



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA

INSTITUTO DE FÍSICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

Jorge Elias Mabjaia

**SÍNTESE E CARATERIZAÇÃO TERMO-ÓPTICA DE FILMES FINOS DE Au/CdSe
PARA APLICAÇÃO EM CÉLULAS FOTOVOLTAICAS**

Uberlândia – MG

Fevereiro/2025

JORGE ELIAS MABJAIA

**SÍNTESE E CARATERIZAÇÃO TERMO-ÓPTICA DE FILMES FINOS DE Au/CdSe
PARA APLICAÇÃO EM CÉLULAS FOTOVOLTAICAS**

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

Área de Concentração: Física da Matéria
Condensada

Orientador: Prof. Dr. Acácio Aparecido de
Castro Andrade

Uberlândia – MG

Fevereiro/2025

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Sistema de Bibliotecas da UFU, MG, Brasil.

M112s Mابjaia, Jorge Elias, 1990-
2025 Síntese e caracterização termo-óptica de filmes finos de Au/CdSe para
aplicação em células fotovoltaicas [recurso eletrônico] / Jorge Elias
Mابjaia. - 2025.

Orientador: Acácio Aparecido de Castro Andrade.
Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Uberlândia,
Programa de Pós-graduação em Física.
Modo de acesso: Internet.
Disponível em: <http://doi.org/10.14393/ufu.di.2025.5082>
Inclui bibliografia.
Inclui ilustrações.

1. Física. I. Andrade, Acácio Aparecido de Castro, 1970-, (Orient.).
II. Universidade Federal de Uberlândia. Programa de Pós-graduação em
Física. III. Título.

CDU: 53

André Carlos Francisco
Bibliotecário-Documentalista - CRB-6/3408



ATA DE DEFESA - PÓS-GRADUAÇÃO

Programa de Pós-Graduação em:	Física				
Defesa de:	Dissertação de Mestrado				
Data:	28 de fevereiro de 2025	Hora de início:	14:00	Hora de encerramento:	15:40
Matrícula do Discente:	12312FIS001				
Nome do Discente:	Jorge Elias Mabjaia				
Título do Trabalho:	Síntese e caracterização Termo-Óptica de filmes finos de <i>Au/CdSe</i> para aplicação em células fotovoltaicas				
Área de concentração:	Física				
Linha de pesquisa:	Sistemas Nanoestruturados				
Projeto de Pesquisa de vinculação:	N.A				

Reuniu-se, por meio de videoconferência, a Banca Examinadora, designada pelo Colegiado do Programa de Pós-graduação em Física, assim composta: Professores Doutores: Djalmir Nestor Messias- INFIS/UFU, Ricardo Souza da Silva - UFTM e Acácio Aparecido de Castro Andrade - INFIS/UFU, orientador do discente.

Iniciando os trabalhos o presidente da mesa, Prof. Acácio Aparecido de Castro Andrade, apresentou a Comissão Examinadora e o candidato, agradeceu a presença do público, e concedeu ao discente a palavra para a exposição do seu trabalho. A duração da apresentação do discente e o tempo de arguição e resposta foram conforme as normas do Programa.

A seguir o senhor(a) presidente concedeu a palavra, pela ordem sucessivamente, aos(às) examinadores(as), que passaram a arguir o(a) candidato(a). Ultimada a arguição, que se desenvolveu dentro dos termos regimentais, a Banca, em sessão secreta, atribuiu o resultado final, considerando o(a) candidato(a):

Aprovado.

Esta defesa faz parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre.

O competente diploma será expedido após cumprimento dos demais requisitos, conforme as normas do Programa, a legislação pertinente e a regulamentação interna da UFU.

Nada mais havendo a tratar foram encerrados os trabalhos. Foi lavrada a presente

ata que após lida e achada conforme foi assinada pela Banca Examinadora.



Documento assinado eletronicamente por **Acacio Aparecido de Castro Andrade, Coordenador(a)**, em 28/02/2025, às 15:42, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Djalmir Nestor Messias, Professor(a) do Magistério Superior**, em 28/02/2025, às 16:06, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Ricardo Souza da Silva, Usuário Externo**, em 28/02/2025, às 16:10, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://www.sei.ufu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **6141804** e o código CRC **539357FA**.

Referência: Processo nº 23117.013425/2025-33

SEI nº 6141804

"Uma coisa eu aprendi: que toda a nossa ciência, comparada com a realidade, é primitiva e infantil - e ainda assim é a coisa mais preciosa que temos."

Albert Einstein

RESUMO

Os materiais na escala nanométrica apresentam propriedades físicas/químicas distintas dos materiais bulk. O conhecimento de suas propriedades possibilita o melhoramento de técnicas e aplicações na área de nanotecnologia. Neste trabalho foram sintetizadas amostras de filmes finos de pontos quânticos de CdSe funcionalizados com MPA (ácido 3-mercaptopropiônico) e nanopartículas de Au em uma matriz de PVA (Álcool polivinílico - $[-CH_2CHOH-]_N$) pelo método drop Casting, e suas propriedades termo-ópticas foram caracterizadas. As propriedades termo-ópticas foram medidas e analisadas pelas técnicas de absorvância óptica, fotoluminescência e lente térmica. A análise estrutural foi realizada com base nas imagens de MET e EDS. O crescimento dos pontos quânticos e sua deposição em filme foi confirmado pelos espectros de absorção e fotoluminescência. A adição das AuNPs aos PQs de CdSe amplia o espectro de absorvância para toda a região visível, reduz a intensidade da PL pela ocorrência do processo de transferência de energia do CdSe (doador) para os AuNPs (aceitador), indicando o potencial de aplicação dos filmes de AuNPs/CdSe-PQs em dispositivos fotovoltaicos.

Palavras Chave: Pontos quânticos de CdSe, nanopartículas de Au, filmes finos, matriz de PVA, transferência de energia, espectroscopia.

ABSTRACT

Materials on the nanometric scale have different physical/chemical properties than bulk materials, composed of the same elements. Knowledge of its properties makes it possible to improve techniques and applications in the area of nanotechnology. In this work, samples of thin films of CdSe quantum dots functionalized with MPA (3-mercaptopropionic acid) and Au nanoparticles in a PVA matrix (polyvinyl alcohol - [-CH₂CHOH-]N) were synthesized by the drop casting method and its characterized thermo-optical properties. Thermo-optical properties were measured and analyzed using optical absorbance, photoluminescence and thermal lensing techniques. Structural analysis was performed based on TEM and EDS images. The growth of quantum dots and their deposition on film was confirmed by absorption and photoluminescence spectra. The addition of AuNPs to CdSe PQs broadens the absorbance spectrum to the entire visible region, reduces the PL intensity due to the occurrence of the energy transfer process from CdSe (donor) to AuNPs (acceptor), indicating the potential application of AuNPs/CdSe-PQs films in photovoltaic devices.

