de um PQ em função de seu tamanho. Nos casos em que os PQ's forem grandes (maiores que o raio de Bohr) a transição é correspondente ao gap do material *bulk*. O espectro visível surge com as cores correspondentes, que varia do vermelho ao violeta a depender do tamanho do PQ. Estes PQ's podem absorver e emitir luz em toda a região do espectro eletromagnético, conforme seu tamanho e sua forma.

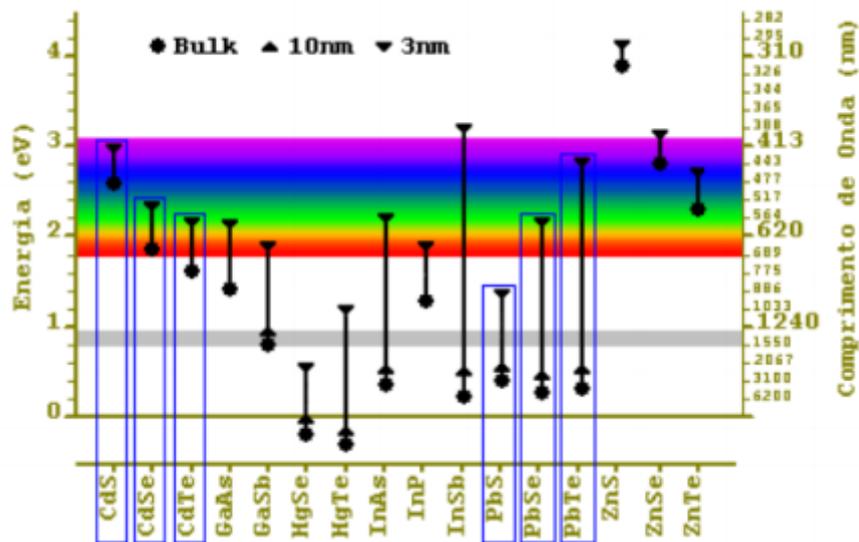


Figura 2.1 – Região de controle do gap de energia de vários semicondutores em função do tamanho do ponto quântico. Em ● o *gap* do *bulk*, em ▲ o *gap* de pontos quânticos com raio de 10 nm e em ▼ *gap* de pontos quânticos com raio de 3 nm. A linha marcada em cinza horizontalmente compreende a região de comunicação óptica que vai de 1300 a 1550 nm . (Figura retirada da ref: [14]).

Para estudarmos os PQ's é de suma importância compreender primeiramente os materiais que os constituem. Os semicondutores pertencem a uma classe de materiais definida principalmente pelas suas propriedades eletrônicas. No caso dos metais, as suas bandas de condução e de valência se sobrepõem sem que haja uma barreira para promover os elétrons da banda de valência para a banda de condução. Em materiais isolantes, existe uma grande barreira de energia para que os elétrons sejam promovidos, dificultando assim a condução eletrônica [15]. Já nos semicondutores a barreira de energia para que ocorra a condução é intermediária entre os isolantes e condutores. Uma esquematização pode ser vista na Figura 2.2.

A energia para promover um elétron entre as bandas é conhecida como energia de *gap* ( $E_g$ ), que é a diferença entre os estados de maior energia da banda de valência e os estados de menor energia da banda de condução e geralmente medida em elétron-volt (eV) [13]. As  $E_g$  dos metais possuem valores menores que 0,1 eV, enquanto as dos semicondutores estão entre 0,5 eV e 3,5 eV, já nos isolantes são maiores que 4 eV [15].

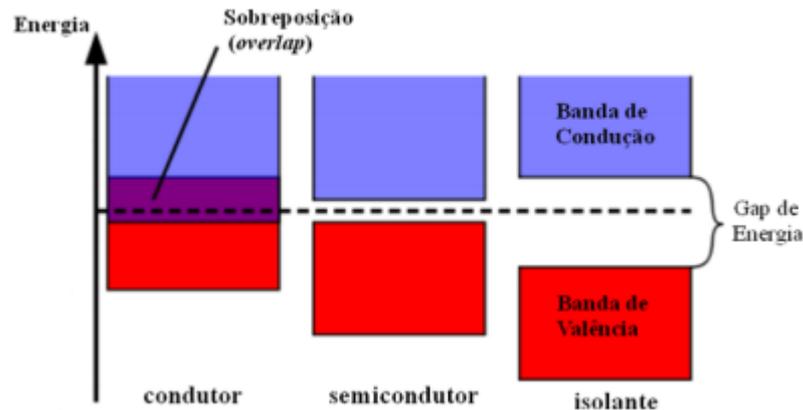


Figura 2.2 – Barreiras de energia dos materiais condutores, semicondutores e isolantes (Figura retirada da ref: [16]).

Quando um material semicondutor é exposto a uma temperatura próxima a 0 K todos os seus elétrons estão localizados na banda de valência. Neste caso, os estados do semicondutor passam a ter características de um isolante, não permitindo a condução de eletricidade. Conforme vai aumentando a temperatura os elétrons conseguem vencer a energia de  $E_g$  e assim os níveis da banda de condução começam a ser preenchidos.

Após serem promovidos para a banda de condução, os espaços deixados na banda de valência pelo elétron também participam do processo, comportando-se como uma carga positiva. Essa falta do elétron é conhecida como buraco. Quando o material semicondutor é exposto a uma energia maior que a energia do gap, o elétron da BV é excitado para a BC. Nestes estados tanto o elétron quanto o buraco possuem liberdade para participar de processos de condução eletrônica ou térmica do material. Devido à atração coulombiana entre cargas elétricas de sinais opostos, o par elétron-buraco está num estado ligado conhecido como éxciton. [13]

Os pontos quânticos possuem o gap de energia ajustável devido ao confinamento quântico. Para entender este conceito, é necessário observar o comportamento das bandas de energias em átomos e estender essa compreensão até a escala de um material *bulk*. Os átomos possuem energias discretas onde os elétrons residem, sendo que mais de um elétron pode residir em um único nível de energia. Quando os átomos estão muito próximos uns dos outros suas nuvens eletrônicas passam a interagir fazendo com que seus estados sejam divididos em diferentes níveis de energia. Quando grandes quantidades de átomos se interagem e os espaçamentos de seus níveis são infinitamente pequenos, os estados são divididos em muitos

níveis de energia que podem ser considerados contínuos. Isto é o que acontece no material *bulk* vide Figura 2.3. Os átomos confinados passam a ter seu movimento limitado ao interior de uma região fazendo com que sofra um aumento na própria energia cinética. Isso faz com que os estados permitidos de energia sofram deslocamento entre si, sendo que quanto menor for o material maior vai ser o afastamento entre os níveis de energia, tornando-se discreto [13]

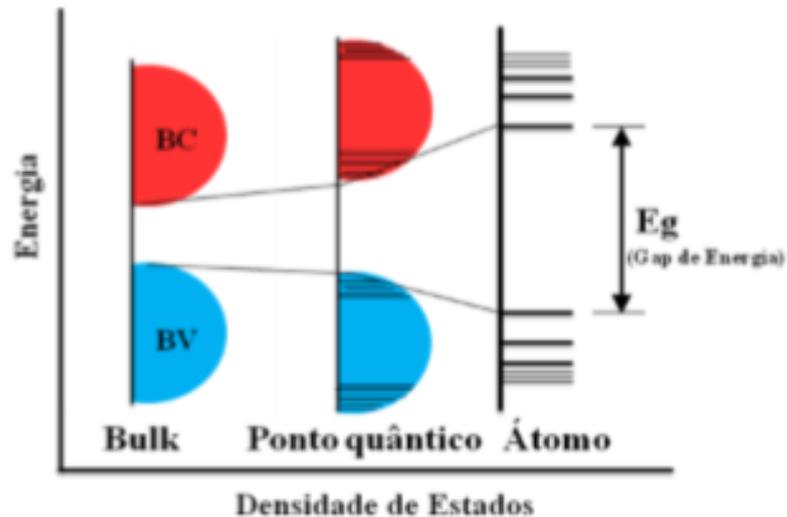


Figura 2.3 – A esquerda um *bulk* semiconductor com banda de valência (BV) e banda de condução (BC) separadas por um *gap* de energia onde os estados são contínuos. A Figura do meio é caracterizada por estados atômicos discretos semelhantes às energias que são determinadas pelo PQ's. E no lado direito os níveis discretos e bem separados de um átomo (Figura retirada da ref: [13]).

Quando as dimensões da estrutura cristalina são comparáveis ao comprimento de onda de De Broglie  $\lambda_B$ , e um segundo material interage atuando como uma barreira de potencial, o movimento dos portadores de carga fica limitado resultando na quantização de energia, e sua densidade de estado vai ser alterada de acordo com o seu confinamento. A densidade de estados se refere à quantidade de estados possíveis que podem ser preenchidos pelos portadores de cargas da banda de valência tanto quanto na banda de condução por unidade de energia e volume. Na Figura 2.4 estão representadas as diferentes possibilidades de confinamento quântico e suas respectivas densidades de estados.

As bandas de energia são formadas quando os átomos se encontram muito próximos e de forma organizada, dando origem a um cristal, assim seus níveis de energia se somam formando suas bandas energia. No caso do semiconductor *Bulk*, a densidade de estados dos portadores varia de forma contínua [17]. Ao colocarem barreiras de potenciais em uma das direções, os elétrons ficam aprisionados em duas dimensões e sua densidade de estado

eletrônica se torna quantizada, esses confinamentos recebem o nome de poço quântico. Quando a limitação de movimento dos portadores de carga é feita em duas ou em três dimensões, serão obtidos sistema unidimensional (fios quânticos) e zero-dimensional (pontos quânticos), respectivamente [15,17]. Os pontos quânticos (PQ's) possuem características similares a de um átomo [18].

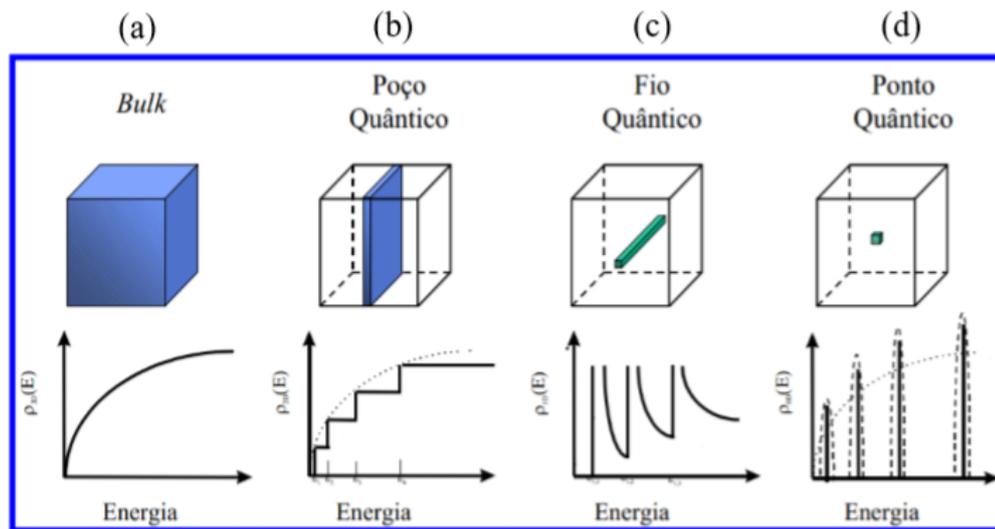


Figura 2.4 – Representação dos tipos de confinamento quântico e respectivas densidades de estados que portadores podem apresentar para: (a)3D, (b)2D, (c)1D e (d)0D (zero dimensão) (Figura retirada da ref: [18]).

Na Figura 2.4 (d) é representado o confinamento nas três dimensões. Como não é possível ocorrer movimentos em nenhuma das direções, podemos considerar suas estruturas com um estado quântico, podendo ser ocupado por dois elétrons. Sendo assim pode se utilizar uma função delta para representar a densidade de estados. Como o PQ's pode não apresentar mesmo tamanho, apesar de possuir zero dimensão, a função delta pode ser substituída por uma função Gaussiana. Neste âmbito pode-se considerar um ponto quântico como sendo um cristal muito pequeno feito de materiais semicondutores, e por apresentar dimensões tão reduzidas, estabelece o confinamento quântico em todas as direções [11]. O diâmetro de um PQ é de dois a dez nanômetros, o que coloca em uma gama de tamanhos espaciais que retém alguma propriedade dos materiais *Bulk*, bem como algumas propriedades dos átomos e moléculas individuais [13],[19].

Como os PQ's são materiais semicondutores, possui certas propriedades óticas associadas. No caso do semicondutor *Bulk*, o *gap* de energia do material é uma barreira de energia definida entre as bandas de valência e de condução, em função da composição do material enquanto o *gap* de energia de um PQ's também é depende do seu tamanho [11]. O

tamanho do PQ's vai determinar o espectro de emissão, quanto menor o diâmetro do PQ menor é o comprimento de onda emitido e consequentemente maior vai ser sua energia. Em contrapartida, quando maior o diâmetro do PQ maior vai ser o comprimento de onda emitido e menor sua energia. Isso faz com que o comprimento de onda de luz emitida seja ajustável dependendo do tamanho dos PQ's, variando do azul (PQ's menores) até o vermelho (PQ's maiores), conforme pode ser visto na Figura 2.5[19].

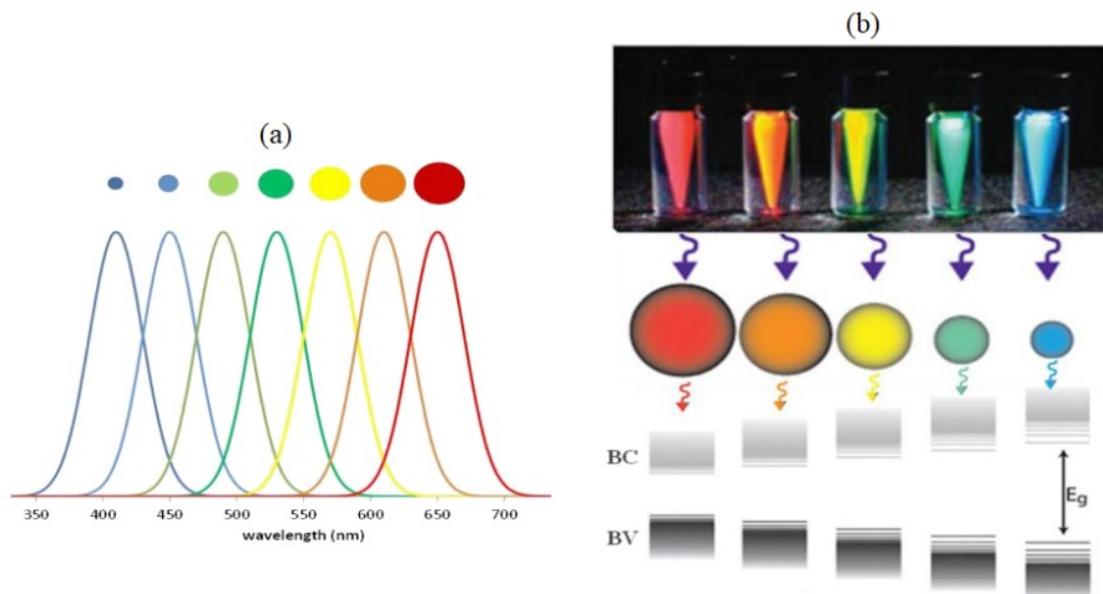


Figura 2.5 - (a) Variação do comprimento de onda da luz em relação ao tamanho do PQ . (b) imagem, das amostras de PQ excitadas com o mesmo comprimento de onda, onde emitem em diferentes comprimentos de onda, de acordo com o tamanho da partícula. Logo abaixo é mostrado uma representação do efeito de confinamento quântico e o aumento de gap de energia à medida que o tamanho do PQ diminui. (Figura retirada da ref: [19]).

Uma vez que os pontos quânticos têm apenas alguns nanômetros de diâmetro à razão entre a superfície e o volume é muito elevada, tanto que aproximadamente 80% dos átomos residem sobre a superfície [13]. Essa proporção elevada na superfície indica que as propriedades da superfície têm efeitos significativos sobre as propriedades ópticas e estruturais dos PQ's. Os defeitos de superfície surgem como armadilhas e podem funcionar como locais de recombinação diminuindo o rendimento quântico de luminescência de PQ's [20]. No entanto, os ligantes orgânicos com por exemplo *Ácido 3-Mercaptopropiônico* (MPA) que circundam os pontos quânticos coloidais empregam algum grau de passivação de superfície mas não oferecem proteção suficiente circundante, ou isolamento completo de defeitos superficiais [13]. Para que haja uma melhor passivação da superfície, um semiconductor secundário com gap de energia maior que a do semiconductor do núcleo deve ser

crescido em torno do núcleo da partícula. Esta estrutura é conhecida como núcleo casca ou do inglês *core/shell*.

## 2.2 NANOBASTÕES DE OURO

Devido a sua capacidade de refletir luz visível, os metais nobres como o ouro (Au), a prata (Ag) e o cobre (Cu) tornaram-se bastantes admirados por várias civilizações ao longo da história. Com o decorrer das décadas e os avanços na ciência principalmente com compreensão e controle do mundo atômico esses metais passaram a ter maior visibilidade devida sua extensa aplicação que vai desde aplicações na eletrônica quanto nas áreas biológicas. Na áreas biomédicas as nanopartículas (NPs) metálicas são utilizadas em detecção de imagem, liberação de fármaco e tratamento de câncer [5]. Essas aplicabilidades vão muito além de meramente refletir luz e renovam o interesse em manipular a interação entre luz e metais.