KeyWords: CdSe quantum dots, Au nanoparticles, thin films, PVA matrix, energy transfer, spectroscopy.

AGRADECIMENTOS

Agradeço à Deus e as pessoas que ele colocou no meu caminho durante o trajeto do de Mestrado, as quais foram fundamentais nesta jornada.

A minha família, que sempre me incentivou e me apoiou nas minhas escolhas.

Ao meu orientador Prof. Acácio A. Andrade pela confiança, pela paciência, liberdade oferecida dentro do laboratório e ensinamentos desde o início.

Ao Prof. Sidney Alves Lourenço por sintetizar as amostras, auxílio na discussão dos resultados, e pelos ensinamentos.

A Prof. Viviane Pilla por ensinar a sintetizar as amostras utilizadas neste trabalho.

Aos meus colegas do laboratório GPOTM, do Instituto de Física e da vida: Luiz, em especial o Nilmar e o Vítor e todos que contribuíram de alguma forma.

A todos os professores que participaram do meu desenvolvimento acadêmico.

Aos técnicos da UFU, em especial ao Guilherme do laboratório multiusuário do INFIS, que sempre estiveram à disposição.

A Capes pela bolsa concedida.

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

Lista de figura

Figura 2.1: Densidade de estados eletrônicos para diferentes confinamentos eletrônicos.....	6
Figura 2.2: Representação do efeito de variação da energia de banda proibida em função do tamanho da nanopartícula.	6
Figura 2.3: Estrutura eletrônica dos PQs de CdSe, estados dos elétrons, estados dos buracos e as transições eletrônicas permitidas.....	8
Figura 2.4: Deslocamento do espectro de absorção de PQs coloidais de CdSe com aumento do diâmetro das partículas.	10
Figura 2.5: Ilustração esquemática da interação da luz polarizada com as NPs de modo a induzir a LSPR. (a) Bandas de absorção de nanoesferas e (b) nanobastões de Au. O pico de absorção do modo transversal, para ambas NPs, ocorre em torno do mesmo comprimento de onda (520 nm).....	11
Figura 2.6: Variação do modo longitudinal e morfologia de nanobastões de ouro com relação a razão de aspeto AR.....	12
Figura 3.1: Representação do método Drop Casting	20
Figura 3.2: (a) Porta amostra com fundo de vidro e (b) Mufla	21
Figura 3.3: Filmes produzidos neste trabalho, com diferentes composições de PQs de CdSe e AuNBs.	23
Figura 3.4: Ilustração esquemática do processo de absorção da radiação pela matéria, um fóton incide sobre um átomo e este passa para o estado excitado.....	23
Figura 3.5. Instrumentação e princípio básico de funcionamento do espectrofotômetro.	24
Figura 3.6: Esquema do arranjo experimental usado para medir o espectro de luminescência em função da temperatura. A (amostra), E (espelho) e PC (computador)	26
Figura 3.7. Diagrama de Jablonski modificado. (A) absorção de um fóton, (S_0) estado fundamental de singleto, (S_n) estado excitado de singleto, (S_1) primeiro estado excitado de singleto, (RV) relaxação vibracional, (CI) conversão interna, (CSI) cruzamento intersistemas, (T_n) estado excitado de Tripleto, (F) fluorescência, (P) fosforescência	27
Figura 3.8. Distribuição gaussiana da intensidade de um feixe laser com a coordenada radial	28

Figura 3.9. Mudança de fase do feixe laser gaussiano passando por uma amostra cujo índice de refração (a) aumenta radialmente com a temperatura e comportando-se como lente convergente, (b) diminui radialmente com a temperatura e comportando-se como lente divergente após a excitação.....	29
Figura 3.10. Montagem experimental da técnica de Lente Térmica: (E) espelhos, (L) lentes convergentes, (Det) detector, (Am) amostra.....	30
Figura 3.11: Esquema de montagem experimental da lente térmica de feixe duplo de modo descasado.	31
Figura 3.12: Microscópio Eletrônico de Transmissão (MET), JEM-2100, Jeol, Tokyo, Japan.	33
Figura 4.1: (a) Absorbância das amostras das soluções de nanopartículas de ouro estudadas, (b) espectro de absorção característico dos AuNBs, o pico da banda longitudinal é mais intenso que o da banda transversal [38].	34
Figura 4.2: (a) Absorbância das amostras de filme de PVA + AuNPs estudadas, (b) comparação do deslocamento de picos entre os espectros de absorção das soluções e filmes de AuNPs.	36
Figura 4.3: Absorbância das amostras de soluções de PQs (a) CdSe (A) e (b) CdSe (B). Os gráficos em inset mostram o método de curvatura máxima em concavidade para baixo usado para encontrar os picos de absorção.	37
Figura 4.4: Absorbância das amostras dos filmes de PQs CdSe (A) e CdSe (B). O gráfico em inset mostra o método Tau plot usado para determinar a energia de <i>gap</i>	39
Figura 4.5: Absorbância das amostras de filmes de AuNPs misturados com PQs (a) CdSe (A) e (b) CdSe (B).	40
Figura 4.6: (a) Espectro de fotoluminescência dos filmes de PQs de CdSe a temperatura ambiente e os respectivos picos de emissão. (b) Efeitos do tamanho dos PQs e estados excitônicos de superfície.....	42
Figura 4.7: Espectros de fotoluminescência dos filmes de PQs de CdSe em função da temperatura.	43
Figura 4.8. PL dos PQs nas temperaturas de 100, 200 e 300 K. Os picos de emissão centralizados em torno de 500 e 580 nm não sofre deslocamentos com a temperatura.	44
Figura 4.9. Espectro de fotoluminescência das soluções de PQs de CdSe funcionalizadas em MPA a temperatura ambiente.	45
Figura 4.10. Espectros de fotoluminescência dos filmes de PQs de CdSe misturados com AuNPs em função da temperatura.	46