Dentre as NPs os nanobastões de ouro (AuNRs) tem despertado grande atenção devida suas propriedades ópticas únicas que permite aplicações no diagnóstico e tratamento de doenças, detecção e imagens [21]. Outra vantagem da utilização dos AuNRs é a facilidade de preparação através de uma variedade de métodos sintéticos e a possibilidade de ajustar a razão entre o comprimento pelo diâmetro da nanopartícula, tal relação recebe o nome de *aspecto ratio* (AR) ou em português razão de aspecto, e conseqüentemente variar sua resposta óptica em uma ampla faixa espectral que vai da região do visível até o infravermelho próximo [22]. Uma característica que torna os AuNRs únicos, são os efeitos de plasmons de superfície que surgem da interação da luz com o metal. Sob a irradiação eletromagnética os elétrons livres de um metal são acelerados pelo campo elétrico, alternando e oscilando coletivamente de forma coerente com o feixe de luz incidente. Como o campo elétrico da luz oscila com uma frequência  $\omega$  ele tende a criar nas cargas um movimento harmônico [1]. Porém, esse movimento só será significativo se as cargas tiverem um modo natural de vibração próximo ao da frequência do campo elétrico [15], como representado na Figura 2.6. Quando o comprimento de onda for maior que o tamanho das NPs, esse fenômeno recebe o nome de ressonância localizada de plasmons de superfície (*localized surface plasmon resonance* (LSPR)). As oscilações provenientes da LSPR permitem a absorção e a dispersão eficaz da luz sendo responsáveis pelas cores brilhantes de coloides principalmente das NPs de Au e Ag [23,24].

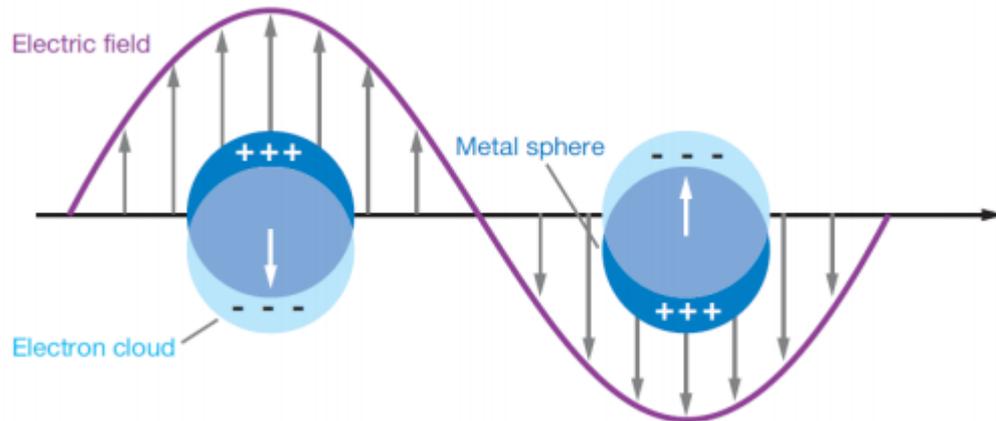


Figura 2.6 – Representação esquemática de uma nanoestrutura excitada por um campo elétrico  $E_0$ , fazendo com que os elétrons oscilem coletivamente em ressonância com a luz. Esse efeito é conhecido como ressonância localizada de plasmon de superfície LSPR. (Figura retirada da ref: [5]).

A LSPR depende de algumas condições, como o tamanho, forma e as constantes dielétricas do meio e do metal. Como a LSPR é sensível à alteração no ambiente dielétrico, moléculas ligadas quimicamente podem ser detectada por conta da alteração de densidade eletrônica que induzem na superfície da NPs metálicas, o que resulta numa alteração no  $\lambda_{max}$  da LSPR [5]. Conforme a NPs sofre algum tipo de alteração em seu tamanho ou em seu formato, ocorre uma alteração na geometria da superfície, acarretando em uma mudança na densidade do campo elétrico na superfície da NPs. Logo, a frequência de oscilação dos elétrons vai alterar gerando seções de choque para às propriedades óticas, incluindo a absorção e o espalhamento [25]. Como pode ser visto na Figura 2.7, à medida que se altera o tamanho da NPs ocorreram variações nas posições do pico de LSPR, acarretando no deslocando da banda para maiores comprimentos de onda.

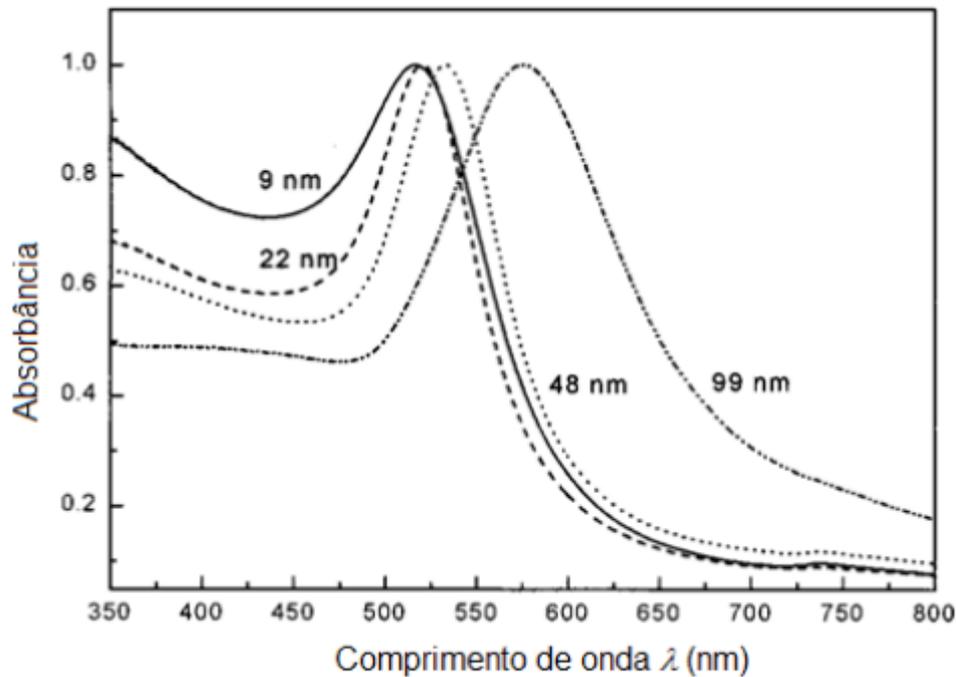


Figura 2.7 - Espectro de absorção de nanopartículas de ouro em solução aquosa, com diâmetros de 9, 22, 48 e 99 nm. As posições dos picos de absorção estão localizadas em 517, 521, 533 e 575 nm, respectivamente. (Figura retirada da ref:[26]).

Os AuNRs possui uma característica diferente das AuNP's, que é a presença de duas bandas de absorção, (conforme pode ser visto na Figura 2.8 onde é apresentada uma comparação dos espectros de absorbância) que surge da excitação dos plasmons de superfície quando iluminado com luz de comprimento de onda adequado [5]. As LSPR são separadas em duas bandas, a primeira banda possui seus elétrons oscilando ao longo do diâmetro do nanobastão e recebe o nome de plasmons de superfície transversal ( $LSPR_T$ ). Este se localiza na região do espectro do visível e praticamente não varia sua localização da ressonância no espectro eletromagnético com a mudança na razão do comprimento/diâmetro. Além disso, essa banda é muito similar à banda de oscilação das esferas de nanopartículas metálicas. A segunda banda recebe o nome de plasmons de superfície longitudinal ( $LSPR_L$ ), onde seus elétrons oscilam na ao longo do eixo longitudinal do nanobastão e possui grande dependência com a relação da razão entre o comprimento/diâmetro AR. Isso implica que, quanto maior for o valor do AR, a banda do  $LSPR_L$  vai se deslocar da região do visível para o infravermelho próximo [1,5], como pode ser visto na Figura 2.9.

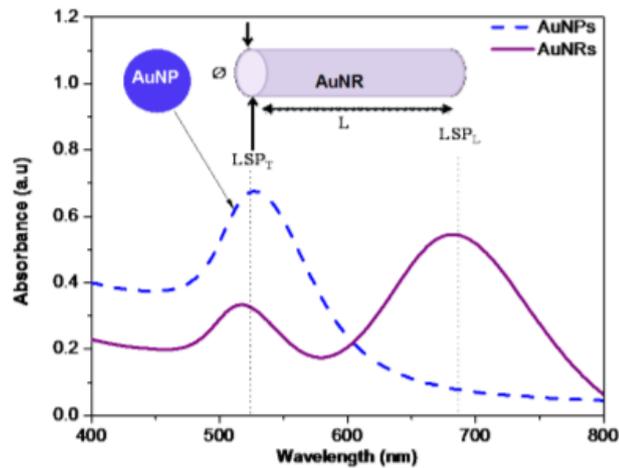


Figura 2.8 – Comparação dos espectros de absorção eletrônica das AuNP's e AuNRs, onde a primeira banda de absorção das AuNRs refere-se aos modos dos  $LSPR_T$  e a segunda banda ao modo de  $LSPR_L$ . (Figura retirada da ref:[5]).

Quando a razão do AR das AuNP's metálicas é suficientemente grande elas não são mais tratadas como nanobastões e passa a ser tratada como nanofios. Nesta situação a LSPR referentes aos modos transversais e longitudinais são desacopladas totalmente. Dessa forma os picos da LSPR ficam independentes do tamanho dos nanofios e a banda referente ao modo longitudinal desaparece [1,27]. Nesse caso o modo longitudinal só pode ser observado nas nanopartículas que não cresceram suficiente para apresentar um grande valor do AR.

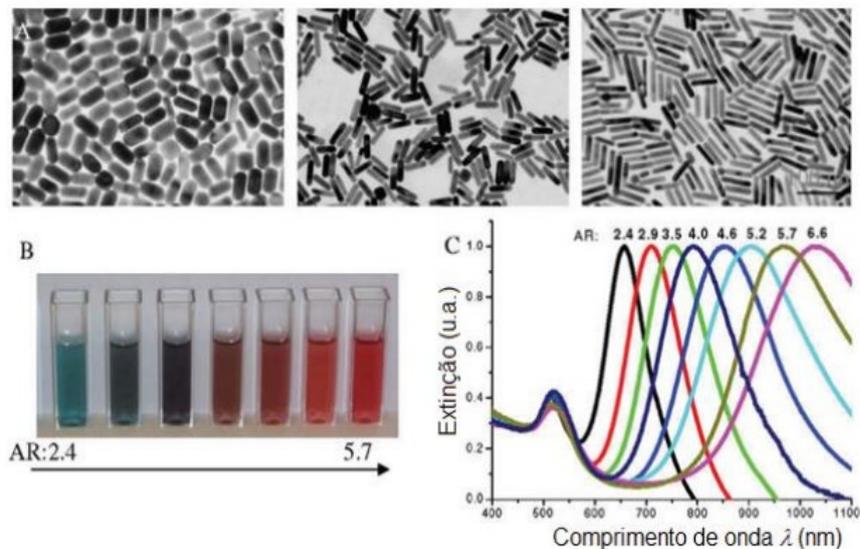


Figura 2.9 – Propriedades óticas dos nanobastões de ouro, ajustáveis através da razão comprimento/ diâmetro. Na figura (a) morfologia dos nanobastões de diferentes razões, (b) a variação de cor referente ao *aspecto ratio* (AR), (c) comprimento de onda da LSPR. (Figura retirada da ref:[1]).

# CAPÍTULO 3

## 3 CONSIDERAÇÕES TEÓRICAS

Nesse capítulo serão apresentadas as técnicas de absorção ótica (AO), fotoluminescência (PL) e lente térmica (LT) e os respectivos arranjos experimentais utilizados.

### 3.1 ABSORÇÃO ÓPTICA

O processo de AO ocorre num determinado material quando transições eletrônicas entre um nível eletrônico de menor energia e outro de maior energia utilizando a fonte de radiação eletromagnética. Tais transições só ocorrem se, a energia do fóton ( $h\nu$ ) corresponder à diferença de energia entre os dois estados eletrônicos em questão. No processo de absorção as partículas são excitadas a partir do seu estado fundamental para estados de maior energia e com o decorrer do tempo a energia absorvida é liberada através de processos de emissão radiativa ou não radiativa. A emissão radiativa ocorre quando a energia absorvida é reemitida em forma de radiação eletromagnética. Enquanto que o processo de emissão não radiativo ocorre quando a energia absorvida é reabsorvida na forma de energia térmica.

Quando um feixe de luz com intensidade  $I_0$  atravessa um determinado meio, ele sofre uma diminuição na intensidade que está associada a parcela da luz absorvida pelo material, ou seja, a absorção ótica. Neste processo, um feixe de luz é atenuado ao longo da sua direção de propagação, sendo transmitida apenas a parcela de luz que não foi absorvida pelo material que é menor que a intensidade inicial. No entanto, a absorção não é o único processo que contribuem para a redução da intensidade do feixe, existindo ainda os fenômenos de emissão, reflexão e espalhamento [13]. Esses processos estão esquematizados na Figura 3.1. Os feixes que são emitidos, espalhados ou refletidos, são representados por  $I_e$ ,  $I_s$ , e  $I_R$ , respectivamente.

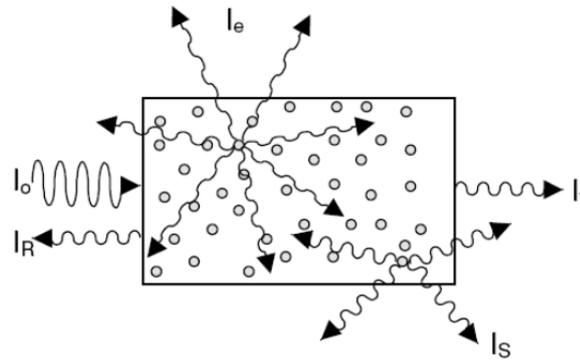


Figura 3.1 - Esquema de possíveis feixes emergentes em uma amostra quando exposto em um feixe de intensidade  $I_0$ . Os átomos, moléculas ou defeitos do material são representados pelos círculos (Figura retirada da ref:[28]).

A absorção em um meio ótico pode ser quantificada pelo coeficiente de absorção ( $A(\lambda)$ ) e é definida pela fração de luz absorvida por unidade de comprimento do meio. A intensidade de um feixe que se propaga em uma dimensão  $L$  é dada pela Lei de Beer-Lambert-Bouguer [28]. O decréscimo que a intensidade do feixe sofre ao passar pela amostra, está relacionado a um decaimento exponencial dada pela equação (3.1)[28].

$$I = I_0 e^{-A(\lambda)L} \quad (3.1)$$

onde  $L$  é a espessura da amostra na qual o feixe atravessa. É importante destacar que esta lei é válida no regime em que o dopante esteja diluído no material hospedeiro, ou seja, no regime em que a relação entre a absorção e a concentração no material seja linear [29]. A absorbância de um material é definida pela equação (3.2)

$$Abs = \log_{10} \frac{I_0}{I}. \quad (3.2)$$

Aplicando a função log na equação (3.1) e relacionando com a equação (3.2) é possível obter a relação entre a absorbância de um material com sua absorção ótica.

$$A(\lambda) = -\frac{2,303 \cdot Abs}{L}, \quad (3.3)$$

sendo  $A(\lambda)$  a absorção ótica do material e  $(\log_{10} e)^{-1} = 2,303$ .

A maneira mais simples e convencional de se determinar a absorção de um determinado material é medindo a intensidade de um feixe antes e após o mesmo passar pelo material. Em meios de baixa absorção, a transmissão de luz decresce com o caminho ótico, seguindo a lei de Lambert-Beer de acordo com a equação (3.1). No entanto, esta equação não leva em consideração a fração refletida nas superfícies da amostra, nem a fração de energia

espalhada pelo meio ou pelas superfícies. Portanto, na prática é necessário levar em consideração essas frações para obter o coeficiente de absorção efetivo do meio. Levando em consideração as possíveis perdas como absorção ótica e as reflexões nas faces da amostra, o cálculo da intensidade da luz transmitida pela amostra é dado pela seguinte expressão:

$$T^* = (1 - R)^2 e^{-A(\lambda)L} \text{ onde } T^* = \frac{P}{P_0}, \quad (3.4)$$

onde  $T^*$  é a transmitância da amostra,  $P$  é a potência transmitida,  $P_0$  a potência incidente e  $R$  a refletância da superfície que, para incidência normal em uma amostra imersa no ar é dada por  $R = [(n-1)/(n+1)]^2$ , sendo  $n$  o índice de refração da amostra. No caso de baixas absorções, podemos fazer a seguinte consideração  $[1 - e^{-\alpha l}] = \alpha l$ . Ao aplicar a função logaritmo na equação (3.4), obtemos o coeficiente de absorção ótica em função do comprimento de onda do feixe incidente,

$$A(\lambda) = -\frac{1}{L} \ln \left( \frac{T^*}{(1-R)^2} \right). \quad (3.5)$$

Se a absorção não for baixa, quer pelo coeficiente de absorção ou pela espessura da amostra, podemos aproximar a intensidade emergente do interior da amostra para uma intensidade média através do teorema do valor médio dado por [30]:

$$\langle f(x) \rangle = \frac{1}{L} \int_0^L f(x) dx, \quad (3.6)$$

onde  $\langle f(x) \rangle$  corresponde ao valor médio da função. Aplicando esse teorema na equação (3.1), temos [30]:

$$\langle I_{(\rho=0,z)} \rangle = \frac{I_0 L_{eff}}{L}, \quad (3.7)$$

onde o termo  $L_{eff}$  é definido como sendo a espessura efetiva da amostra dado por:

$$L_{eff} = \frac{1 - e^{-\alpha L}}{A}. \quad (3.8)$$

### 3.2 FOTOLUMINESCÊNCIA

Os átomos podem emitir luz de forma espontânea quando decaem de estados excitados para níveis de energia mais baixos. Esse processo de emissão de luz é chamado de

luminescência e é dita luminescência inter-banda, quando o decaimento do elétron ocorre da banda de condução para a banda de valência. O processo de luminescência pode decorrer tanto por emissão espontânea quanto por estimulada. A emissão espontânea ocorre quando os portadores de carga em níveis mais altos decaem espontaneamente para níveis de menor energia sem que haja estímulo de radiação externa. A emissão estimulada decorre quando há incidência de radiação eletromagnética no material [31].

A luminescência pode ocorrer através de diversos mecanismos como: Eletroluminescência, onde a emissão de luz é causada pela aplicação de uma corrente elétrica através do material e a Fotoluminescência, onde a emissão de luz ocorre após absorção de um fóton de alta energia. Em outras palavras, a luminescência é o fenômeno que ocorre quando a energia absorvida pela amostra, proveniente de uma fonte emissora, é absorvida e emitida com comprimento de onda que pode ser igual ou diferente do absorvido. Este comprimento de onda emitido é característico do material e não da radiação incidente [32].

A luminescência é um fenômeno que não ocorre de forma isolada no interior do material excitado, existindo outros processos de decaimento, que pode ser, ou não, radiativo. A Figura 3.2 mostra o processo de excitação e emissão de um material hipotético, onde  $E_0$  é o estado fundamental de energia e os estados  $E_1, E_2, E_3, E_4$  e  $E_5$ , representam os estados excitados. Os intervalos de energia entre os níveis  $E_5$  e  $E_2$  são menores e, entre os intervalos  $E_2$  e  $E_1$  são maiores, quando comparados ao diferença de energia entre  $E_2$  e  $E_1$ . Uma fonte excitadora faz com que os elétrons absorvam energia e sejam promovidos para o estado excitado  $E_5$ , com o decorrer do tempo, decai para os estados de menor energia. Se o intervalo entre um nível excitado e o próximo adjacente apresentar uma pequena diferença de energia, o material excitado tende a apresentar um decaimento não radioativo, convertendo energia em calor. Se a distância entre os níveis adjacentes de energia for maior, é mais provável ocorrer processos de decaimento radiativos [28].

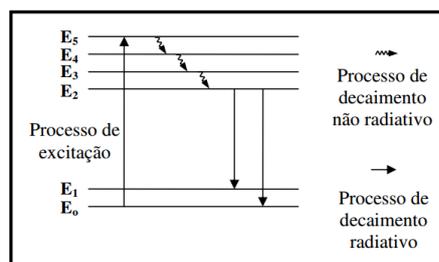


Figura 3.2 -Esquema de níveis de energia de um material hipotético. (Figura retirada da ref: [32]).

### 3.2.1 Montagem experimental

O arranjo experimental utilizado para as medidas de fotoluminescência neste trabalho se encontra esquematizado na Figura 3.3.

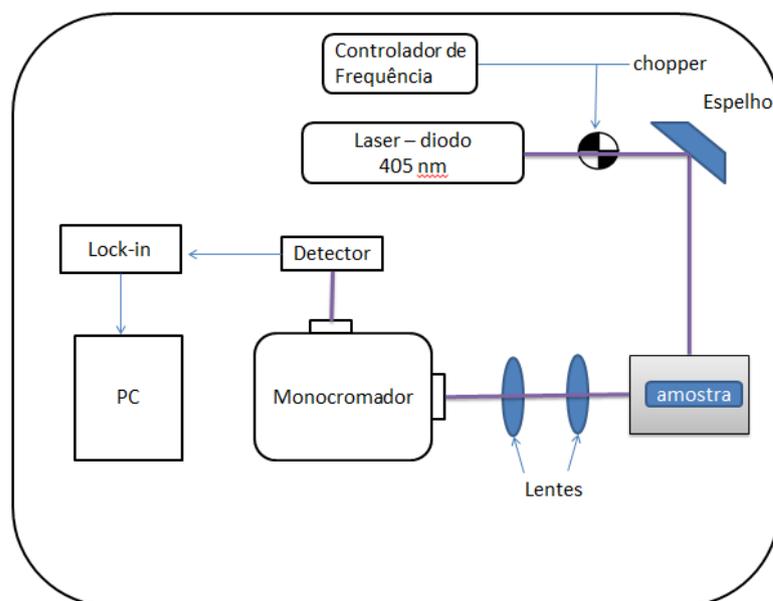


Figura 3.3 - Esquema do arranjo experimental utilizado, para medir os espectros de luminescência em função da temperatura

O método consiste na utilização de um feixe laser de diodo operando no comprimento de onda em 405 nm para excitar a amostra. Um modulador mecânico (*chopper*) foi utilizado para controlar o tempo de exposição do feixe. Duas lentes convergentes foram utilizadas para focalizar a luz emitida pela amostra na entrada de um monocromador, que possui uma grade de difração que permite a separação dos comprimentos de onda emitido pela amostra. O sinal é então coletado por um detector que está conectado a um lock-in (aparelho utilizado para amplificar o sinal). Os dados são enviados para o computador, onde é feita a análise dos dados obtidos.

### 3.3 ESPECTROSCOPIA DE LENTE TÉRMICA

A técnica conhecida como espectroscopia de Lente Térmica (LT) faz parte de um grupo de métodos de espectroscopia fototérmica. Ela tem como princípio fundamental a mudança do estado térmico de uma amostra em decorrência da absorção de luz. Esse efeito permite detectar a fração de energia que é absorvida e em seguida convertida em calor, devido aos processos de decaimento não radiativo [33]. Tal processo só é possível, pois a luz incidente na

amostra é absorvida, mas não é totalmente emitida. Isso resulta na variação de temperatura da amostra e consequentemente na alteração de propriedades termodinâmicas do material como a condutividade térmica, o calor específico, a difusividade térmica, o coeficiente de expansão térmica linear e o índice de refração do material.

No experimento de LT, geralmente é utilizado como fonte de excitação um feixe laser com perfil Gaussiano de modo  $TEM_{00}$ , como esquematizado na Figura 3.4. Parte da energia absorvida é convertida em calor via processos de decaimento não radiativo resultando em um aquecimento local na amostra ao longo do feixe. Esses processos gera na amostra uma distribuição radial de temperatura  $\Delta T(r, t)$  conforme Figura 3.5, que é obtido, resolvendo a equação de difusão de calor não homogênea [35]. O aumento gradual de temperatura da amostra irá induzir uma variação no índice de refração com perfil de uma parábola. Esta mudança no índice de refração faz com que a amostra passe a ter um comportamento similar ao de uma lente. Assim quando um feixe laser de prova passar pela amostra sofrerá uma alteração em seu caminho ótico, acarretando em um avanço ou atraso de fase. Devido a amostra passar a ter o comportamento semelhante ao de uma lente, a partir de efeitos térmicos, a técnica recebeu o nome de lente térmica.

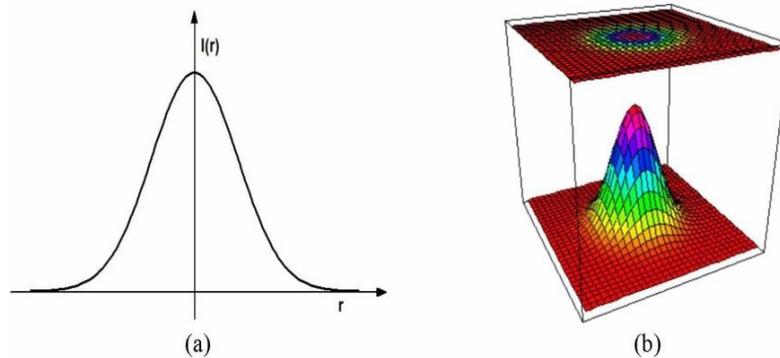


Figura 3.4 - Distribuição gaussiana da intensidade de um feixe laser: (a) com a coordenada radial (b) em 3D. (Figura retirada da ref: [34]).

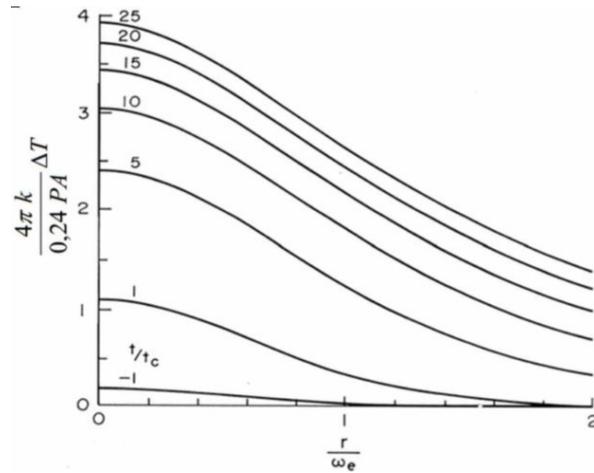


Figura 3.5 - Distribuição de temperatura  $\Delta T(r)$  na LT para diferentes tempos de exposição [36].  $P$  é a potência de excitação,  $A$  o coeficiente de absorção,  $\omega_{0e}$  o raio do feixe de excitação na amostra e  $t_c$  é um tempo característico da LT.

O tempo de formação da lente térmica ocorre frequentemente em intervalos de tempo da ordem de milissegundos, tempo necessário para que o equilíbrio térmico aconteça. Neste caso, quanto maior é o tempo de interação do feixe de excitação com a amostra, maior é variação de temperatura ( $\Delta T$ ) no centro da amostra em relação a sua borda conforme representado por cada uma das curvas na Figura 3.5. Com o passar do tempo, o calor se difunde radialmente na amostra, de forma que  $t \gg t_c$ , sendo  $t_c$  o tempo característico de formação da lente térmica dado pela seguinte expressão,

$$t_c = \frac{\omega_{0e}^2}{4D}, \text{ onde } D = \frac{k}{\rho c_p}, \quad (3.9)$$

onde  $\omega_{0e}$  é a cintura do feixe de excitação na posição da amostra,  $D$  a difusividade térmica do material,  $k$  corresponde à condutividade térmica,  $c_p$  o calor específico e  $\rho$  é a densidade do material.

A variação no índice de refração do material, devido ao gradiente de temperatura, pode ser escrito da seguinte forma [36]:

$$n(r, t) = n_0 + \frac{dn}{dT} \Delta T(r, t), \quad (3.10)$$

onde o índice de refração do material  $n_0$  é dado pela razão entre a velocidade da luz no vácuo,  $c$ , e à velocidade de propagação luz no meio  $v$ , isto é  $n_0 = \frac{c}{v}$ . O termo  $dn/dT$  representa o coeficiente térmico do índice de refração, sendo que o sinal obtido desse parâmetro nos diz se o índice de refração aumenta ou diminui com a variação da temperatura. De acordo com equação (3.10),  $n_0$  e  $v$  são inversamente proporcionais, o que indica que a medida que se

aumenta o índice de refração a velocidade da luz no meio diminui, implicando num atraso de fase na intensidade do centro do feixe de prova até que o equilíbrio térmico seja alcançado. No entanto, quando o índice de refração da amostra diminui, a velocidade da luz no meio propagado aumenta por consequência o centro do feixe de prova, ganha uma fase. Tais comportamentos podem ser vistos nas Figura 3.6 e Figura 3.7. A natureza da LT que será formada está relacionada com o sinal obtido do parâmetro  $dn/dT$ . Se o sinal for negativo, a amostra se comporta como uma lente divergente. No caso do sinal ser positivo, a amostra vai se comportar como uma lente convergente.

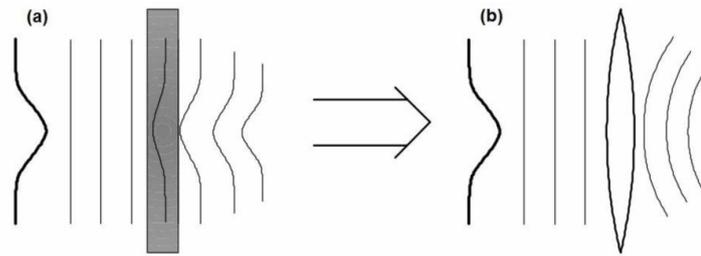


Figura 3.6 - (a) Transmissão de um feixe gaussiano num material com índice de refração aumentando radialmente com a temperatura (b) Aumento do caminho óptico, para o centro do feixe é semelhante ao de uma lente convergente. (Figura retirada da ref: [36]).

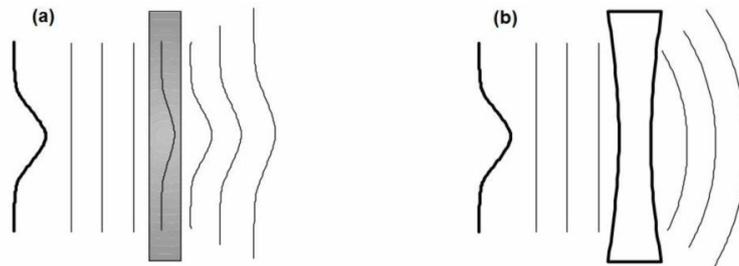


Figura 3.7 - (a) Transmissão de um feixe gaussiano num material com índice de refração diminuindo radialmente com a temperatura (b) Redução do caminho óptico para o centro do feixe é semelhante ao de uma lente divergente. (Figura retirada da ref: [36]).

Quando a amostra em estudo for um material sólido isotrópico (material opticamente homogêneo, com índice de refração constante) e de espessura  $L$ , o sinal de LT será proporcional ao coeficiente de variação do comprimento do caminho óptico com a temperatura ( $dS/dT$ ). Nessa situação, é levada em conta a variação no caminho óptico  $s(r,t) = n(r,t)L$  com a temperatura. O parâmetro  $dS/dT$  contabiliza as variações do índice de refração, do coeficiente de expansão térmica linear e do coeficiente de stress térmico da amostra com a temperatura [37].

$$\frac{dS}{dT} = \frac{dn}{dT} + \alpha(n_0 - 1)(1 + \nu). \quad (3.11)$$

Assim como o sinal  $dn/dT$  está relacionado com a característica da lente que será formada, o valor positivo e negativo de  $dS/dT$  determina se a LT formada é convergente ou divergente. Na Figura 3.8 está representado o desvio pelo que o feixe de prova sofre em relação a sinal de  $dS/dT$  ao passar pela amostra.

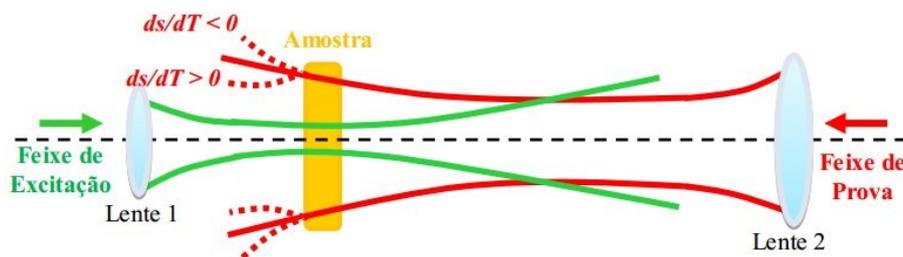


Figura 3.8 - Ilustração da formação da lente térmica, quando o coeficiente de variação do caminho óptico com a temperatura ( $dS/dT$ ) for maior que zero a formada é convergente, quando o ( $dS/dT$ ) for menor que zero, ou seja a lente formada é divergente. (Figura retirada da ref: [32]).

O efeito de LT foi descoberto em 1965 por Gordon e colaboradores [38] ao tentarem estudar os espectros Raman de amostras líquidas que eram colocadas na cavidade de um laser de He-Ne (Hélio Neônio) [38,39]. Foi observado que a mudança de sinal acontecia na ordem de milissegundos com variação na intensidade do laser. Após a amostra atingir o estado estacionário de temperatura, observou que o diâmetro do feixe que passava pela amostra tinha seu tamanho aumentado após atravessar a amostra. Devido a este comportamento lembrar o de uma lente esférica, esse fenômeno térmico recebeu o nome de efeito de Lente Térmica [32]. No entanto na década de 70 os estudos realizados por Whinnery e Hu [40], mostraram que era possível obter o efeito de LT fora da cavidade do laser, tornando a realização do experimento mais simples, tanto do ponto de vista teórico quanto experimental. Ao longo dos anos seguintes, houve várias alterações nas configurações experimentais, a fim de aperfeiçoar a técnica, aumentando sua sensibilidade e tornando a montagem experimental mais fácil do ponto de vista espectroscópico [40-42]. Na década de 80 Sheldon et al [43] calculou o perfil do laser no campo distante, considerando um caráter não parabólico da frente de onda induzido pelo efeito de LT [37]. Este modelo que ficou conhecido como modelo aberrante. Em 1992 foi apresentado por Shen et al [36] um modelo mais geral e sensível para uma configuração experimental, na qual buscou obter o efeito de LT utilizando um feixe de maior intensidade para excitar a amostra, enquanto um segundo feixe de baixa intensidade (feixe de prova), verifica o efeito de LT, gerado pelo feixe de excitação. A configuração apresentada por Shen *et al*, ficou conhecida como configuração de feixe duplo no modo descasado. Nesta

configuração, o feixe de prova possui o diâmetro maior do que o de excitação o que torna a técnica mais sensível. A amostra é colocada na cintura do feixe de excitação sendo deslocada a uma distância  $Z_1$  da cintura do feixe de prova, conforme esquematizado na Figura 3.9.

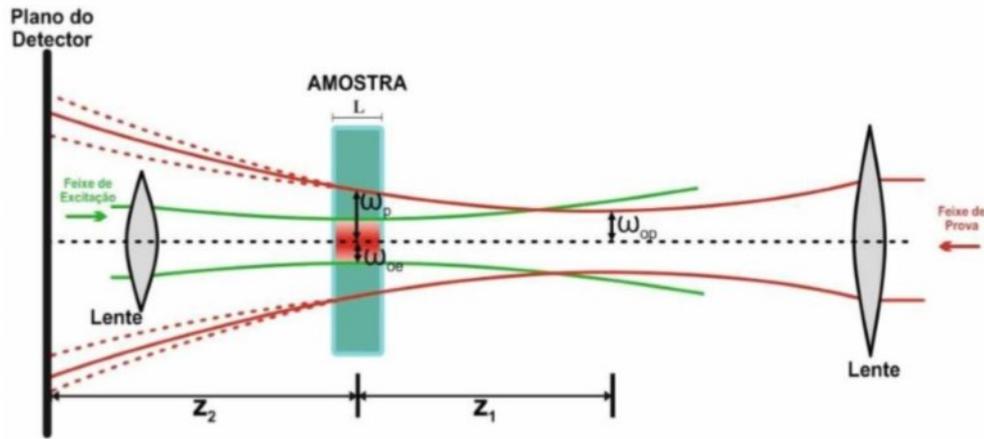


Figura 3.9 - Arranjo experimental dos feixes de excitação e prova na configuração de lente térmica modo descasado.  $Z_1$  é à distância da amostra a cintura de feixe de prova.  $Z_2$  é à distância da amostra ao plano do detector.  $\omega_{oe}$  é a cintura do feixe de excitação e  $\omega_{op}$  é a cintura do feixe de prova,  $\omega_p$  é o raio do feixe na amostra. (Figura retirada da ref: [37]).