Figura 4.11. Sinal de transiente de lente térmica obtido usando a amostra de filme de PQs de CdSe (A) + Au_20 na matriz de PVA	48
Figura 4.12: Difusividade dos filmes de AuNBs e PQs de CdSe.....	49
Figura 4.12: Diferença de fase θ/L_{eff} em função da potência de excitação do laser..	50
Figura 4.13. Modelo de transferência de energia entre os CdSe e AuNPs, o CdSe transfere energia para uma nanoesfera de Au e para um nanobastão de ouro.	53
Figura 4.14. Imagem de MET das amostras de soluções coloidais de nanopartículas de ouro, (a) AuNPs_20 e (b) AuNPs_40. Distribuição de comprimentos dos nanobastões das amostras (c) AuNPs_20 e (d) AuNPs_40.....	54
Figura 4.15. Imagem de MET das amostras de soluções coloidais de PQs, (a) CdSe (A) e (b) CdSe (B). Distribuição dos tamanhos dos PQs das amostras (c) CdSe (A) e (d) CdSe (B).	56
Figura 4.16. Imagem de HRMET das soluções coloidais de PQs de (a) CdSe (A) e (b) CdSe (B) e suas respectivas distâncias interplanares.	57
Figura 4.17. Espectros de EDS das amostras de a) AuNPs_20, b) AuNPs_40 e PQs de c) CdSe (A) e d) CdSe (B).....	58

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	i
Lista de figura.....	ii
SUMÁRIO.....	v
CAPÍTULO 1	1
1. INTRODUÇÃO	1
CAPÍTULO 2	4
2. CONSIDERAÇÕES TEÓRICAS.....	4
2.1. Confinamento Quântico e Pontos Quânticos.....	4
2.1.1. PQs de CdSe.....	7
2.2. Ressonância Plasmônica	10
2.2.1. Modelos de Explicação das Propriedades Ópticas das Nanopartícula Metálica.....	13
2.2.1.1. Solução de Mie	13
2.2.1.2. Solução de Gans	14
2.3. Transferência de Energia entre PQs de CdSe e AuNPs	14
CAPÍTULO 3	18
3. MATERIAIS e MÉTODOS	18
3.1. Síntese de Filmes Finos	18
3.1.1. Soluções de PQs de CdSe.....	18
3.1.2. Soluções de nanobastões de Au	19
3.1.3. Preparação dos Filmes.....	20
3.1.4. Filmes Puros de PVA	21
3.1.5. Filmes de Nanopartículas de AuNPs/ CdSe na Matriz de PVA	21
3.2. Métodos de Caracterização.....	23
3.2.1. Absorção Óptica	23
3.2.2. Fotoluminescência.....	25
3.2.3. Lente Térmica.....	26
3.2.3.1. Configuração experimental da técnica de Lente Térmica	30
3.2.3.2. Parâmetros e equação da lente térmica	30
CAPÍTULO 4	34

4. ANÁLISE E DISCUSSÃO DE DADOS	34
4.1. Absorção Óptica	34
4.1.1. Soluções de Nanopartículas de Ouro	34
4.1.2. Filmes de PVA + Au Nanopartículas	36
4.1.3. Soluções de PQs de CdSe funcionalizadas com MPA.....	37
4.1.4. Espectro de Absorção dos Filmes de PQs de CdSe	38
4.1.5. Absorção dos filmes de AuNPs/CdSe-PQs na matriz de PVA	40
4.2. Fotoluminescência (PL).....	41
4.2.1. Espectro de PL dos Filmes de PQs de CdSe	42
4.2.2. Espectro de Fotoluminescência dos Filmes de AuNPs/CdSe-PQs	45
4.3. Lente Térmica e o Processo de Transferência de Energia.....	47
4.3.1. Medidas de Difusividade	48
4.3.2. Eficiência de Transferência de Energia	50
4.4. Microscopia de Transmissão Eletrônica	53
4.4.1. Análise do Comprimento dos AuNPs por imagens de TEM	53
4.4.2. Análise do Diâmetro dos PQs de CdSe por imagens de TEM	55
4.5. Análise de Parâmetro de Rede e Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raio-X (EDS).....	56
CAPÍTULO 5	59
5. CONCLUSÕES e PERSPECTIVAS FUTURAS.....	59
APÊNDICE	61
A. Determinação da Cintura do Feixe Laser	61
B. Determinação do Tamanho das Nanopartículas	63
BIBLIOGRAFIA	65

CAPÍTULO 1

1. INTRODUÇÃO

O rápido crescimento da população mundial, a urbanização e a industrialização trouxeram consigo vários desafios à humanidade, e um deles é a demanda da energia. A diminuição das fontes de energia convencional (carvão, petróleo e gás), não renováveis, que contribuem para problemas ambientais e aquecimento global [1], abriu espaço para a investigação de fontes alternativas de energia e amigas do ambiente, as energias renováveis: solar, eólica, hidroelétrica, geotérmica e biomassa. Dentre estas, destaca-se a energia solar por ser a maior fonte de energia da terra, produzindo cerca de 10 000 vezes mais energia do que a utilizada pela população mundial [2-3].

A energia solar pode ser convertida diretamente em eletricidade pelo uso de células fotovoltaicas, cuja base de funcionamento é o efeito fotovoltaico. O efeito fotovoltaico é o fenômeno de produção de corrente elétrica por incidência da luz sobre a superfície de um semicondutor criando portadores de carga (pares de elétrons - buracos) [1].

Atualmente, as células solares de silício, consideradas células solares de 1ª geração, são as mais comerciais, mas elas apresentam alto custo de produção e instalação devido a pureza exigida nos cristais de silício, altas temperaturas de fabricação e necessitam de grande quantidade de matéria prima [2]. Dentre as células solares de 2ª geração, as células de telureto de cádmio (CdTe) são as mais amplamente comercializadas no mundo e, recentemente, alcançaram eficiência comparável das células multicristalinas de silício [4]. Embora as células CdTe tenham menos custo, o telúrio (Te) é um elemento raro e apenas pequenas quantidades, cerca de 800 toneladas métricas, estão disponíveis por ano [5]. Por estas razões, esta tecnologia ainda não é competitiva em relação a rede elétrica convencional.

Neste âmbito, novos materiais e novas tecnologias tem sido desenvolvidos para serem alternativa às células solares de silício de forma a melhorar a eficiência de conversão da luz em eletricidade e reduzir os custos. Dentre estes materiais, os pontos quânticos (PQs) têm atraído muito interesse em função, principalmente, de

suas propriedades opto-eletrônicas [6-7] e o espectro de absorção que pode ser alterado em função do tamanho das nanopartículas [7], o que permite aplicação em células fotovoltaicas. O seleneto de cádmio (CdSe), material que é objeto de estudo neste trabalho, é um exemplo dos PQs.

Os PQs de CdSe tem atraído uma atenção considerável, devido as suas propriedades ópticas únicas. Estas propriedades incluem um espectro de absorção óptica estendida para a região ultra-violeta, banda de emissão estreita, ajustável com o tamanho dos nanocristais e fotoestabilidade [8]. Por isso, seus materiais fotoluminescentes têm potencial promissor para aplicações em dispositivos opto-eletrônicos [9]. Assim, os PQs de CdSe têm sido aplicados em células fotovoltaicas, como camada ativa com o objetivo de melhorar a eficiência de conversão da energia [10].