Utilizando a teoria de difração de Fresnel-Kirchhoff, Shen e colaboradores [40], derivaram uma expressão para a intensidade do centro do feixe de prova no detector dada por [37]:

$$I(t) = I(0) \left\{ 1 - \frac{\theta}{2} \tan^{-1} \left[ \frac{2mV}{[(1+2m)^2 + V^2] \frac{Z_c}{2t} + 1 + 2m + V^2} \right] \right\}^2, \quad (3.12)$$

$$m = \left( \frac{\omega_p}{\omega_{oe}} \right)^2, \quad V = \left( \frac{Z_1}{Z_c} \right)^2, \quad Z_c = \frac{\pi \omega_o^2}{\lambda}, \quad (3.13)$$

onde  $m$  e  $V$  são parâmetros geométricos que dependem da montagem experimental,  $Z_c$  é o parâmetro confocal de um feixe gaussiano,  $\lambda$  é o comprimento de onda,  $\omega_o$  é a raio da cintura do feixe,  $\omega_p$  a cintura do feixe de prova,  $I(t)$  representa o sinal transiente,  $I(0)$  é o sinal quando  $t$  ou  $\theta$  for igual zero, sendo que  $\theta$  representa a diferença de fase induzida no feixe de prova, após este passar pela amostra [40]. A expressão de  $\theta$  é dado pela equação

$$\theta = \frac{PAL_{eff}}{k\lambda_p} \left( \frac{dn}{dT} \right) \varphi, \quad (3.14)$$

sendo  $P$  a potência do feixe de excitação,  $A$  o coeficiente de absorção ótica,  $L$  a espessura da amostra,  $k$  a condutividade térmica,  $\lambda_p$  o comprimento de onda do feixe de prova,  $\varphi$  a eficiência térmica e  $L_{eff}$  a espessura efetiva da amostra dada pela expressão (3.8).

### 3.3.1 Montagem experimental da (LT)

Para as realizações das medidas de LT foi adotada a configuração experimental no modo descasado. A excitação das amostras foi realizada com um laser de argônio operando com o comprimento de onda em 514 nm. O laser de prova utilizado foi um laser de He-Ne operando no comprimento de onda de  $\lambda_p = 632,8$  nm. Na Figura 3.10 está esquematizada a montagem experimental que foi utilizada nesse trabalho.

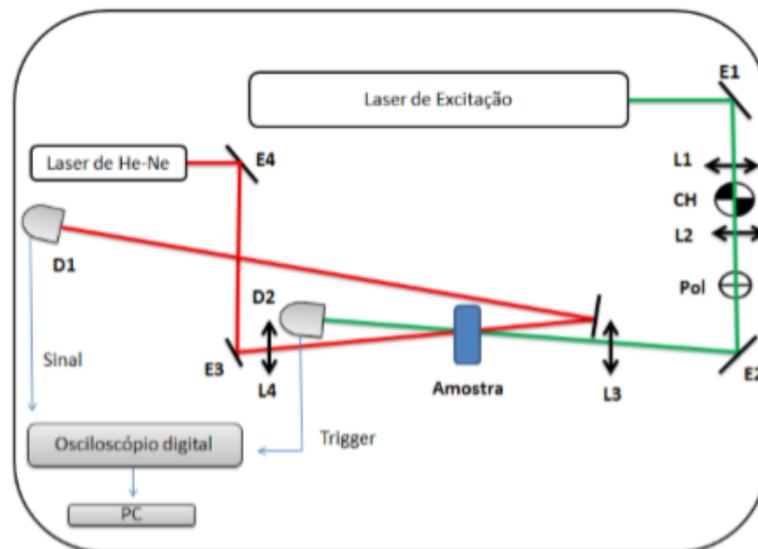


Figura 3.10 - Arranjo experimental usado na técnica espectroscópica de LT. E (espelhos), L (lentes), Ch (chopper, modulador mecânico), Pol (polarizador) D (detector) e PC (computador).

O laser de excitação é inicialmente conduzido por um espelho  $E1$ , sendo direcionado até duas lentes  $L1$  e  $L2$  com foco em 5 cm. Entre as lentes está posicionado um chopper (com frequência de 2 Hz), controlando o tempo de exposição da amostra com o feixe de excitação. Um polarizador foi utilizado para controlar a potência do feixe de excitação, para cada medida. Antes de incidir na amostra o feixe passa através de uma terceira lente  $L3$  com foco de 12,5 cm. Esta lente também é utilizada para fazer um ajuste fino nas direções vertical e horizontal, garantindo que o laser de excitação sobreponha o de prova, maximizando o sinal de LT. A amostra é posicionada na cintura do feixe de excitação onde sua intensidade é máxima e levemente deslocada, formando um ângulo de aproximadamente 2 graus em relação

à cintura de feixe de prova, conforme Figura 3.10. Após passar pela amostra, o sinal é coletado por um detector D2. Este sinal é utilizado como trigger para a obtenção dos dados no osciloscópio, sendo usado como mecanismo de disparo para iniciar a aquisição dos dados a partir da formação da LT

O feixe de prova (He-Ne) é conduzido pelos espelhos  $E3$  e  $E4$  e em seguida é focalizado por uma lente convergente  $L4$ , de forma que ocorra o cruzamento com o feixe de excitação no centro da amostra em relação ao comprimento longitudinal. Na base da amostra e das lentes  $L3$  e  $L4$ , foram montados transladores, sendo possível garantir melhor grau de liberdade nas direções XYZ, assegurando um melhor alinhamento entre os feixes. Após passar pela amostra o feixe de prova é maximizado e seus dados coletados por um detector D1, que está localizado no campo distante, sendo ( $Z_2 \gg Z_c$ ). O sinal da lente térmica fornecido pelo feixe de prova é então coletado por um osciloscópio digital e analisado por um computador. A curva na Figura 3.11 apresenta o comportamento típico de um sinal transiente de LT para uma amostra líquida com  $dn/dT < 0$ , indicando a formação de uma lente divergente. A partir do ajuste dos dados com a equação (3.12), os valores de  $t_c$  e  $\theta$  são obtidos.

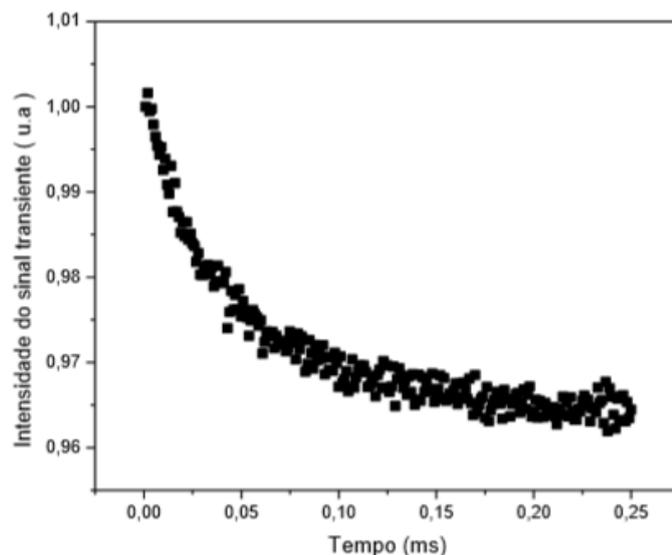


Figura 3.11 - Curva transiente da intensidade do sinal de LT de uma amostra líquida. O gráfico representa a formação de uma lente divergente, ou seja,  $dn/dT < 0$ .

Para realização das medidas foram extraídas sucessivas curvas transientes da formação da LT em amostras líquidas semelhante à Figura 3.11. Como flutuações na potência do laser podem ocorrer, foi verificado a potência incidente nas amostras todas as vezes antes de ser

realizado a medida e o sinal detectado pelo osciloscópio. Esse valor de potência, no caso de flutuações discrepantes, é utilizado para corrigir o sinal de LT gerado.

### 3.3.2 Parâmetros geométricos da montagem experimental da (LT)

Os parâmetros geométricos  $m$  e  $V$  que aparecem na equação (3.13) e que são fundamentais nos experimentos de LT dependem dos parâmetros que definem as características dos feixes laser. Esses parâmetros são a cintura do feixe de excitação  $\omega_{oe}$  e de prova  $\omega_{op}$ , o raio do feixe de prova na posição da amostra  $\omega_p$  e parâmetro confocal do feixe de prova  $Z_c$ . Para determinar  $\omega_{oe}$  e  $\omega_{op}$  foi utilizado um medidor de diâmetro de feixe (Beam Profiler da Thorlabs, modelo BP104-UV), como mostra a Figura 3.12.

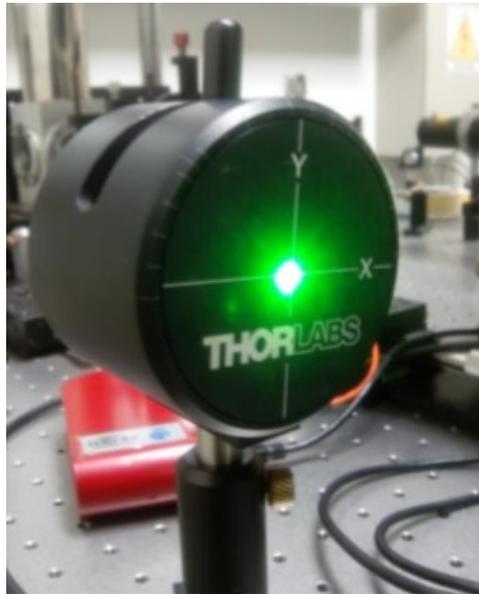


Figura 3.12 - Imagem do medidor de feixe Beam Profiler Thorlabs, modelo BP104-UV utilizado para medições das cinturas dos feixes de laser de excitação e de prova. O feixe do laser entra em contato com o sensor na região central, do encontro das linhas X e Y.

Os parâmetros geométricos  $m$  e  $V$  são derivados da propagação do feixe gaussiano com modo  $TEM_{00}$  após passar pela lente cuja intensidade ao longo do eixo Z é dada por,

$$I(r) = \frac{2P}{\pi\omega(z)^2} \exp\left(-\frac{2r^2}{\omega(z)^2}\right), \quad (3.15)$$

onde  $P$  é a potência do feixe laser,  $r$  a coordenada radial e  $\omega(z)$  o raio do feixe numa posição qualquer no eixo z dado por,

$$\omega(Z)^2 = \omega_0^2 \left[1 + \left(\frac{Z}{Z_c}\right)^2\right], \quad (3.16)$$

sendo que  $\omega_o$  é o raio na cintura ( $Z = Z_0$ ) e  $Z_c$  é o parâmetro confocal expresso pela equação (3.13). Utilizando a definição dos parâmetros  $m$  e  $V$ , conforme equação (3.13), e sabendo que o raio do feixe laser numa posição distante da sua cintura pode ser obtido pela equação (3.16), encontra-se o raio do feixe de prova  $\omega_p$ . O parâmetro  $Z_c$  do feixe de prova é obtido ao substituir os valores de  $\omega_{op}$  e  $\lambda_p$  na equação (3.13). Os valores de  $m$  e  $V$ ,  $\omega_{oe}$ ,  $\omega_{op}$ ,  $\omega_p$  e  $Z_c$  utilizados neste trabalho estão apresentados na Tabela 3-1.

**Tabela 3-1** - Parâmetros geométricos da configuração experimental de Lente térmica.

-	$\lambda_{exc} = 514 \text{ nm}$
$M$	68,68
$V$	1,752
$\omega_{oe} (\pm 6\% \mu\text{m})$	24,05
$\omega_{op} (\pm 6\% \mu\text{m})$	98,80
$\omega_p (\mu\text{m})$	199,31
$Z_c (\text{cm})$	0,353
$\lambda_p (\text{nm})$	632,8

# CAPÍTULO 4

## 4 PROPRIEDADES ÓTICAS

### 4.1 AMOSTRA

As amostras utilizadas neste trabalho foram sintetizadas no laboratório de Fotônica e Materiais Nanoestruturado do departamento de Física da Universidade Tecnológica do Paraná (UTFPR) localizado no campus Londrina e coordenado pelo Prof. Dr. Sidney Alves Lourenço.

#### 4.1.1 Ponto quântico de CdSe

Para a síntese dos pontos quânticos de CdSe foram feitas as soluções precursoras TOP-Se e Cd contendo os dois íons separadamente. As duas soluções foram misturadas sob atmosfera inerte e em alta temperatura, a fim de se processar a formação dos nanocristais. Para a solução TOP-Se, foi adicionado *Selênio* (Se) em pó e *Octadeceno* (ODE), em um balão de fundo redondo e mantido em atmosfera inerte para evitar a oxidação do *Trioctilfosfina* (TOP). Após o acréscimo da solução TOP, a mesma foi mantida sob agitação magnética constante.

A solução precursora Cd foi preparada adicionando *Óxido de Cádmio* (CdO) e *Octadeceno* (ODE) a um balão de reação conectado a um condensador e a um controlador de temperatura e em seguida mantido em atmosfera inerte. Antes de realizar o aquecimento da solução, o mesmo foi submetido a um fluxo de argônio sob agitação magnética constante por 5 minutos.

Após o aquecimento, quando o sistema atingiu 225°C, foi inserido a solução TOP-Se promovendo uma reação e o crescimento do nanocristal. O tempo de reação é quem determina o tamanho do ponto quântico, logo para obter diferentes tamanhos, foram retiradas pequenas quantidades de soluções em tempos distintos. Conseqüentemente, foram obtidos nanocristais de dois tamanhos: PQ's de CdSe1 (com menor tamanho) e PQ's de CdSe2. Cada quantidade de amostra retirada foi colocada em um tubo falcon de 50 ml, onde foi centrifugada por 10

minutos a 10000 rpm. O processo foi repetido por três vezes com acetona e álcool isopropílico. Logo após, os pontos quânticos foram dispersos em 5ml de tolueno.

Os processos de síntese utilizados na produção dos nanomateriais resultaram em pontos quânticos que não são solúveis em água. Como o interesse do trabalho é misturar estes materiais com nanobastões de ouro, foi necessário realizar a troca de ligantes através da adição de *Ácido 3-Mercaptopropiônico* (MPA) em sua estrutura. A funcionalização com MPA torna os nanocristais solúveis em água. Estes migram do tolueno para água deionizada quando essa é adicionada. O processo de Síntese e funcionalização das NPs de CdSe podem ser encontrados com mais detalhes nas Referências [44,45].

#### 4.1.2 Nanobastões de ouro

Os nanobastões de ouro (AuNRs) foram sintetizados pelo método mediado por sementes, onde inicialmente realizamos a síntese das sementes de ouro (nanopartículas de ouro que funcionarão como centros de crescimento).

Foi adicionado *Gold (III) Chloride Trihydrate* (HAuCl<sub>4</sub>) em um frasco contendo a solução *Brometo de Cetrimônio* (CTAB), na qual foi mantido sob agitação magnética. Em seguida foi adicionado de uma só vez a solução *Borohidreto de Sódio* (NaBH<sub>4</sub>), previamente resfriada e mantida sob agitação magnética durante 10 minutos. Com isso há a liberação de gases e a solução muda de amarelo para castanho. Após o período de agitação, a solução ficou em repouso por no mínimo 2 horas a uma temperatura de 25 °C.

A solução responsável pelo crescimento dos nanobastões é uma solução rica em íons de ouro e surfactante, que funciona como agente de direcionamento de crescimento. A solução de crescimento é preparada acrescentando a solução de *Nitrato de Prata* (AgNO<sub>3</sub>) em um frasco contendo solução de CTAB, na qual é mantido por forte agitação magnética em temperatura de 25 °C, sendo acrescentado à solução de HAuCl<sub>4</sub> e a solução de *ácido ascórbico*. Para finalizar o processo de síntese, uma quantidade de 12 µL da solução de sementes foi adicionada à solução de crescimento, mantendo a agitação por 10 segundos. Logo após esse tempo, a solução ficou em repouso por no mínimo 24 horas em temperatura de 27-30°C.

Nanobastões com diferentes razões e aspecto podem ser sintetizados através da variação de quantidade de nitrato de prata utilizada no preparo da solução de crescimento.

Quanto maior for a quantidade do material utilizado, maior será o seu tamanho. Com os nanobastões formados, a solução resultante passa por um processo de lavagem. A solução resultante é então colocada em um tubo falcon de 50 ml e centrifugada a 11000 (força gravitacional-RCF) durante 20 minutos. O processo é repetido pelo menos quatro vezes com água deionizada e álcool e, no fim os nanobastões são dispersos em 5 ml de água deionizada.

Para este trabalho foram sintetizadas três amostras com diferentes concentrações de  $\text{AgNO}_3$  através do estímulo do crescimento dos AuNRs em micro litro ( $\mu\text{L}$ ). A Tabela 4-1 representa a quantidade de  $\text{AgNO}_3$  utilizado. Os nanobastões sintetizados por esta metodologia possuem sua superfície recoberta por CTAB com ação de proteger nos AuNRs.

**Tabela 4-1 – Nanoflúidos de AuNRs.**

<i>Amostra</i>	<i>AgNO<sub>3</sub></i>
<i>AuNRs</i>	20 $\mu\text{L}$
<i>AuNRs</i>	60 $\mu\text{L}$
<i>AuNRs</i>	100 $\mu\text{L}$

#### 4.1.3 Amostras de Pontos quânticos em soluções com nanobastões de Au

Foram sintetizados dois tamanhos diferentes de AuNRs denominados AuNRs20 $\mu\text{L}$  e AuNRs60 $\mu\text{L}$  para serem misturados aos PQ's de CdSe. Para os PQ's de CdSe foram sintetizados dois tamanhos diferentes, sendo o de menor tamanho denominado CdSe1 e o maior tamanho CdSe2. As soluções de AuNRs foram preparadas adicionando 300  $\mu\text{L}$  de AuNRs em 2 mL de água deionizada. A Tabela 4-2 mostra as combinações de amostras preparadas.

- Soluções de PQ's de CdSe foram preparadas adicionando 200  $\mu\text{L}$  de CdSe em 2 mL de água deionizada.
- A dopagem das soluções de AuNRs com PQ's de CdSe foram preparadas adicionando 300  $\mu\text{L}$  de AuNRs e 200  $\mu\text{L}$  de CdSe em 2000  $\mu\text{L}$  de água deionizada.

Tabela 4-2 – Amostra líquida sintetizada.

<b>Amostra pura</b>	<i>20 <math>\mu\text{L}</math></i>	<i>60 <math>\mu\text{L}</math></i>
<i>CdSe 1</i>	CdSe 1+ AuNRs20 $\mu\text{L}$	CdSe 1+ AuNRs60 $\mu\text{L}$
<i>CdSe 2</i>	CdSe 2+ AuNRs20 $\mu\text{L}$	CdSe 2+ AuNRs60 $\mu\text{L}$

## 4.2 ABSORBÂNCIA

As medidas de absorção foram realizadas utilizando um espectrofotômetro de absorção no UV-VIS e a imagem desse aparelho pode ser vista na Figura 4.1. Elas foram realizadas no laboratório multiusuário (UTFPR-LD) da UTFPR. As medidas foram realizadas em um faixa de comprimento de onda que variou desde 300 a 1000 nm com resolução de 1 nm.



Figura 4.1 - Espectrofotômetro de absorção ótica (Biochrom modelo libra L60).

### 4.2.1 Espectro de absorbância dos nanobastões

Na Figura 4.2 são apresentados os espectros de absorbância das amostras misturadas com AuNRs em solução aquosa. A Figura 4.2 (a) mostra os resultados para as amostras com 500  $\mu\text{L}$  de nanobastões diluídos em 3000  $\mu\text{L}$  de água deionizada. As amostras se diferem entre si através da razão entre o comprimento e diâmetro (*aspect ratio*), característica que é controlada durante o processo de síntese através da quantidade  $\text{AgNO}_3$  adicionada na solução de crescimento. Como pode ser visto na Figura 4.2, a absorbância desse material apresenta duas bandas de absorção atribuídas aos plasmons de superfície conforme discutido na seção 2.2. A primeira banda é referente ao modo transversal (MT) e a segunda corresponde ao modo longitudinal (ML) do nanobastão. O MT está relacionado com o eixo do diâmetro enquanto o ML com o comprimento. Como pode ser visto na Figura 4.2 (a) à medida que foi aumentado a concentração de  $\text{AgNO}_3$  a posição do pico da banda MT ficou relativamente constante,

variando entre 520-530 nm. Isso significa que com o aumento da  $\text{AgNO}_3$  houve um aumento no AR.

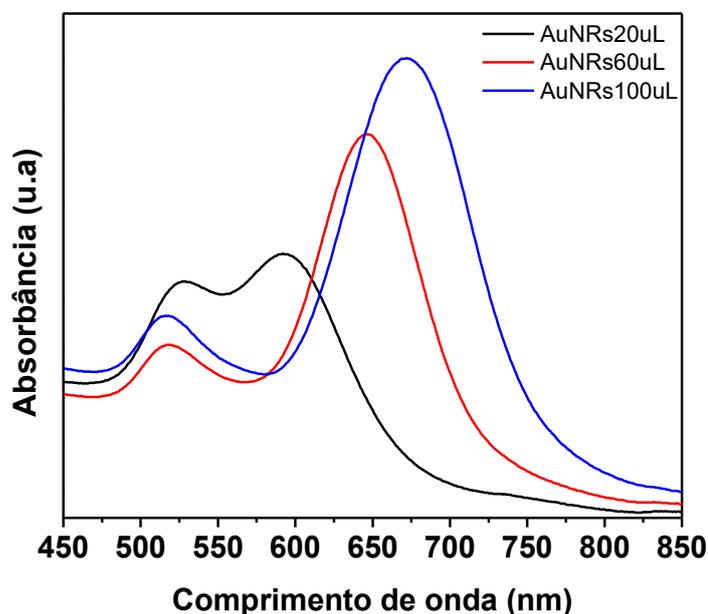


Figura 4.2 – Gráfico de absorção ótica de AuNRsX  $\mu\text{L}$ , onde X é a concentração de  $\text{AgNO}_3$  utilizado para estimular o crescimento dos nanobastões.

Uma análise da área integrada e da largura meia altura (FWHM) dos modos transversais e longitudinais foram realizados e seus valores estão descritos na Tabela 4-3. Os valores dessa tabela foram obtidos a partir da decomposição em curvas Gaussianas/Lorentzianas do espectro de absorbância de cada amostra. A Figura 4.2 também apresenta um deslocamento da segunda banda da região do visível em direção ao infravermelho à medida que foi aumentado a concentração de  $\text{AgNO}_3$ .

As amostras sintetizadas tiveram suas bandas deslocadas para maiores comprimento de onda e está em acordo com outros resultados encontrados na literatura [9,46],[47]. A partir disso, podemos concluir que a razão entre o comprimento e o diâmetro aumenta de acordo com a quantidade de concentração de  $\text{AgNO}_3$  [1,48]. Na Tabela 4-3 são apresentados os valores da área integrada, os picos de absorção e FWHM das bandas transversais e longitudinais das amostras. Na Figura 4.2, quando a banda de absorção desloca-se nos sentidos crescente ou decrescente do comprimento de onda, variando sua intensidade e aumentando sua largura de banda, pode-se concluir que houve a formação de diferentes tamanhos de nanobastões em torno de um raio médio [49].

Tabela 4-3 – Dados obtidos a partir das bandas transversal e longitudinal, retirados das nanoparticulas metalicas

Amostra	Banda transversal			Banda longitudinal		
	Área (u.a)	$\lambda_{max}$ (nm)	FWHM (nm)	Área (u.a)	$\lambda_{max}$ (nm)	FWHM (nm)
AuNRs20 $\mu$ L	45,61	523,38	90,82	51,03	598,50	86,63
AuNRs60 $\mu$ L	36,50	514,97	89,69	88,91	647,20	87,79
AuNRs100 $\mu$ L	26,38	513,07	79,36	122,68	673,78	104,78

A Figura 4.3 (a) mostra que conforme a concentração de  $\text{AgNO}_3$  aumentou a área integrada do MT foi diminuindo, enquanto que à banda de ML teve um aumento com a concentrações. Na Figura 4.3 (b) é apresentado o deslocamento das posições dos picos absorções. As bandas do MT apresentaram variações muito próximas a 520 nm. Também é possível ver que à medida que a concentração aumentou, as posições dos picos de absorção deslocaram para maiores comprimentos de onda. Os dados das larguras a meia altura das bandas, são apresentados na Figura 4.3 (c). Comparando as duas bandas das seguintes concentrações de 20, 60 e 100  $\mu\text{L}$  é observado um comportamento inverso, enquanto a FWHM do ML aumenta o MT diminui.

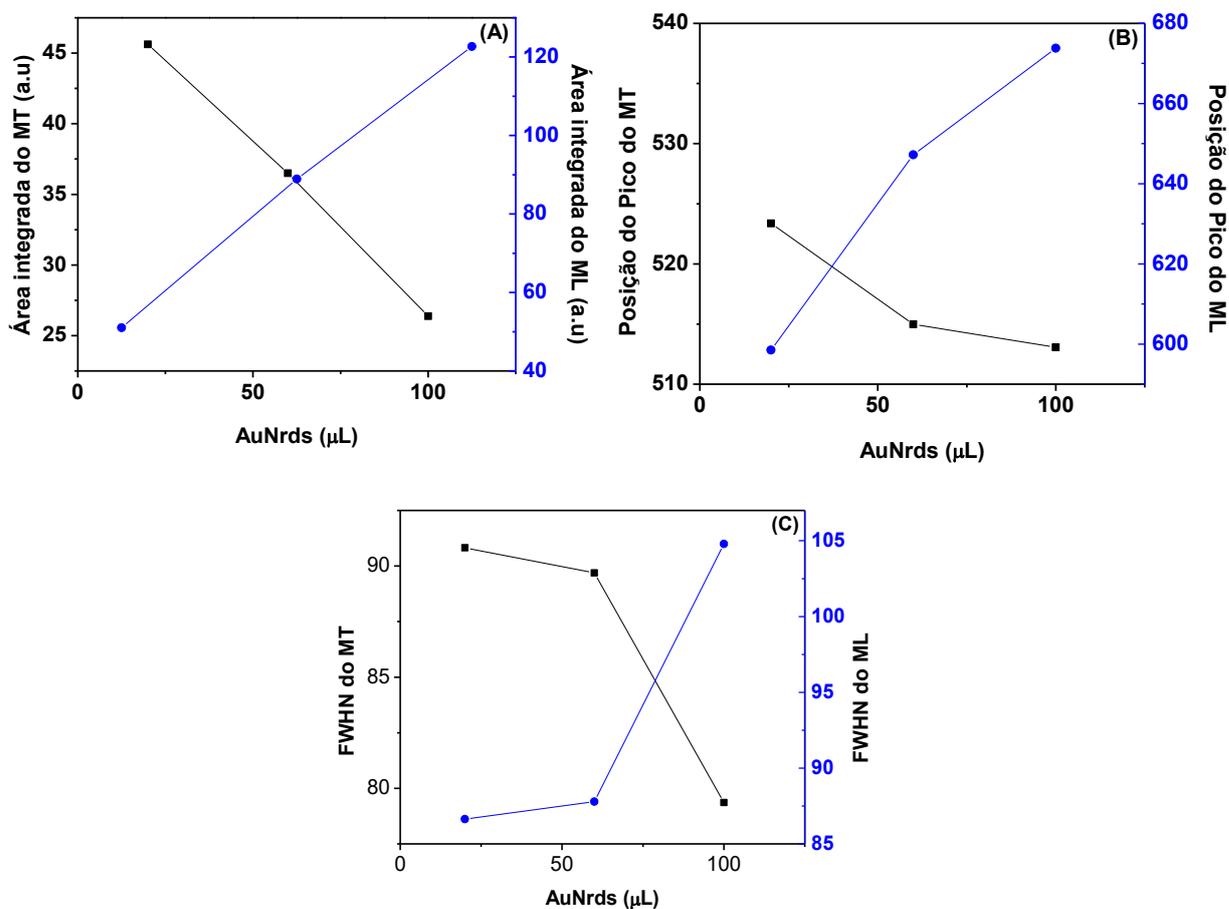


Figura 4.3 – (A) Gráfico da área integrada, (B) Gráfico da posição da pico de absorbância, (C) Largura a meia altura.

#### 4.2.2 Espectro de absorbância dos pontos quânticos

A Figura 4.4 mostra os espectros de absorbância das amostras em soluções misturadas com pontos quânticos, onde o menor ponto quântico foi chamado de CdSe1 e CdSe2 a de maior tamanho. Conforme foi discutido na seção 2.1 a posição do pico de absorção é um parâmetro fundamental para o controle do tamanho dos PQ's durante o processo de síntese. Se a banda desloca para maiores comprimentos de onda é um possível indicador de que o diâmetro do ponto quântico está aumentando [4,50-52]. Como pode ver na Figura 4.4 (a) e (b) o PQ de CdSe 2 deslocou sua banda de absorção para maiores comprimentos de onda em relação aos PQ de CdSe 1. Para determinar o valor de  $\lambda_{max}$  foi feita uma deconvolução em três Gaussianas, cujos valores encontrados estão inseridos na Figura 4.4 (a) e (b). Com os valores de  $\lambda_{max}$  foi possível calcular o diâmetro médio dos PQ's utilizando a relação empírica,  $D = (1,6122 \times 10^{-9})\lambda^4 - (2,6575 \times 10^{-6})\lambda^3 + (1,6242 \times 10^{-3})\lambda^2 - (0,4277)\lambda + (41,57)$  [51,53]. Os valores encontrados foram  $1,74 \pm 0,03$  nm e  $3,10 \pm 0,08$  nm para o CdSe 1 e CdSe 2, respectivamente.

Além disso, vale destacar que durante o processo das sínteses dos PQ's foi utilizado MPA no processo de funcionalização, vide seção 4.1.1. O MPA age como uma capa revestindo os PQ's, permitindo assim que ocorra a interação com as moléculas de água. Com a deconvolução das curvas de absorção, foi possível encontrar os valores de  $\lambda_{max}$  do MPA e estimar em primeira aproximação os valores de  $E_g$ . Os valores estão inseridos no interior da Figura 4.4 (a) e (b).

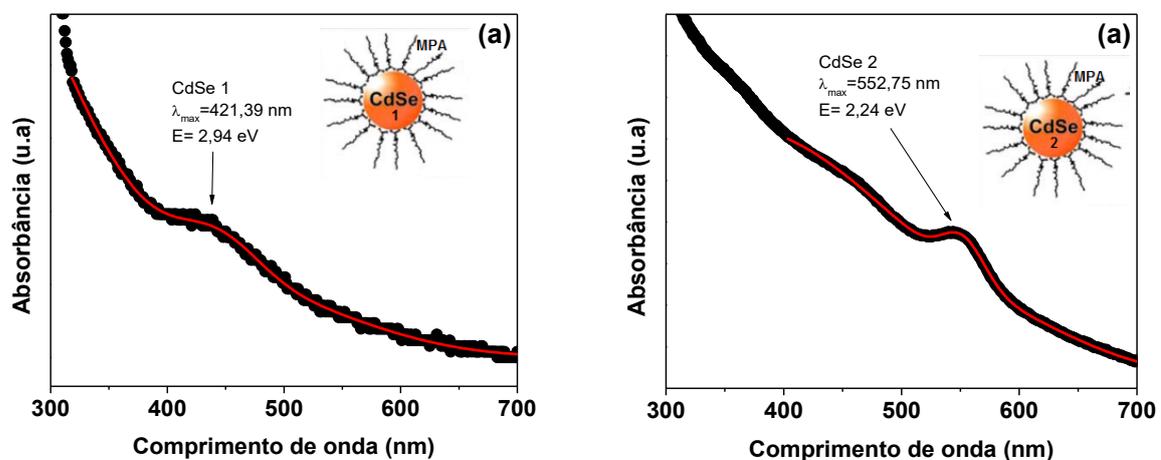


Figura 4.4 - Espectro de absorbância das amostras de PQ's e MPA. (a) CdSe1 e (b) CdSe2.

### 4.2.3 Espectro de absorbância de nanobastões misturadas com ponto quântico

Na Figura 4.5 são apresentados os espectros de absorção das amostras de PQ's misturadas com AuNRs. Os espectros foram organizados variando o tamanho do ponto quântico e fixando a quantidade da concentração  $\text{AgNO}_3$  em cada nanobastões.

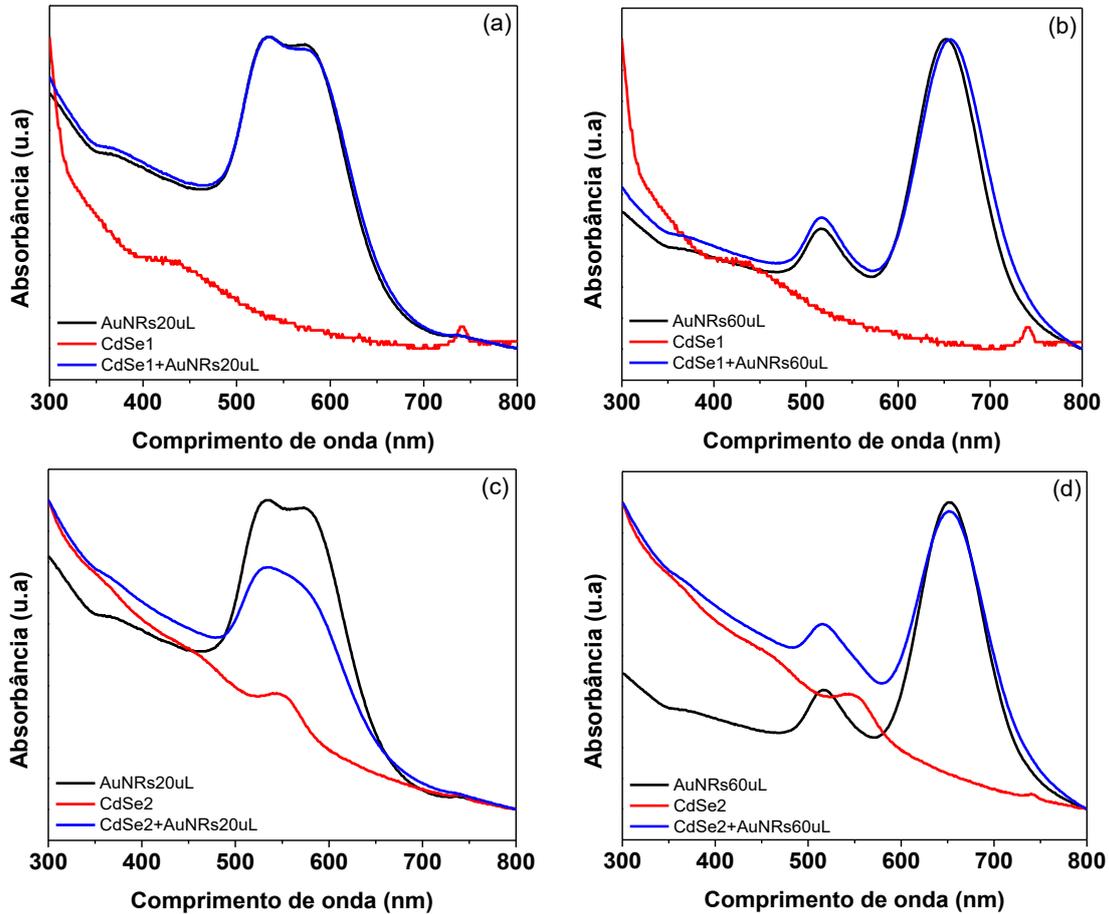


Figura 4.5 – (a) e (b) Espectro de absorção das amostras de PQ's de e CdSe1 misturadas com AuNRs (20  $\mu\text{L}$  e 60  $\mu\text{L}$ ), e (c) e (d) Espectro de absorção das amostras com PQ's de e CdSe2 AuNRs (20  $\mu\text{L}$  e 60  $\mu\text{L}$ ).