O uso de nanopartículas plasmônica, como os nanobastões de ouro (AuNBs), tem sido proposto como meio de melhoramento do espectro de absorção [11] e do transporte de cargas [12] nos materiais usados como camada ativa das células fotovoltaicas. Estudos apontam a existência do processo de transferência de energia em soluções de pontos quânticos de seleneto de cádmio e nanobastões de ouro (AuNBs/CdSe-PQs), o que pode melhorar a eficiência das células fotovoltaicas [13].

As nanopartículas apresentam muitos átomos na superfície, sendo assim altamente reativas e energéticas [7], tal que suas soluções coloidais tendem a se aglomerar. Deste modo, para a aplicação das nanopartículas, torna-se necessário passivar sua superfície. Como solução, vários estabilizadores (surfactantes, polímeros ou agentes conjugados) têm sido usados para modificar a funcionalidade da superfície, de modo a obter nanopartículas mais estáveis [14].

Neste âmbito, a deposição de pontos quânticos ou nanopartículas em uma matriz polimérica sólida previne a aglomeração das nanopartículas e facilita o armazenamento destas quando comparado as soluções coloidais [15]. Assim, a escolha do PVA neste trabalho como material hospedeiro, para além de seu papel estabilizador, é devido as suas propriedades hidrofílicas, boa estabilidade térmica,

transparência óptica na região do visível, resistência química e fácil processamento [16].

Neste trabalho, sintetizamos e estudamos as propriedades ópticas e térmicas de filmes finos de AuNPs/CdSe-PQs em uma matriz polimérica de PVA (Álcool poliviílico - $[-CH_2CHOH-N]$), com o objetivo de obter informações quanto aos processos de transferência de energia entre as nanoestruturas, algo que é essencial para aplicação em dispositivos eletro-ópticos.

Para tanto, a caracterização das amostras é feita com base em técnicas termo-ópticas, cuja base é excitação com o uso de feixe laser. O laser é uma fonte de luz coerente e colimada, cuja interação com a matéria permite a caracterização, processamento e ablação de materiais [17].

O decaimento dos elétrons, átomos ou moléculas após a excitação pode ocorrer de forma radiativa ou não radiativa (em forma de calor ou outras). A caracterização termo-óptica é importante pois permite discriminar as propriedades termo-óptica dos efeitos puramente eletrônicos [18].

O trabalho é dividido em três partes: a primeira parte refere-se aos fundamentos teóricos do sistema físico (matérias) estudado. A segunda parte apresenta os métodos e técnicas experimentais usados para a síntese e caracterização termo-óptica e estrutural dos filmes finos. A terceira parte dedica-se aos resultados e sua discussão, onde são apresentadas as caracterizações das amostras em função das técnicas experimentais usadas.

CAPÍTULO 2

2. CONSIDERAÇÕES TEÓRICAS

Quando os materiais são reduzidos a escala nanométrica (1 - 100 nm), surgem novas propriedades devidos as restrições impostas ao movimento eletrônico, um efeito que também depende da forma geométrica do material. Quando o tamanho dos semicondutores nanocristalinos encontra-se entre 2 - 12 nm, comparável ao raio de Bohr do éxciton, o movimento dos portadores de carga é confinado (confinamento quântico), levando ao surgimento de propriedades únicas de absorção e fluorescência que dependem tanto do tamanho e da forma da partícula. Nos metais, se o tamanho das partículas for comparável ao caminho livre dos elétrons, os efeitos de superfície tornam-se importantes, dando origem a propriedades diferentes dos materiais bulk. Por exemplo, as nanopartículas de metais nobres confinam a luz com que interagem e induzem a oscilação plasmônica de superfície localizada dos elétrons da banda de condução.

Neste capítulo faz-se a revisão bibliográfica sobre as características gerais e modelos teóricos usados para a descrição dos PQs, nano partículas de ouro AuNPs, e transferência de energia.

2.1. Confinamento Quântico e Pontos Quânticos

Nas últimas décadas, PQs de semicondutores tem sido de grande interesse científico e tecnológico por possuírem propriedades ópticas e eletrônicas ajustáveis em função do tamanho, forma e superfície. Estas características são devido ao efeito de confinamento quântico e a existência de uma percentagem relativamente grande de átomos na superfície quando comparado ao material bulk [7].

Quando um átomo absorve a radiação eletromagnética, o elétron passa da banda de valência para a banda de condução, deixando um buraco na banda de valência. Este elétron pode permanecer ligado ao buraco através da atração coulombiana, formando o par elétron-buraco. Este par é designado éxciton. Essas quase-partículas possuem estados de energia dentro do *gap* do material e são

responsáveis pela modificação de espectro de absorção óptica, isto é, surgem picos de absorção onde não era suposto haver [19].

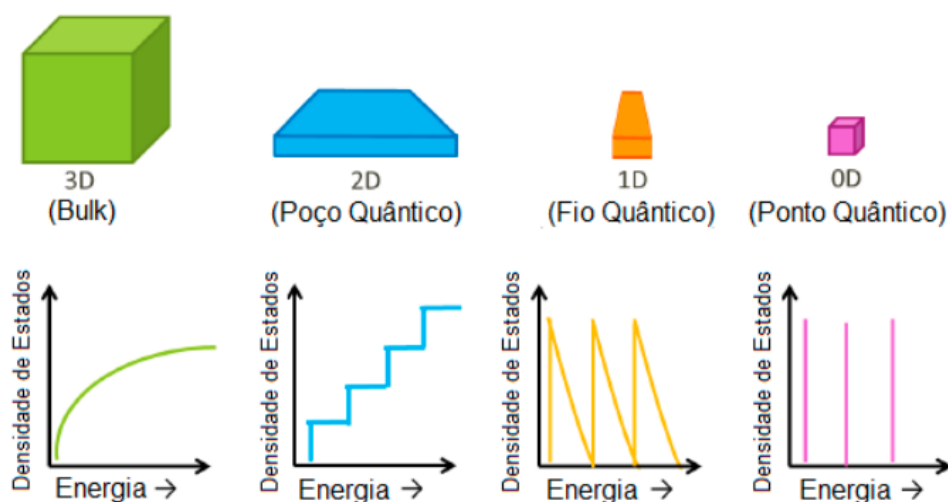
Considera-se que uma nanopartícula está sob efeito de confinamento quântico quando seu raio a é comparável ao raio de Bohr do éxciton a_B , que é a distância média entre o elétron-buraco [6]. Dependendo da razão entre o raio do nanocristal e o raio de Bohr do éxciton, o confinamento quântico é considerado de regime: fraco ($a \gg a_B$), intermédio ($a \sim a_B$), e forte ($a \ll a_B$) [28]. O raio de Bohr do éxciton é dado por:

$$a_B = \frac{\hbar^2 \epsilon}{e^2} \left(\frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h} \right) \quad (2.1)$$

onde m_e e m_h é a massa efetiva dos elétrons e buracos respectivamente. Neste âmbito, os pontos quânticos são nanocristais semicondutores caracterizados pelo efeito de confinamento quântico em sua estrutura. Eles são constituídos de centenas a milhares de átomos, os quais se arranjam em uma estrutura cristalina com diâmetro de poucos nanômetros, entre 2 e 12 nm [20].

Os materiais bulk apresentam estruturas eletrônicas em forma de bandas. A redução do tamanho dos cristais reduz também o número de átomos presentes no material e o espaço livre dos portadores de cargas, ocorrendo a diminuição dos estados energéticos disponíveis e o confinamento dos éxcitons. O confinamento limita o movimento dos portadores de carga apenas a esta direção, aumentando sua energia cinética e gerando deslocamento dos estados permitidos, ou seja, aumenta a energia de *gap* (*blue shift*) [21]. O confinamento sucessivo das dimensões de um material resulta em estruturas diferentes: poço quântico quando apresenta confinamento em uma dimensão, fio quântico quando apresenta confinamento em duas dimensões, e o ponto quântico que, possui portadores confinados nas três dimensões espaciais, como ilustra a Figura 2.1.

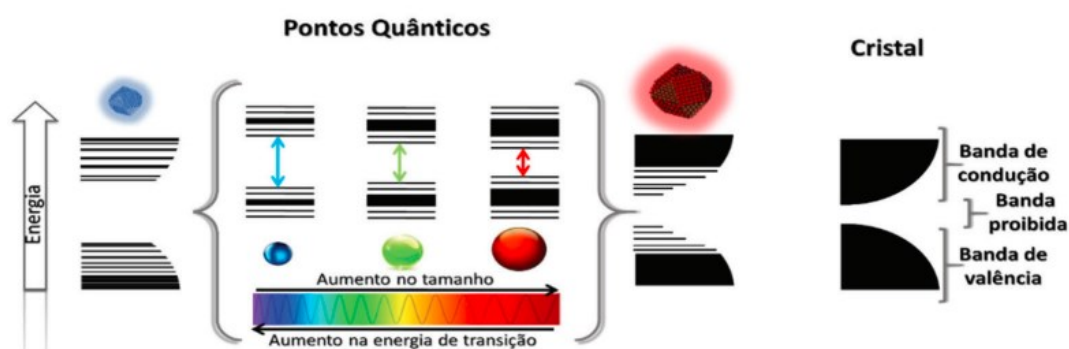
Figura 2.1: Densidade de estados eletrônicos para diferentes confinamentos eletrônicos.



Fonte: Figura extraída de Alivisatos [22].

O confinamento quântico nos PQs causa a discretização dos estados eletrônicos, assemelhando-se aos estados eletrônicos de átomos e moléculas, diferenciando-se, assim, dos estados de energia quase contínuos dos semicondutores do tipo bulk [23]. Devido aos estados discretos, os PQs são chamados de “átomos artificiais”. A diminuição do tamanho do PQ aumenta o confinamento, ou seja, quanto menor o material, maior o confinamento dos portadores de carga, e maior a sua energia de banda proibida, conforme a Figura 2.2.

Figura 2.2: Representação do efeito de variação da energia de banda proibida em função do tamanho da nanopartícula.



Fonte: Figura extraída de Santos et al (2020) [24]

2.1.1. PQs de CdSe

Devido as propriedades de emissão e absorção que os PQs de semicondutores apresentam, estes demonstram potencialidade de aplicação em diferentes áreas da tecnologia, tais como dispositivos emissores de luz [25], amplificadores ópticos [26], dispositivos fotovoltaicos [27]. Para estas aplicações destacam-se os PQs de CdSe e sulfeto de cádmio (CdS) devido a banda de absorção e emissão estarem dentro da região do visível, e reprodutibilidade [28].

Os PQs de CdSe pertencem ao grupo II-VI da tabela periódica. Na estrutura eletrônica do semicondutor CdSe, Tabela 2.1, os dois elétrons do orbital 5s do Cádmio (Cd) preenchem a orbital 4p do Se, deste modo o orbital **p** constitui a banda de valência e os orbitais **s** do Cd, vazios, constituem a banda de condução deste semicondutor.

Tabela 2.1. Distribuição eletrônica do Cd (Cádmio) e Se (Selênio)

Camadas	Cd	Se
1	1s ²	1s ²
2	2s ² 2p ⁶	2s ² 2p ⁶
3	3s ² 3p ⁶ 3d ¹⁰	3s ² 3p ⁶ 3d ¹⁰
4	4s ² 4p ⁶ 4d ¹⁰	4s ² 4p ⁴
5	5s ²	

2.1.1.1. Estados Eletrônicos dos PQs de CdSe

A diminuição do tamanho de um semicondutor bulk reduz a densidade dos estados e conseqüentemente ocorre a discretização dos estados eletrônicos deste, ou seja, os PQs diferem do semicondutor bulk por possuírem estrutura eletrônica discreta. Considerando uma partícula esférica de raio a , com barreira de potencial infinitamente grande e modelo de banda de valência única (não degenerada), os estados de energia quantizados ($E_{n,L}$) para o elétron confinado são dados pela solução da equação de schrödinger de acordo com a equação [29]:

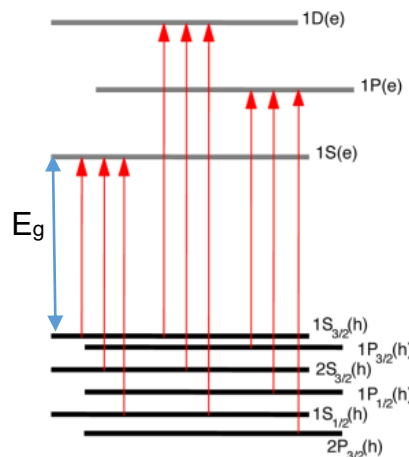
$$E_{n,L} = \frac{\hbar^2 \phi_{n,L}^2}{2m_{e,h} a^2} \quad (2.2)$$

onde $m_{e,h}$ é a massa efetiva dos elétrons ou dos buracos, e $\phi_{n,L}$ é a n-ésima raiz da função de Bessel esférica de ordem L. Os estados de energia quantizados são ordenados de acordo com os valores de $\phi_{n,L}$, sendo que $\phi_{n,L}$ obedece a seguinte sequência: $\pi(n = 1, L = 0)$, $4.49(n = 1, L = 1)$, $5.79(n = 1, L = 2)$, $2\pi(n = 2, L = 0)$, etc, e os estados correspondentes são designados por 1S, 1P, 1D, 2S etc. [29].