Na Figura 4.5 (a) podemos ver que a amostra CdSe1+AuNRs20  $\mu\text{L}$  não apresenta alterações em suas bandas quando comparado com a amostra de AuNRs20  $\mu\text{L}$ . Isso indica que a inserção dos PQ's de CdSe1 não alterou os MT e ML dos nanobastões, pois a banda de absorção do CdSe1 se encontra em uma região de maior energia em relação às bandas dos MT e ML. No entanto para as amostras com PQ's de CdSe2 + AuNRs20  $\mu\text{L}$  (Figura 4.5 (c)) o espectro apresentou uma pequena alteração em torno de 550 nm, pois a banda de absorção do PQ's está localizada na mesma região de absorção dos MT e ML dos nanobastões. O mesmo ocorre com a amostra de PQ's de CdSe2+AuNRs20  $\mu\text{L}$  na Figura 4.5 (d). No entanto, para essa amostra nota-se diferenças em seu espectro de absorção em relação ao espectro da amostra de AuNRs20  $\mu\text{L}$ . Isso ocorre, pois a banda de absorção do PQ's está localizado na

mesma região de absorção dos MT e ML do AuNRs20  $\mu\text{L}$  e, portanto, o acréscimo do ponto quântico faz com que se altere os picos de absorção da mistura PQ's e nanobastões.

Como as medidas de LT dependem do coeficiente de absorção, determinamos o coeficiente de absorção de cada amostra utilizando um laser de  $\text{Ar}^+$  em 514 nm e uma cubeta com 2 mm de espessura. O procedimento para o cálculo do coeficiente de absorção encontra-se descrito no capítulo 3 e os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 4-4.

**Tabela 4-4** – Coeficiente de absorção das amostras com AuNRs em 514 nm.

Amostra	$A(\lambda) (\text{cm}^{-1})$				
	1mL	2mL	3mL	4mL	5mL
<i>AuNRs20 <math>\mu\text{L}</math></i>	$1,82 \pm 0,04$	-	$0,96 \pm 0,08$	-	$0,32 \pm 0,03$
<i>AuNRs60 <math>\mu\text{L}</math></i>	$2,58 \pm 0,21$	$2,40 \pm 0,10$	$0,80 \pm 0,04$	$270 \pm 0,13$	$1,02 \pm 0,06$
<i>AuNRs100 <math>\mu\text{L}</math></i>	-	-	$1,27 \pm 0,16$	-	$0,50 \pm 0,04$

**Tabela 4-5** – Coeficiente de absorção das amostras com PQ's de CdSe

	<i>PQ's de CdSe1</i>	<i>PQ's de CdSe2</i>
$A(\lambda) (\text{cm}^{-1})$	$0,66 \pm 0,05$	$1,41 \pm 0,30$

**Tabela 4-6** – Coeficiente de absorção das amostras de PQ's de CdSe misturadas AuNRs.

Amostra	$A(\lambda) (\text{cm}^{-1})$
<i>PQ's de CdSe1 + AuNRs20 <math>\mu\text{L}</math></i>	$0,97 \pm 0,05$
<i>PQ's de CdSe1 + AuNRs60 <math>\mu\text{L}</math></i>	$0,93 \pm 0,10$
<i>PQ's de CdSe2 + AuNRs20 <math>\mu\text{L}</math></i>	$2,25 \pm 0,12$
<i>PQ's de CdSe2 + AuNRs60 <math>\mu\text{L}</math></i>	$2,29 \pm 0,07$

### 4.3 FOTOLUMINESCÊNCIA

Para as medidas de PL das amostras com AuNRs misturadas com PQ's de CdSe foi utilizado um laser em 405 nm como fonte de excitação. Esse comprimento de onda utilizado excita apenas os nanocristais semicondutores, não excitando os MT e ML dos nanobastões. A Figura 4.6(a) mostra o espectro de PL da amostra de CdSe1 com AuNRs20  $\mu\text{L}$  e AuNRs60  $\mu\text{L}$ . Como pode ser visto a incorporação de nanobastões na solução altera a intensidade de emissão do PQ's. Nesse caso o AuNRs20  $\mu\text{L}$  reduziu a intensidade de luminescência enquanto o de 60  $\mu\text{L}$  aumentou. Isso indica a possível existência de um processo de transferência de energia entre os AuNRs e os PQ's. Para verificar esse processo, na Figura 4.6

(c) e (d) é apresentado o espectro de PL do PQ's de CdSe1 sobreposto com o espectro de absorbância dos nanobastões AuNRs20  $\mu\text{L}$  e AuNRs60  $\mu\text{L}$ , respectivamente. Em processos de transferência de energia entre doador e aceitador a sobreposição entre o espectro de emissão do doador e o espectro de absorção do aceitador é um requisito essencial [54]. Como observado na Figura 4.6 (c) e (d), essa sobreposição ocorre e indica que há a possibilidade de ocorrer a transferência de energia entre os sistemas CdSe1 e AuNRs.

Conforme observado na Figura 4.4 a amostra de CdSe1 possui um pico de absorção em torno de 421 nm. Devido ao deslocamento de Stokes a luminescência deste nanocristais está em aproximadamente 490 nm. Assim, o pico em 600 nm deve estar associado a emissão de estados de superfície do nanocristal, no caso o ligante MPA através dos estados HOMO e LUMO [55,56]. Isso implica que o espectro de PL do CdSe1 apresentado na Figura 4.6 (a) é uma mistura da emissão do PQ e do MPA.

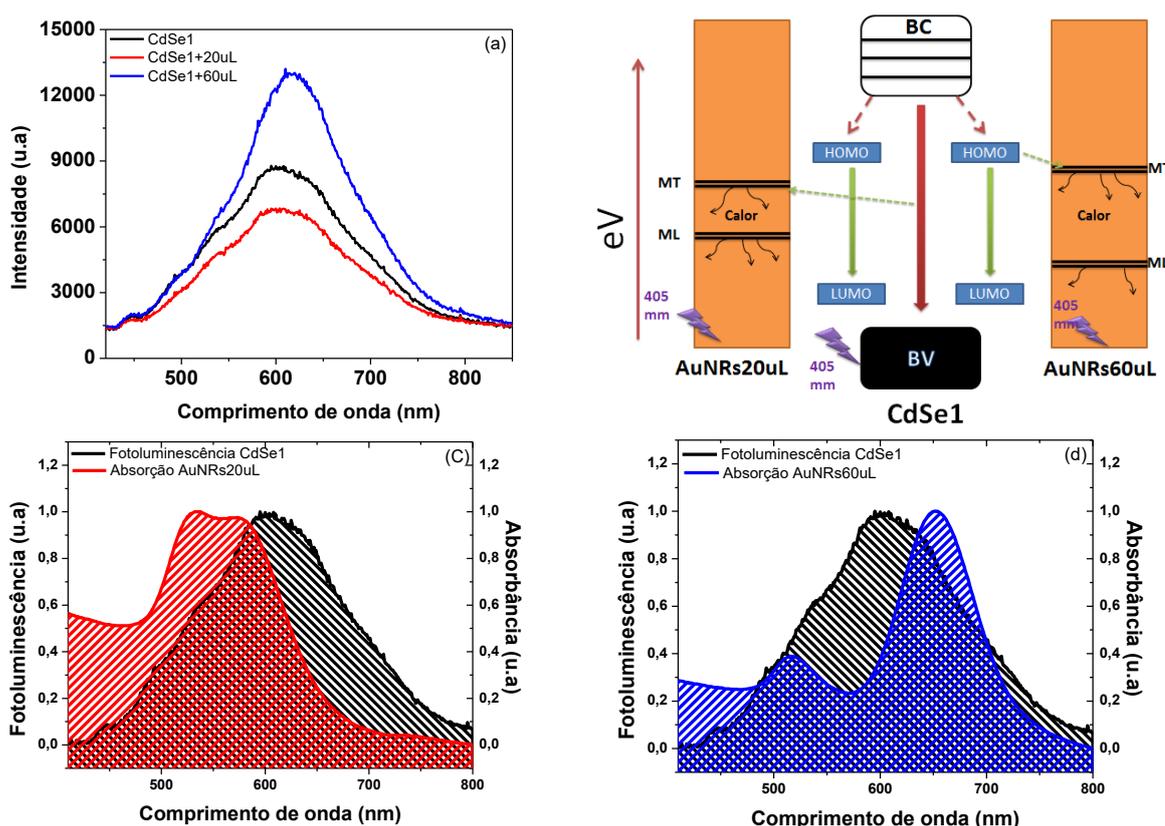


Figura 4.6 – (a) Espectro de fotoluminescência das amostras de CdSe1 e das amostras com as misturas de CdSe1+AuNRs20  $\mu\text{L}$  e CdSe1+AuNRs60  $\mu\text{L}$  (b) esquematização do processo de transferência de energia entre PQ's, MPA e AuNRs (c) e (d) Sobreposição dos espectros de fotoluminescência do PQ de CdSe1 e absorção das amostras de AuNRs20  $\mu\text{L}$  e AuNRs60  $\mu\text{L}$  respectivamente.

Na Figura 4.6 (b) é proposto um esquema do processo de transferência de energia entre PQ's, MPA e os nanobastões. Como pode ser visto no diagrama, no centro está

localizado a banda de valência e condução do PQ assim como os níveis de energia HOMO-LUMO do ligante MPA. A direita e a esquerda se encontram os MT e ML do AuNRs. No esquema proposto a excitação dos nanobastões e do PQ's são feitas simultaneamente. A luz absorvida pelo PQ's faz com que os elétrons ocupem a BC. Uma fração dos elétrons na BC do nanocristal, por transição radiativa, recombina com os buracos da BV emitindo radiação eletromagnética. Outra parte dos elétrons da BC do nanocristal decai por processo não radiativo para o nível do ligante e este pode emitir radiação com menor energia, como mostra a Figura 4.6. As emissões tanto do nanocristal (maior energia) quanto do ligante (MPA) estão na região de ressonância dos nanobastões e assim esta emissão será absorvida pelos AuNRs (processo de reabsorção). Essas transferências de energia do PQ para o AuNRs fazem com que a intensidade da luminescência do PQ's quando misturado com AuNRs20  $\mu$ L diminua, vide Figura 4.6 (a). Isto está relacionado com que podemos ver na Figura 4.6 (c), onde mostra uma sobreposição entre as bandas de absorção do MT e ML do AuNRs20  $\mu$ L e emissão dos PQ's. No caso da amostra que mistura PQ's com AuNRs60  $\mu$ L, a banda de absorção óptica está em maior comprimento de onda na região de emissão do MPA. Como o ML está na mesma região que o MPA a energia absorvida pelo AuNRs 60  $\mu$ L devido à emissão do CdSe1, é transferida novamente para o MPA via acoplamento éxciton-plasmon [57], aumentando a intensidade da PL, como é visto na Figura 4.6 (a). Devido à transferência de energia do AuNRs 60  $\mu$ L para os estados de superfície do NC, a posição do pico de luminescência do CdSe1+AuNRs60  $\mu$ L sofre um pequeno deslocamento para maiores comprimentos de onda. O acoplamento éxciton-plasmon é fortemente dependente da separação entre o nanocristal semiconductor e a nanoestrutura metálica [57]. Assim, o acoplamento pode se dar mais eficientemente com os éxcitons do ligante que do PQ.

Na Figura 4.7 são apresentados os resultados dos espectros de fotoluminescência das amostras de CdSe2. O mesmo comportamento que ocorre com a amostra de CdSe1 pode ser observado com a amostra de CdSe2. A diferença ocorre com o gap de energia da banda de valência para a banda de condução. Como a posição do pico de absorção do ponto quântico de CdSe2 está localizada em 552,75 nm, significa que a energia entre as bandas é menor em relação ao gap de energia do PQ de CdSe1, sendo que os estado HOMO e LUMO do MPA não se altera.

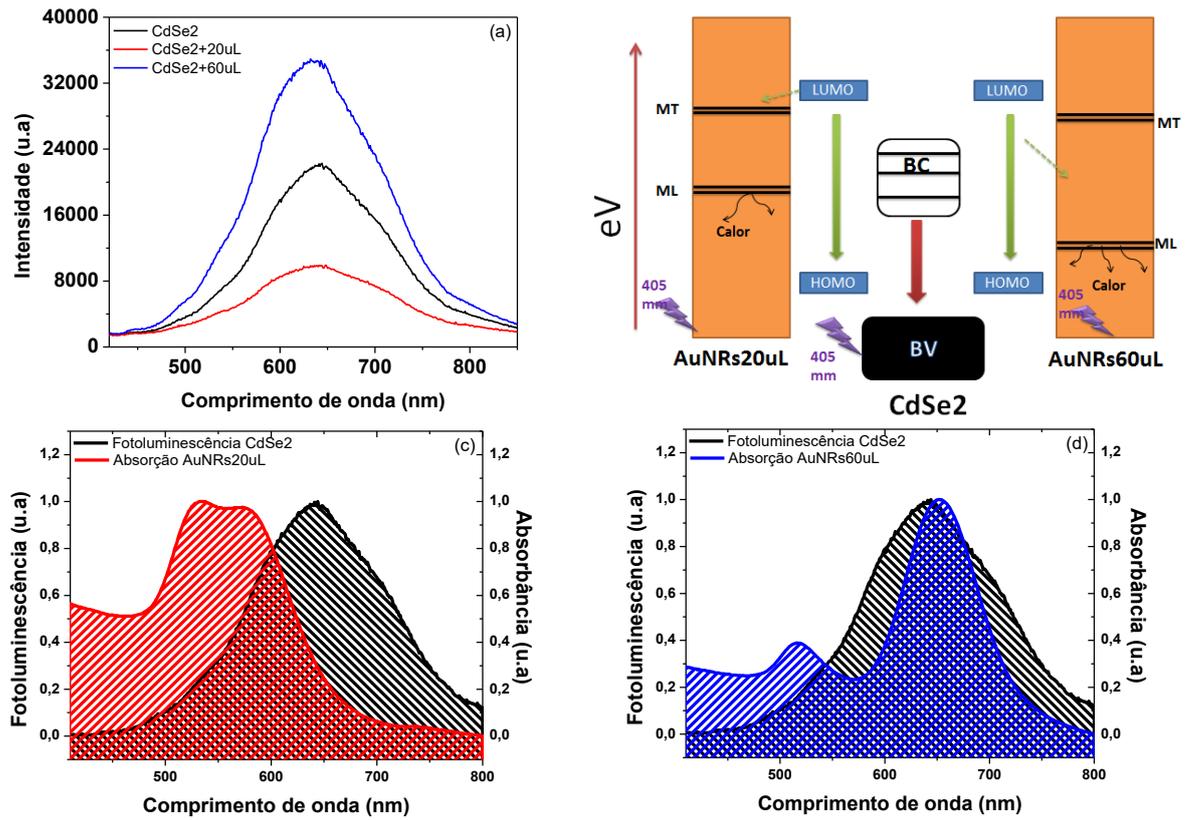


Figura 4.7 – (a) Espectro de fotoluminescência das amostras de CdSe2 e das amostras misturadas com CdSe2+AuNRs20  $\mu$ L e CdSe2+AuNRs60  $\mu$ L (b) esquematização do processo de transferência de energia entre PQ's, MPA e AuNRs (c) e (d) Sobreposição dos espectro de fotoluminescência do PQ de CdSe2 e absorção das amostras de AuNRs20  $\mu$ L e AuNRs60  $\mu$ L respectivamente.

# CAPÍTULO 5

## 5 PROPRIEDADES TÉRMICAS

A seguir serão discutidos os resultados obtidos através da técnica de lente térmica

### 5.1 RESULTADOS DA TECNICA DE LENTE TÉRMICA

Para as medidas de LT nas amostras com AuNRs e misturadas com PQ's CdSe, foi utilizado um laser de  $Ar^+$  em 514 nm como fonte de excitação e um laser em 633 nm como laser de prova. A Figura 5.1 mostra duas curvas transientes de LT normalizadas pela intensidade inicial em duas potências distintas (9 mW e 24 mW) para a amostra de PQ's de CdSe2 + AuNRs20  $\mu$ L. Podemos observar que a lente formada é divergente (ou seja,  $dn/dT < 0$ ), conforme discutido na seção 3.3. Também é possível observar que a intensidade do sinal de LT é dependente da potência utilizada, apresentando maior intensidade para 24 mW do que para 9 mW. As curvas sólidas em vermelho correspondem aos ajustes teórico dos sinais transientes utilizando a equação (3.12) com os parâmetros ajustáveis  $\theta$  e  $t_c$ , e tendo como parâmetros fixos  $m = 68,68$  e  $V = 1,752$ . Para a potência de 9 mW, os valores obtidos do ajuste foram  $\theta = (0,0463 \pm 0,0006) rad$  e  $t_c = (0,91 \pm 0,04) ms$ . Com os valores de  $t_c$ ,  $\omega_{oe} = (24,05 \pm 1,44)\mu m$  e utilizando a equação (3.9) obtemos o valor da difusividade térmica ( $D$ ). Vale destacar que para cada potência utilizada foram obtidos vários sinais transientes com o intuito de obter um valor médio para  $D$ . Esse procedimento de obter o sinal de LT em função da potência foi executado para todas as amostras, tendo uma variação de  $D$  em função do tamanho dos PQ's e concentrações de  $AgNO_3$ , assim como, para as misturas desses componentes.