Os estados dos elétrons, localizados na banda de condução do semiconductor bulk, são indicados por (e) junto ao estado, por exemplo, 1S(e), 1P(e), etc. Os estados dos buracos, localizados na banda de valência são indicados por (h) junto ao respetivo estado, e pelo momento angular total no subscrito, e os três primeiros estados são: $1S_{3/2}(h)$, $1P_{3/2}(h)$ e $2S_{3/2}(h)$ [29]. De acordo com as regras de seleção espectroscópicas, as transições permitidas são: 1S(e) - $1S_{3/2}(h)$, 1P(e) - $1P_{3/2}(h)$ e 1D(e) - $1D_{3/2}(h)$ [30], como ilustrado na Figura 2.3.

Lembrando que as orbitais nos PQs são orbitais moleculares e são formados pelos orbitais atômicos, no caso dos PQs de CdSe são formados pela combinação dos orbitais 4p do Se e 5s do Cd. Deste modo, há alteração na regra de seleção e mais transições são permitidas. Por exemplo, além das transições 1S(e) - 1S(h) que são permitidas, surgem outras transições do tipo S com $n > 1$ [30], como ilustrado na Figura 2.3.

Figura 2.3: Estrutura eletrônica dos PQs de CdSe, estados dos elétrons, estados dos buracos e as transições eletrônicas permitidas



Fonte: Extraído de Pietrega (2016) [29]

As transições ilustradas na Figura 2.3 são derivadas de um modelo que considera uma banda de valência constituída por multi-bandas, ou seja, banda de

valência degenerada [28], sendo a energia $\hbar\omega_{n,L}$ das transições permitidas dada por [29]:

$$\hbar\omega_{n,L} = E_{g,0} + \frac{\hbar^2\phi_{n,L}^2}{2m_{eh}a^2} \quad (2.3)$$

onde $E_{g,0}$ é a energia de band *gap* do material bulk e $m_{eh} = m_em_h/(m_e + m_h)$ é a massa reduzida do elétron e do buraco.

Nos PQs a energia de band *gap* (E_g) é definida como a diferença entre a energia da borda da banda de condução ($1S_e$) e a borda da banda de valência ($1S_h$), como ilustra a Figura 2.3, e pode ser calculada como a soma da energia de band *gap* do material bulk e as energias $E_{1,0}$ do elétron e do buraco[29], pela seguinte equação:

$$E_g = E_{g,0} + \frac{\hbar^2\pi^2}{2m_ea^2} + \frac{\hbar^2\pi^2}{2m_ha^2} \quad (2.4)$$

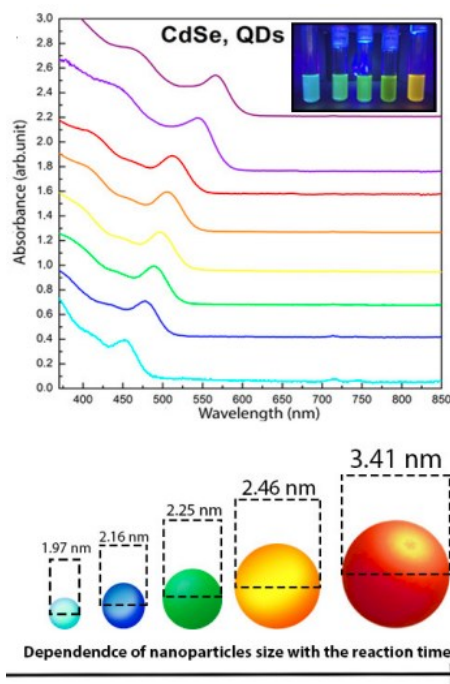
onde m_e e m_h são as massas efetivas do elétron e do buraco, a é o raio do PQ e π é o valor de $\phi_{n,L} = \phi_{1,0}$. A diferença entre as energias $E_g - E_{g,0}$ é conhecida como energia de confinamento e aumenta com a diminuição do tamanho a^{-2} dos PQs. De Salientar que nas Equações (2.3) e (2.4) não são consideradas as interações coulombianas entre o elétron e o buraco, ou seja, estamos perante o regime de confinamento forte, onde o raio do PQ é muito menor que raio de Bohr do éxciton.

O raio de Bohr do éxciton do CdSe é $a_B = 56\overset{o}{\text{\AA}}$ [31], e possui éxciton fracamente ligado com energia de $E_{ex} = 15meV$ [19]. Os éxcitons são responsáveis pelo aparecimento de picos de absorção nos PQs, designados picos de absorção excitônicos. Com o aumento do diâmetro das nanopartículas pode-se observar o deslocamento desses picos para o vermelho, como mostra a Figura 2.4. Com base no espectro de absorção é possível determinar o diâmetro dos PQs de CdSe coloidais com base na equação desenvolvida por Yu et al (2003) [32]:

$$D_{CdSe} = (1.6122 \times 10^{-9})\lambda_1^4 - (2.6575 \times 10^{-6})\lambda_1^3 + (1.6242 \times 10^{-3})\lambda_1^2 - 0.4277\lambda_1 + 41.57 \quad (2.5)$$

onde D (nm) é o tamanho médio das partículas, e λ_1 (nm) é o comprimento de onda do primeiro pico de absorção excitônico.

Figura 2.4: Deslocamento do espectro de absorção de PQs coloidais de CdSe com aumento do diâmetro das partículas.



Fonte: Figura extraída de Silva *et al* (2014) [28].