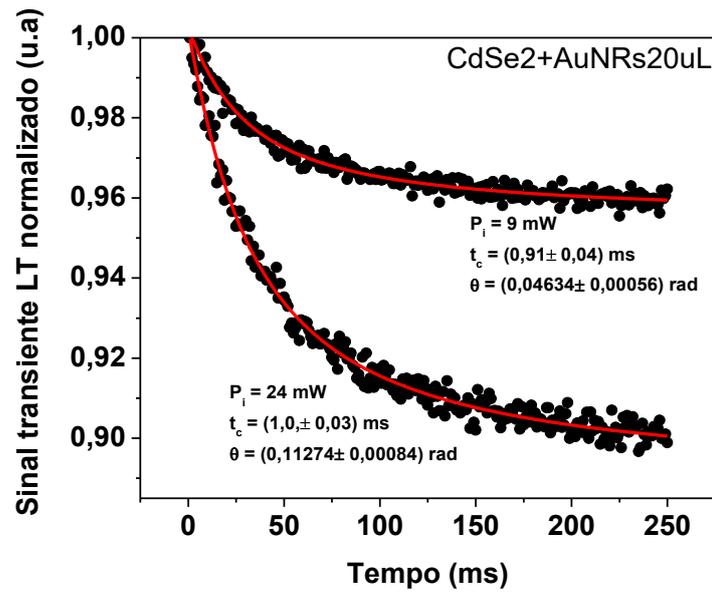
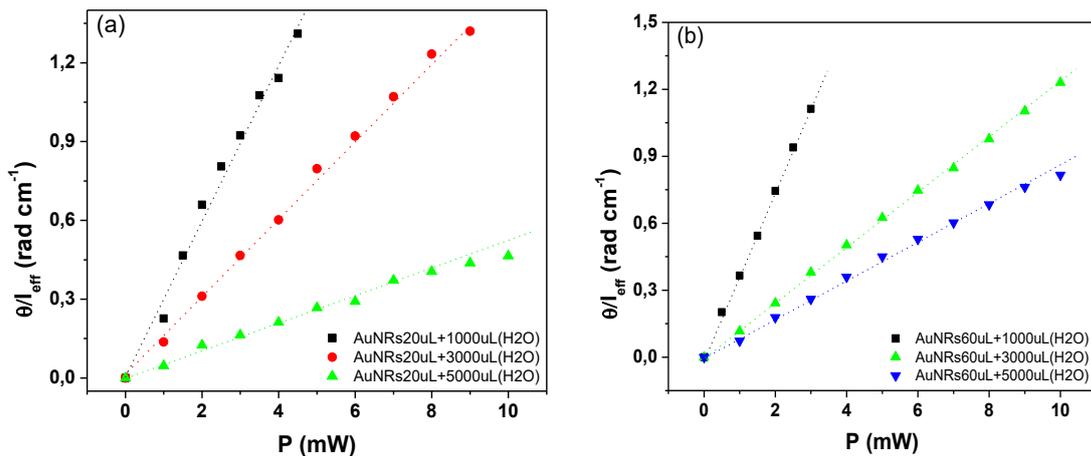


Figura 5.1 - Transiente do sinal de lente térmica do PQ's CdSe<sub>2</sub>+AuNRs20  $\mu$ L. As linhas sólidas são os ajustes teóricos dos dados ajustados a partir da equação (3.12).

### 5.1.1 Amostra de nanobastões de AuNRs

A Figura 5.2 mostra a diferença de fase normalizada pela espessura efetiva ( $\theta/L_{eff}$ ) das amostras em função da potência obtida através das medidas de LT. As amostras utilizadas foram AuNRs com diferentes concentrações de AgNO<sub>3</sub> diluídos em água deionizada. Inicialmente todas as amostras foram diluídas em 1000, 3000 e 5000  $\mu$ L de água deionizada, com exceção da amostra com 100 AgNO<sub>3</sub> diluída em 1000  $\mu$ L, devido à falta de seu material.



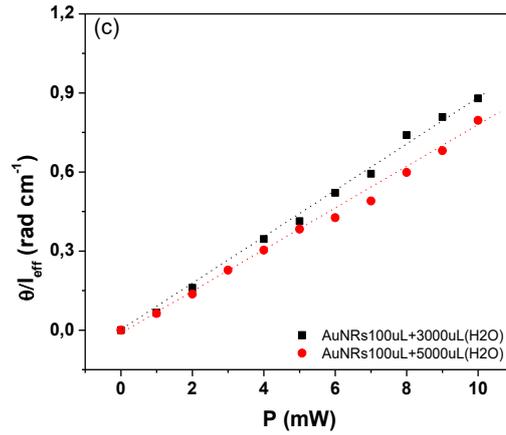
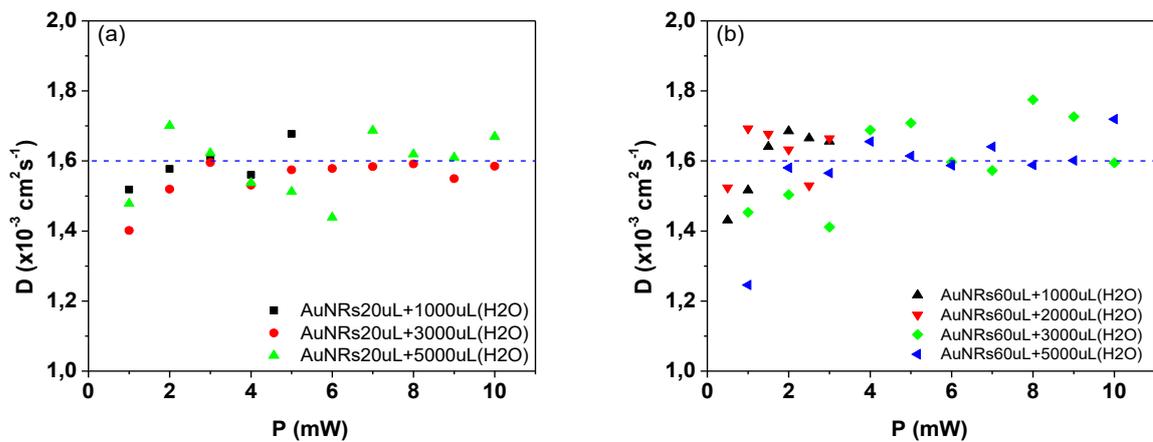


Figura 5.2 – Diferença de fase normalizada pela espessura efetiva ( $\theta/L_{eff}$ ) das amostras em função da potência para as amostras de AuNRs com diferentes volumes ( $\mu\text{L}$ ) de água deionizada, para as seguintes concentrações de  $\text{AgNO}_3$  (a)  $20 \mu\text{L}$ , (b)  $60 \mu\text{L}$ , (c)  $100 \mu\text{L}$ . As linhas pontilhadas são para guiar os olhos.

Através do gráfico da Figura 5.2 podemos notar que, com o aumento da diluição dos nanobastões em água deionizada, os valores de  $\theta/L_{eff}$  diminuem para diferentes valores de potência. Isso indica que quanto menos diluídas forem as amostras com nanobastões de Au maior será o efeito de LT, ou seja, ocorre uma maior conversão de energia absorvida em calor nas amostras. Também é possível observar que os valores de  $\theta$  aumentam linearmente em função da potência, estando de acordo com o modelo teórico utilizado [32]. Além dos valores  $\theta/L_{eff}$ , foi possível calcular a difusividade térmica  $D$  utilizando a equação (3.9) e os valores obtidos podem ser vistos na Figura 5.3(a) e (b) para as amostras com  $20 \mu\text{L}$  e  $60 \mu\text{L}$ . As Figuras 5.3 (c) e (d) apresentam o valor médio de  $D$  em função do volume de água utilizado na diluição dos materiais.



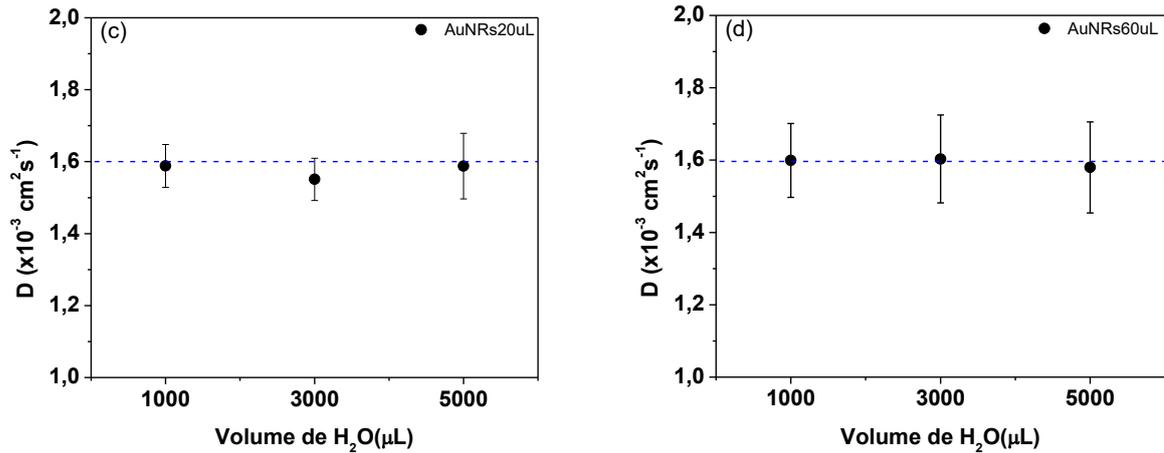


Figura 5.3 – Difusividade térmica em função da potência para as amostras de seguintes concentrações de  $\text{AgNO}_3$ , (a) 20  $\mu\text{L}$ , (b) 60  $\mu\text{L}$ . Valores médio da difusividade térmica em função do volume de água ( $\mu\text{L}$ ) utilizado na dopagem com o AuNRs para (c) 20  $\mu\text{L}$ , (d) 60  $\mu\text{L}$ .

Na Figura 5.3 (a) e (b) podemos observar que em média o valor de  $D$  não varia com a potência do laser com emissão em 514 nm (região do modo de Ressonância plasmônica transversal), veja as Figura 4.7 (c) e (d). Além disso, os resultados obtidos se aproximam do valor de  $(1,59 \pm 0,03) \times 10^{-3} \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  similar ao encontrado na literatura para esse tipo de material [58]. No trabalho da Ref. [58] os autores apresentam o resultado em função do  $AR$  (razão da largura/ diâmetro) e comparando os resultados com o nosso descrito na Figura 5.3 (a) e (b), sugere-se que o *aspect ratio* de nossas amostras de nanobastões está próximo de 8.

### 5.1.2 Amostra de PQ's de CdSe

A Figura 5.4 mostra o comportamento de  $\theta/L_{eff}$  em função da potência das amostras de PQ's de CdSe. Algumas amostras apresentaram uma sensibilidade maior com a variação da potência, de modo que não foi possível coletar a mesma quantidade de pontos para as duas amostras. Como pode ser visto na Figura 5.4 o tamanho do PQ's de CdSe 2 apresentou uma tendência linear dos dados com maior coeficiente angular, ou seja, um maior efeito de LT. Isso indica que a conversão de calor na amostra CdSe 2 foi maior que na CdSe 1.

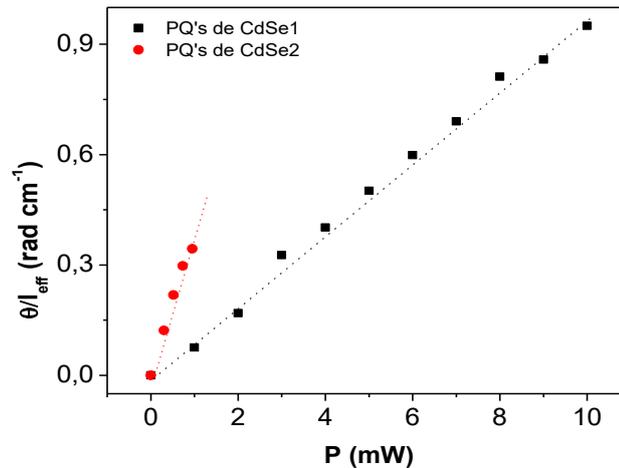


Figura 5.4 - Diferença de fase normalizada pela espessura efetiva ( $\theta/L_{eff}$ ) das amostras de PQ's de CdSe. As linhas pontilhadas são para guiar os olhos.

De posse dos resultados referente a técnica de LT foi calculado o valor médio da difusividade térmica dos PQ's de CdSe. Na Figura 5.5 são apresentados os valores da difusividade em função do tamanho do ponto quântico. O valor médio foi obtido de forma similar ao realizado na seção 5.1.1.

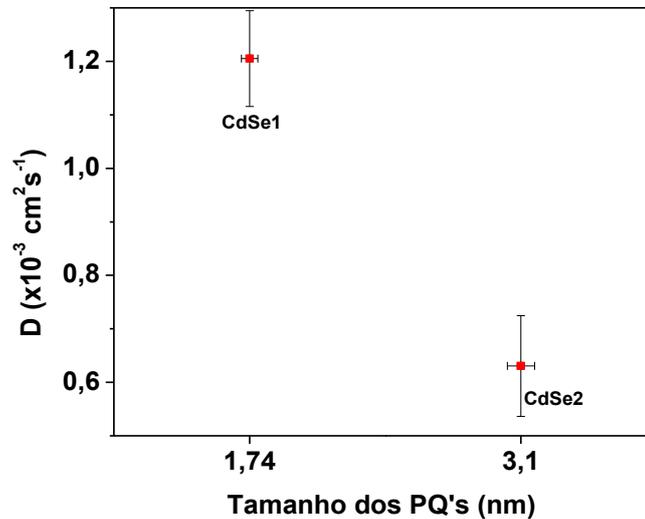


Figura 5.5 – Valore médio da difusividade térmica em função do tamanho do PQ's.

Os resultados apresentados no gráfico da Figura 5.5 estão condizentes com outros resultados encontrados na literatura [4,59]. Pode-se observar que o aumento do tamanho do PQ de CdSe resultou na diminuição da difusividade térmica. Isso está associado à velocidade de convecção que é definido pela expressão  $V = \sqrt{\frac{18K_bT}{\pi\rho d^3}}$  [4] [60], onde  $K_bT$  é a energia térmica,  $\rho$  a densidade do meio e  $d$  é o diâmetro da partícula. No caso de uma energia térmica

com pouca variação, temos que a principal influência no valor da velocidade está na alteração do diâmetro das nanopartículas. Sendo assim, quanto menor for a partícula mais rápido será o calor transportado, de modo que aumente o valor da difusividade térmica [4,61].

### 5.1.2.1 Amostra de PQ's de CdSe misturadas com AuNRs

A Figura 5.6 apresenta os resultados de  $\theta/L_{eff}$  em função da potência para as amostras com PQ's de CdSe com AuNRs e notamos um comportamento linear no regime de potência utilizado. A Figura 5.6 mostra que com a diminuição do tamanho do ponto quântico fixando a quantidade de AuNRs em  $20 \mu L$  os valores de  $\theta/L_{eff}$  aumentaram. A partir disso, podemos concluir que a taxa de conversão de calor foi maior na amostra com o PQ's de CdSe 1 do que na de CdSe 2. No caso das amostras com AuNRs em  $60 \mu L$ , a amostra misturada com os PQ's de CdSe 2 teve uma maior taxa de conversão de calor em relação à amostra de CdSe1.

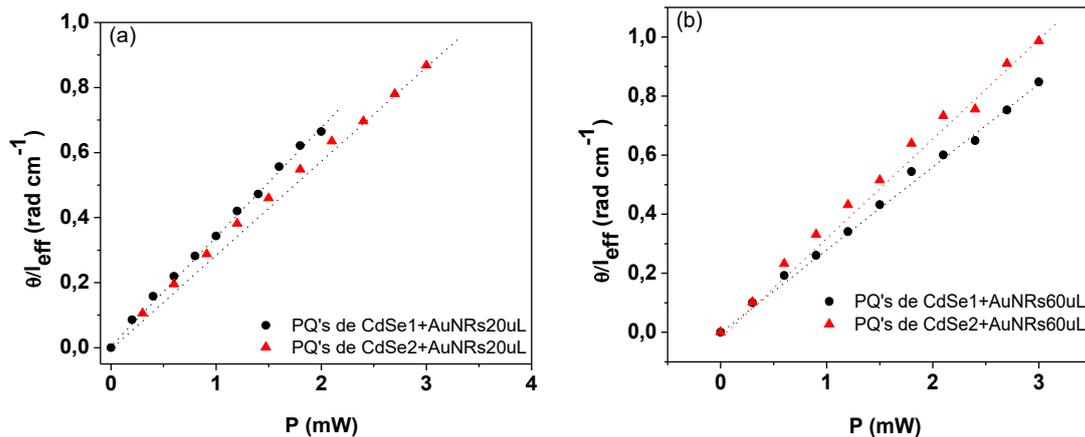


Figura 5.6 - Diferença de fase ( $\theta$ ) normalizada pela espessura efetiva das amostras ( $L_{eff}$ ) das amostras de PQ's de CdSe misturadas com AuNRs (a)  $20 \mu L$ , (b)  $60 \mu L$ . As linhas pontilhadas são para guiar os olhos.

A Figura 5.7 apresenta o valor da  $D$  dos PQ's de CdSe1 e CdSe2 com dois tamanhos distintos de Nanobastões de ouro. Para efeito de comparação foi inserido nesse gráfico os valores da difusividade térmica da água e do ouro na forma *bulk*. Como pode ser visto o aumento do diâmetro dos PQ's, quando diluído em água reduz o valor da difusividade térmica como discutido anteriormente. No entanto conforme aumenta o  $AR$  dos AuNRs, o valor de  $D$  aumenta tendendo a um valor próximo de  $1,6 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ . Assim, os resultados sugerem que o limite da difusividade das amostras com PQ's e misturadas AuNRs é o valor obtido quando os AuNRs estão diluídos somente em água, como mostra a Figura 5.3.

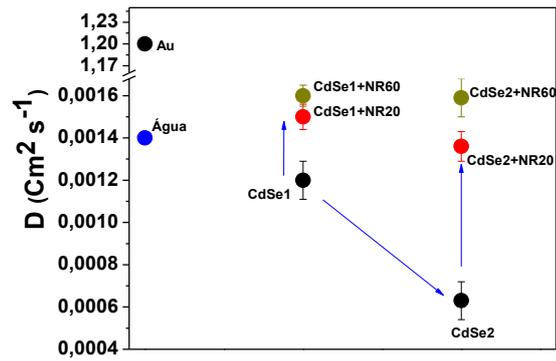


Figura 5.7 - Valores médios da difusividade térmica das amostras de PQ's de CdSe misturadas com os seguintes nanobastões AuNRs20  $\mu\text{L}$ , AuNRs60  $\mu\text{L}$ .