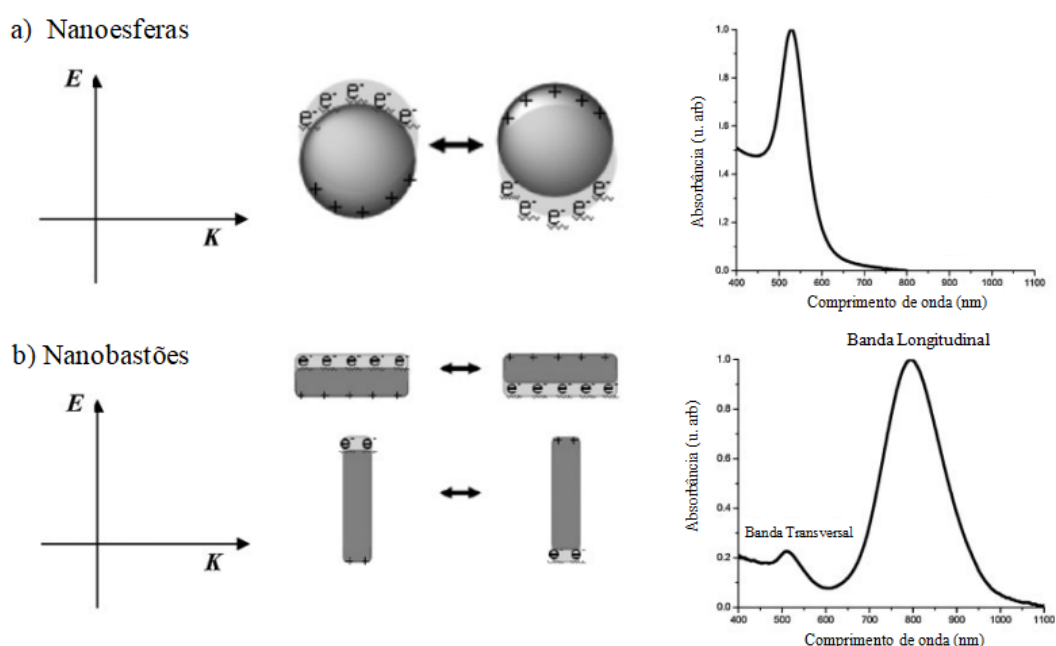
2.2. Ressonância Plasmônica

Nanopartículas (NPs) de metais nobres, especialmente os compostos de Au e Ag, tem atraído grande atenção da comunidade científica devido a dependência das suas propriedades ópticas em relação ao tamanho e forma, como resultado do fenómeno de ressonância plasmônica de superfície (SRP). A plasmônica refere-se a geração, detecção e manipulação de sinais em frequências ópticas ao longo das interfaces metal-dielétricas na escala do nanômetro [32]. A investigação científica nesta área teve início nos anos 1899 com estudos teóricos de Arnold Sommerfeld [33] e observações experimentais do efeito plasmônico no espectro da luz por Robert Wood em 1902 [34].

Quando os metais interagem com a radiação eletromagnética, seus elétrons livres são acelerados pelo campo elétrico oscilante e tendem a oscilar coletivamente e de forma coerente com a radiação incidente. Devido ao movimento oscilatório do campo elétrico da radiação, com a frequência w , induz-se um movimento harmônico

nas cargas do metal. Esse é o caso dos plasmons de superfície (SP), que são originados pelo acoplamento entre a onda eletromagnética e as oscilações coletivas dos elétrons livres do metal [35], como mostra a Figura 2.5.

Figura 2.5: Ilustração esquemática da interação da luz polarizada com as NPs de modo a induzir a LSPR. (a) Bandas de absorção de nanoesferas e (b) nanobastões de Au. O pico de absorção do modo transversal, para ambas NPs, ocorre em torno do mesmo comprimento de onda (520 nm).



Fonte: Figura extraída de Huang [39].

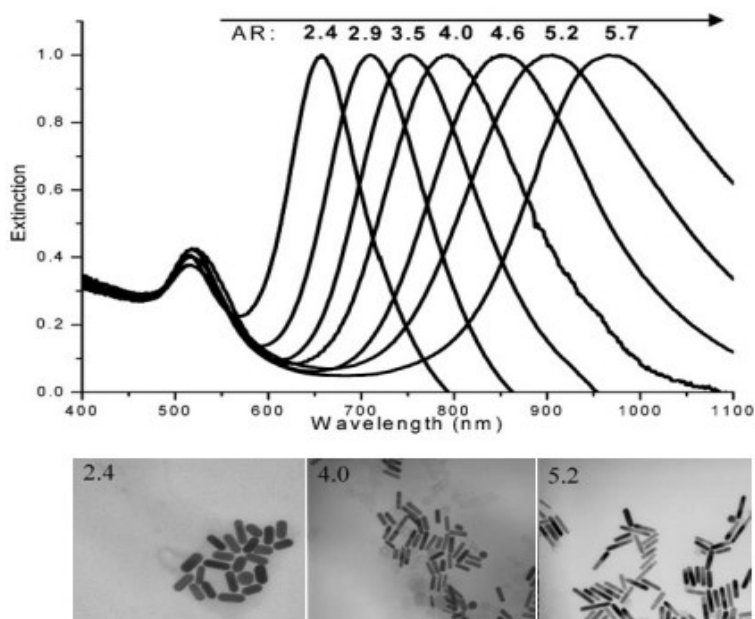
No entanto, as oscilações coletivas dos elétrons na superfície serão significativas se a frequência natural de vibração destes for próxima a do campo da radiação incidente [36], ou seja, quando ocorre o fenômeno de ressonância. Nos metais nobres as frequências de ressonância encontram-se no espectro visível, e, portanto, a superfície plasmônica interage fortemente com a luz [33]. A oscilação coletiva dos elétrons da superfície de um metal devido a incidência da luz chama-se ressonância plasmônica de superfície (SPR). Quando ocorre a SPR, a oscilação permite a absorção e dispersão eficaz da luz e ela é responsável pelas cores brilhantes de coloides metálicos [37].

A SPR pode ter lugar nas nanopartículas metálicas também, mas os elétrons não podem propagar-se livremente, pelo contrário, estão confinados pela geometria

da NP. Portanto, a condição ressonante não depende apenas do metal e do meio dielétrico circundante, mas também do tamanho exato e forma da NP, bem como da polarização do campo em relação a NP [38]. Esta ressonância plasmônica é chamada de Ressonância Plasmônica de Superfície Localizada (LSPR). A variação dos parâmetros (tamanho, forma, meio) dá origem a diferentes modos plasmônicos.

Para ilustrar os diferentes modos plasmônicos, usaremos como exemplo as nanoesferas e nanobastões de Au. Enquanto as nanoesferas apresentam uma banda de absorção plasmônica na região do espectro visível, em torno de 520 nm, denominada modo transversal [39], os nanobastões exibem duas bandas de LSPR, visto que a oscilação coletiva dos elétrons pode ocorrer em dois sentidos, dependendo da polarização da luz incidente. Deste modo, os nanobastões possuem o modo transversal e o modo longitudinal (acima de 600 nm), Figura 2.5, como resultado da absorção induzida ao longo do seu comprimento, o qual varia de acordo com sua relação de aspecto (comprimento/diâmetro) [40]. De salientar que a banda longitudinal sofre deslocamentos para a região do infravermelho próximo quando a relação de aspeto aumenta, como mostra a Figura 2.6.

Figura 2.6: Variação do modo longitudinal e morfologia de nanobastões de ouro com relação a razão de aspeto AR



Fonte: Figura extraída de Huang [39].

Como resultado do confinamento de fótons na nanopartícula a amplitude da onda de luz aumenta em sua magnitude na vizinhança desta, o que aumenta a intensidade da luz uma vez que esta é proporcional ao quadrado da amplitude da onda. Desta forma, nanopartículas de metais nobres, por meio do confinamento plasmônico, melhoram propriedades tais como absorção de luz, espalhamento de Rayleigh (Mie), espalhamento Raman [38] e a geração de calor [32].