Na Figura 5.7 é possível observar que quando foi utilizada amostra de 60  $\mu\text{L}$ , a difusividade foi maior do que as de 20  $\mu\text{L}$ . Isso se dá pelo fato de que o  $AR$  da amostra de 60  $\mu\text{L}$  apresenta maiores valores, conforme foi discutido na seção 4.2.1, e que nesta amostra tanto o laser de 514 nm quanto o laser de prova em 633 nm excitam os MT e os ML, respectivamente. Isso causa uma maior absorção óptica do material e conseqüentemente uma facilidade na difusão do calor no material. No caso das amostras de AuNRs20  $\mu\text{L}$  apenas o modo transversal é excitado com o laser de 514 nm. Adicionalmente, conforme é observado na Figura 4.6 (a) e 4.7 (a), o aumento da intensidade de PL é maior no caso de nanoflúidos contendo AuNRs60  $\mu\text{L}$ . Neste caso, o acoplamento exciton-plasmon é mais eficiente e tal acoplamento em nanoestruturas semicondutoras e metálicas levam ao surgimento de níveis não radiativos. Além disso, esse acoplamento também pode aumentar a taxa de recombinação não radiativa [62] e assim, aumentar a taxa de transferência de calor entre os nanomateriais e a estrutura.

# CAPÍTULO 6

## 6 CONCLUSÃO E PERSPECTIVAS FUTURAS

Neste trabalho buscou estudar as propriedades termo-ópticas das amostras de nanoflúidos de PQ's de CdSe misturadas com AuNRs. Neste trabalho estudamos duas amostras com diferentes diâmetros de PQ's (CdSe1(1,9 nm) e CdSe2 (3,10 nm)) e duas amostras de AuNRs com diferentes *aspect ratio's* identificadas como (20  $\mu\text{L}$  e 60  $\mu\text{L}$ ). Os resultados das propriedades óticas foram obtidos utilizando as técnicas de absorção óptica e fotoluminescência, enquanto as propriedades térmicas por meio da técnica espectroscópica de lente térmica.

As medidas de absorbância indicam que com o aumento do diâmetro do PQ as amostras apresentaram deslocamento na banda de absorção para maiores comprimentos de onda. O mesmo comportamento foi observado na banda de absorção do ML nos AuNRs, conforme aumentou a AR. No entanto quando foram misturados os PQ's com os AuNRs ocorreram pequenas alterações na posição dos picos de absorção dos AuNRs.

Com os resultados de Fotoluminescência foi observado que as amostras de CdSe1+AuNRs20  $\mu\text{L}$  reduziram a intensidade de PL em relação à amostra de CdSe1, indicando que ocorre um processo de transferência de energia entre os PQ's e os AuNRs. Os resultados sugerem que os nanobastões absorvem uma fração da energia emitida pelos PQ's transformando em calor. Isso acarretou na redução da intensidade da PL da mistura. No entanto para a amostra de CdSe1+AuNRs60  $\mu\text{L}$  um aumento na intensidade da PL em relação à amostra de CdSe1 é observado, indicando que a energia absorvida pelo nanobastão é transferida para o ligante MPA aumentando a intensidade da PL. O mesmo comportamento foi observado na amostra em que o ponto quântico utilizado é o CdSe2.

Utilizando a técnica de lente térmica foi possível observar o comportamento da difusividade térmica dos nanobastões diluídos em diferentes quantidades de água. Os resultados mostram que os valores de D permaneceram próximos a  $1,59 \pm 0,03$  ( $\times 10^{-3} \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ ). O valor da difusividade dos pontos quânticos diminuiu com o aumento do diâmetro, e os valores encontrados são menores que o valor da difusividade da água. Quando

os nanoflúidos de CdSe foram misturadas com AuNRs a amostra CdSe1+AuNRs60  $\mu\text{L}$  apresenta valor de difusividade maior do que o da amostra AuNRs20  $\mu\text{L}$ . O mesmo comportamento ocorreu com as amostras que continha PQ's de CdSe2 misturadas com AuNRs com a mesma diluição.

Como perspectiva futura pretende-se realizar

- Realizar medidas de lente térmica em amostras de PQ CdSe, mantendo o tamanho do PQ e variando a diluição da concentração de água, com o intuito de analisar sua difusividade térmica e as propriedades de fotoluminescência.
- Analisar as propriedades termo-ópticas em função da temperatura das amostras utilizadas nesse trabalho.
- Analisar as propriedades termo-ópticas dos materiais utilizados neste trabalho em uma nova matriz (filmes).

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] SOARES, F. B. **Síntese e caracterização de nanofios de prata para aplicações em eletrodos transparentes e flexíveis** 2017. 95p. Dissertação de mestrado - Departamento de Física UEL, Londrina-PR.
- [2] ROQUES-CARMES, T. *et al.* Aqueous dispersions of core/shell CdSe/CdS quantum dots as nanofluids for electrowetting. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 377, p. 269-277, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2011.01.018>
- [3] DROZDOV, K. *et al.* Photoconductivity of structures based on the SnO<sub>2</sub> porous matrix coupled with core-shell CdSe/CdS quantum dots. **Applied Physics Letters**, v. 103, p. 133115, 2013. <https://doi.org/10.1063/1.4823549>
- [4] AUGUSTINE, A. K. *et al.* Size dependent variation of thermal diffusivity of CdSe nanoparticles based nanofluid using laser induced mode-matched thermal lens technique. **Journal of Optics**, v. 44, p. 85-91, 2015. <https://doi.org/10.1007/s12596-014-0213-x>
- [5] PARVEEN, R. **Síntese de nanopartículas de ouro com forma e tamanho controlados utilizando glicerol como um agente de redução e estabilização ecológico e de baixo custo**. 2017. 137. Tese de Doutorado - Instituto de Química, USP, São Carlos
- [6] BAGALKOT, V. *et al.* Quantum dot- aptamer conjugates for synchronous cancer imaging, therapy, and sensing of drug delivery based on bi-fluorescence resonance energy transfer. **Nano letters**, v. 7, p. 3065-3070, 2007. <https://doi.org/10.1021/nl071546n>
- [7] RILEY, R. S., DAY, E. S. Gold nanoparticle-mediated photothermal therapy: applications and opportunities for multimodal cancer treatment. **Wiley Interdisciplinary Reviews: Nanomedicine and Nanobiotechnology**, v. 9, p. e1449, 2017. <https://doi.org/10.1002/wnan.1449>
- [8] FANG, S. *et al.* Gold nanorods-based theranostics for simultaneous fluorescence/two-photon luminescence imaging and synergistic phototherapies. **Journal of Nanomaterials**, v. 2016, p. 1, 2016. <https://doi.org/10.1155/2016/1082746>
- [9] LI, X. *et al.* Fluorescence quenching of quantum dots by gold nanorods and its application to DNA detection. **Applied Physics Letters**, v. 94, p. 063111, 2009. <https://doi.org/10.1063/1.3080662>
- [10] JIMÉNEZ PÉREZ, J. L. *et al.* Enhanced of the R6G thermal diffusivity on aggregated small gold particles. **Brazilian journal of physics**, v. 36, p. 1025-1028, 2006. <https://doi.org/10.1590/S0103-97332006000600060>
- [11] KLIMOV, V. I. **Nanocrystal quantum dots**. CRC Press, 2010.
- [12] KAIRDOLF, B. A. *et al.* Semiconductor quantum dots for bioimaging and biodiagnostic applications. **Annual review of analytical chemistry**, v. 6, p. 143-162, 2013. <https://doi.org/10.1146/annurev-anchem-060908-155136>
- [13] MARTINS, V. M. **CHARACTERIZAÇÃO ÓPTICA DE VIDROS FOSFATO DOPADOS COM ÍONS EMISSORES TERRAS-RARAS DE Nd<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup> E Pr<sup>3+</sup> E DE**

**PONTOS QUÂNTICOS COLOIDAIS CdSe/ZnS.** 2013. 280p. ( tese de doutorado) - Instituto de Física UFU, Uberlândia -MG.

[14] MOREIRA, W. L. Síntese e estabilização de pontos quânticos coloidais de semicondutores II-VI e IV-VI. 2005.

[15] REZENDE, S. M. **Materiais e dispositivos eletrônicos.** Editora Livraria da Física, 2004.

[16] ANGELL, J. J. Synthesis and Characterization of CdSe-ZnS Core-Shell Quantum Dots for Increased Quantum Yield. 2011.

[17] CARMO, A. P. D. **Influência de nanopartículas metálicas e semicondutoras em vidros dopados com terra-raras para aplicações fotônicas.** 2011. 137. Tese de Doutorado - Departamento de Física, UFJF, Juiz de Fora -MG.

[18] REDÍGOLO, M. L. Caracterização óptica de pontos quânticos de CdTe em matriz vítrea. 2002.

[19] LIMA, S. R. D. **Medidas de parâmetros termo-ópticos e eficiência quântica da fluorescência de origem térmica em líquidos por interferometria e difração cônica.** 2018. 111p. Dissertação de mestrado - Instituto de Física UFU, Uberlândia-MG.

[20] REISS, P. *et al.* Core/shell semiconductor nanocrystals. **small**, v. 5, p. 154-168, 2009. <https://doi.org/10.1002/sml.200800841>

[21] EL-BROLOSSY, T. *et al.* Shape and size dependence of the surface plasmon resonance of gold nanoparticles studied by Photoacoustic technique. **The European Physical Journal Special Topics**, v. 153, p. 361-364, 2008. <https://doi.org/10.1140/epjst/e2008-00462-0>

[22] EUSTIS, S., EL-SAYED, M. A. Why gold nanoparticles are more precious than pretty gold: noble metal surface plasmon resonance and its enhancement of the radiative and nonradiative properties of nanocrystals of different shapes. **Chemical society reviews**, v. 35, p. 209-217, 2006. <https://doi.org/10.1039/B514191E>

[23] KUMAR, C. S. **UV-VIS and photoluminescence spectroscopy for nanomaterials characterization.** Springer, 2013. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-27594-4>

[24] XIA, Y. *et al.* Shape-controlled synthesis of metal nanocrystals: simple chemistry meets complex physics? **Angewandte Chemie International Edition**, v. 48, p. 60-103, 2009. <https://doi.org/10.1002/anie.200802248>

[25] BOHREN, C. F., HUFFMAN, D. R. **Absorption and scattering of light by small particles.** John Wiley & Sons, 2008.

[26] LINK, S., EL-SAYED, M. A. Size and temperature dependence of the plasmon absorption of colloidal gold nanoparticles. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 103, p. 4212-4217, 1999. <https://doi.org/10.1021/jp984796o>

[27] CHEN, C. *et al.* Study on the synthesis of silver nanowires with adjustable diameters through the polyol process. **Nanotechnology**, v. 17, p. 3933, 2006. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/17/15/054>

- [28] SOLÉ, J. *et al.* **An introduction to the optical spectroscopy of inorganic solids.** John Wiley & Sons, 2005. <https://doi.org/10.1002/0470016043>
- [29] Beer-Lambert, Law Braunschweig, Alemanha. disponível [http://www.pci.tu-bs.de/aggericke/PC4/Kap\\_I/beerslaw.htm](http://www.pci.tu-bs.de/aggericke/PC4/Kap_I/beerslaw.htm), Acesso em: 18/01/2019.
- [30] SOUZA, J. M. D. **A utilização da técnica de Z-Scan para o estudo do vidro fosfato PANK dopado com íons Nd<sup>3+</sup> e nanocristais de CdS.** 2017. 121P. Dissertação de mestrado - Instituto de Física, UFU, Uberlândia-MG.
- [31] REIS, A. F. D. **Evidências da transferência de energia fluorescente ressonante no sistema ponto quântico - corante através das medidas de microluminescência de varredura espacial.** 2014. 99p - Instituto de Física UFU, Uberlândia-MG.
- [32] MARTINS, V. M. **Desenvolvimento e caracterização fototermica de novos materiais vítreos dopados com íons emissores terra-raras.** 2009. 150p. Dissertação de mestrado - Instituto de Física, UFU, Uberlândia-MG.
- [33] HAISCH, C., NIESSNER, R. Light and sound-photoacoustic spectroscopy. **Spectroscopy Europe**, v. 14, p. 10-15, 2002.
- [34] ROHLING, J. Preparação e caracterização do vidro aluminossilicato de cálcio dopado com terras raras para emissão laser no infravermelho próximo e médio. **Departamento de Física**, 2004.
- [35] BIALKOWSKI, S. **Photothermal spectroscopy methods for chemical analysis.** John Wiley & Sons, 1996. <https://doi.org/10.1063/1.2807813>
- [36] MARTINELLI, M. **Medida de efeitos óticos não-lineares por reflexão de luz polarizada.** 1998. - Universidade de São Paulo
- [37] FILHO, J. C. D. S. **Estudo dos parâmetros termo-óticos do vidro fosfato PANK: Nd<sup>3+</sup> em função da temperatura** 2017. 98p. (Dissertação de mestrado) - Instituto de Física UFU, Uberlândia-MG.
- [38] GORDON, J. *et al.* Long-transient effects in lasers with inserted liquid samples. **Journal of Applied Physics**, v. 36, p. 3-8, 1965. <https://doi.org/10.1063/1.1713919>
- [39] LEITE, R. *et al.* Low absorption measurements by means of the thermal lens effect using an He-Ne laser. **Applied Physics Letters**, v. 5, p. 141-143, 1964. <https://doi.org/10.1063/1.1754089>
- [40] SHEN, J. *et al.* A model for cw laser induced mode-mismatched dual-beam thermal lens spectrometry. **Chemical physics**, v. 165, p. 385-396, 1992. [https://doi.org/10.1016/0301-0104\(92\)87053-C](https://doi.org/10.1016/0301-0104(92)87053-C)
- [41] SHELDON, S. *et al.* Laser-induced thermal lens effect: a new theoretical model. **Applied optics**, v. 21, p. 1663-1669, 1982. <https://doi.org/10.1364/AO.21.001663>
- [42] SHEN, J. *et al.* A model for cw laser induced mode-mismatched dual-beam thermal lens spectrometry based on probe beam profile image detection. **Journal of applied physics**, v. 78, p. 700-708, 1995. <https://doi.org/10.1063/1.360329>

- [43] GUPTA, P. K. Non-crystalline solids: glasses and amorphous solids. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 195, p. 158-164, 1996. [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(95\)00502-1](https://doi.org/10.1016/0022-3093(95)00502-1)
- [44] LOURENÇO, S. A. *et al.* Optical Properties of Semiconductor Nanocrystals into the Glass and Colloidal Environments for New Technological Applications. In: (Ed.). **Recent Advances in Complex Functional Materials**: Springer, 2017. p.155-175. [https://doi.org/10.1007/978-3-319-53898-3\\_6](https://doi.org/10.1007/978-3-319-53898-3_6)
- [45] LONGO, E., LA PORTA, F. D. A. Recent Advances in Complex Functional Materials. **Recent Advances in Complex Functional Materials, ISBN 978-3-319-53897-6. Springer International Publishing AG, 2017, 2017.**
- [46] HU, B. *et al.* Core-shell-shell nanorods for controlled release of silver that can serve as a nanoheater for photothermal treatment on bacteria. **Acta biomaterialia**, v. 11, p. 511-519, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2014.09.005>
- [47] MURPHY, C. J. *et al.* Gold nanorod crystal growth: from seed-mediated synthesis to nanoscale sculpting. **Current Opinion in Colloid & Interface Science**, v. 16, p. 128-134, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.cocis.2011.01.001>
- [48] MUSKENS, O. L. *et al.* Quantitative absorption spectroscopy of a single gold nanorod. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 112, p. 8917-8921, 2008. <https://doi.org/10.1021/jp8012865>
- [49] FREITAS NETO, E. S. D. Estudo de pontos quânticos semicondutores e semimagnéticos. 2013.
- [50] DE SOUZA VIOL, L. C. *et al.* Precipitação seletiva de tamanhos em nanopartículas semicondutoras coloidais de CdTe e CdSe: um estudo por espectroscopia UV-VIS. **Quim. Nova**, v. 34, p. 595-600, 2011. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422011000400008>
- [51] YU, W. W. *et al.* Experimental determination of the extinction coefficient of CdTe, CdSe, and CdS nanocrystals. **Chemistry of Materials**, v. 15, p. 2854-2860, 2003. <https://doi.org/10.1021/cm034081k>
- [52] NORDELL, K. J. *et al.* A safer, easier, faster synthesis for CdSe quantum dot nanocrystals. **Journal of chemical education**, v. 82, p. 1697, 2005. <https://doi.org/10.1021/ed082p1697>
- [53] ALMEIDA SILVA, A. C. *et al.* Controlling the cytotoxicity of CdSe magic-sized quantum dots as a function of surface defect density. **Nano letters**, v. 14, p. 5452-5457, 2014. <https://doi.org/10.1021/nl5028028>
- [54] KUNDU, S., PATRA, A. Nanoscale strategies for light harvesting. **Chemical reviews**, v. 117, p. 712-757, 2016. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00036>
- [55] BOLES, M. A. *et al.* The surface science of nanocrystals. **Nature materials**, v. 15, p. 141, 2016. <https://doi.org/10.1038/nmat4526>
- [56] BAKER, D. R., KAMAT, P. V. Tuning the emission of CdSe quantum dots by controlled trap enhancement. **Langmuir**, v. 26, p. 11272-11276, 2010. <https://doi.org/10.1021/la100580g>

- [57] ACHERMANN, M. Exciton– plasmon interactions in metal– semiconductor nanostructures. **The Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 1, p. 2837-2843, 2010. <https://doi.org/10.1021/jz101102e>
- [58] HARI, M. *et al.* Thermal diffusivity of nanofluids composed of rod-shaped silver nanoparticles. **International Journal of Thermal Sciences**, v. 64, p. 188-194, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.ijthermalsci.2012.08.011>
- [59] ALENCAR, L. D. D. S. Propriedades ópticas de materiais híbridos de sílica dopados com nanocristais de CdSe/ZnS. 2014.
- [60] PHILIP, J. *et al.* Nanofluid with tunable thermal properties. **Applied physics letters**, v. 92, p. 043108, 2008. <https://doi.org/10.1063/1.2838304>
- [61] JOSEPH, S. A. *et al.* Thermal diffusivity of rhodamine 6G incorporated in silver nanofluid measured using mode-matched thermal lens technique. **Optics Communications**, v. 283, p. 313-317, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.optcom.2009.10.016>
- [62] WANG, H., ZOU, S. A generalized electrodynamics model for surface enhanced Raman scattering and enhanced/quenched fluorescence calculations. **RSC Advances**, v. 3, p. 21489-21493, 2013. <https://doi.org/10.1039/c3ra43603a>