2.2.1. Modelos de Explicação das Propriedades Ópticas das Nanopartícula Metálica

2.2.1.1. Solução de Mie

A solução completa para os campos locais e distantes espalhados por uma partícula esférica de metal é conhecida como solução de Mie. A ressonância plasmônica de superfície causada pela interação da radiação eletromagnética com a nanopartícula metálica causa a separação de cargas com relação aos íons da rede, formando um dipolo oscilante ao longo da direção do campo elétrico da radiação, conforme apresentado na Figura 2.5.

A SPR induz uma forte extinção da radiação eletromagnética, fato que pode ser observado experimentalmente pela espectroscopia de absorção óptica de UV-VIS. Gustav Mie (1908) foi o primeiro a resolver as Equações de Maxwell aplicando as condições de contorno em partículas esféricas e obteve as relações que descrevem o coeficiente de extinção total, que representa a soma da absorção e espalhamento da radiação [41]. Quando o diâmetro das nanopartículas é muito menor do que o comprimento de onda da radiação incidente, a SPR pode ser descrita pela seguinte equação [39]:

$$C_{ext} = \frac{24\pi^2 R^3 \varepsilon_m^{3/2}}{\lambda} \frac{\varepsilon_2(\omega)}{[\varepsilon_1(\omega) + 2\varepsilon_m(\omega)]^2 + [\varepsilon_2(\omega)]^2} \quad (2.6)$$

onde C_{ext} é o coeficiente de extinção, λ é o comprimento de onda da radiação, $\varepsilon_1(\omega)$ é a parte real e $\varepsilon_2(\omega)$ é a parte imaginária da constante dielétrica do metal dada por $\varepsilon = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2$, ε_m é a constante dielétrica do meio onde está a esfera metálica e R o raio da esfera. Da Equação (2.5) pode-se concluir que o coeficiente de extinção

depende do raio da esfera e das constantes dielétricas do material, bem como do meio ao seu redor.

2.2.1.2. Solução de Gans

Richard Gans, partindo da solução de Mie, resolveu as equações de Maxwell para partículas esferoides metálicas, primeiro para o Au e depois para a Ag. A forma geométrica de um esferoide é semelhante à de um nanobastão. Os nanobastões metálicos diferem das nanoesferas por apresentarem o modo longitudinal que é sensível a mudanças da razão de aspecto (AR), como ilustrado na Figura 2.6. Na teoria de Gans, o coeficiente de extinção para um conjunto isolado de nanobastões pode ser dada pela seguinte equação [42]:

$$C_{ext} = \frac{2\pi N V_0 \epsilon_m^{3/2}}{3\lambda} \sum_j \frac{(1/P_j^2) \epsilon_2(\omega)}{\left[\epsilon_1(\omega) + \frac{1-P_j}{P_j} \epsilon_m(\omega) \right]^2 + [\epsilon_2(\omega)]^2} \quad (2.7)$$

onde N é o número de partículas por unidade de volume, V_0 é o volume do nanobastão, $\epsilon_1(\omega)$ é a parte real e $\epsilon_2(\omega)$ é a parte imaginária da constante dielétrica do metal, ϵ_m é a constante dielétrica do meio, λ é o comprimento de onda da radiação e P_j são os fatores de polarização para os três eixos, a, b, c do nanobastão, com $a > b = c$ e são dados por:

$$P_a = \frac{1-e^2}{e^2} \left[\frac{1}{2e} \ln \left(\frac{1+e}{1-e} \right) - 1 \right], \quad P_b = P_c = \frac{1-P_a}{2} \quad (2.8)$$

onde

$$e = \sqrt{1 - \left(\frac{b}{a} \right)^2} \quad (2.9)$$

A razão a/b na Equação (2.9) é a razão de aspecto AR. O aumento do AR dos nanobastões provoca um *red shift* do pico de absorção da banda longitudinal e da intensidade relativa entre a banda longitudinal e transversal [42], como ilustrado na Figura 2.6.

2.3. Transferência de Energia entre PQs de CdSe e AuNPs

Existem várias abordagens analíticas do fenômeno de extinção óptica da fluorescência de um doador devido a presença de AuNPs na sua proximidade, mas

estas podem ser agrupadas em dois conjuntos de acordo com o mecanismo condutor do processo [43]. Primeiro é o modelo de interação dipolo - dipolo de Forster, designado de transferência de energia ressonante de Forster (FRET), e o segundo modelo é baseado na aproximação do par *dye*-nanopartícula com um dipolo pontual interagindo com uma superfície metálica infinita, designado transferência de energia de nanosuperfície (NSET) [44].

Em ambos os modelos, FRET e NSET, a transferência de energia ocorre pelo processo não radiativo durante o decaimento do doador de um estado excitado, sem alterar a taxa de decaimento radiativo do doador. A FRET é um processo limitado a uma escala de comprimento de aproximadamente 10 nm [45], por este motivo, estruturas plasmônicas são usadas para a transferência de energia não radiativa (NRET) em uma escala de longo alcance via NSET ou plasmon de superfície localizadas (LSP) - acoplado a FRET [46].

Clamp e colaboradores (2004) [47] desenvolveram uma expressão analítica geral para a descrição da eficiência de transferência E do doador. Eles consideraram um sistema em que um doador (por exemplo PQs) interage com vários aceitadores (AuNPs), sendo que o doador é um dipolo pontual que se encontra no centro do sistema e as AuNPs se encontram a mesma distância de separação do centro. Assim, a eficiência de transferência E em função da distância R e das N AuNPs, e é descrita como:

$$E = \frac{Nk_{TE}(R)}{k_r + k_{nr} + Nk_{TE}(R)} = \frac{N}{N + \left[\frac{k_r}{k_{TE}} \times \left(\frac{k_r + k_{nr}}{k_r} \right) \right]} \quad (2.10)$$

onde k_r é a taxa radiativa do doador, k_{TE} é a taxa de transferência de energia de um único par doador-aceitador e k_{nr} é a taxa de todos os processos não radiativos no decaimento de um éxciton. Nos PQs estes processos são atribuídos aos defeitos no núcleo da estrutura cristalina ou aos defeitos de superfície. Consideraram ainda que os processos não radiativos dos PQs não são afetados pelas AuNPs na vizinhança.

Na descrição FRET, a taxa de transferência de energia tem uma dependência da distância de $1/R^6$ [48], dada por:

$$E_{(FRET)} = \frac{N}{N + (R/R_{0(FRET)})^6} \quad (2.11)$$

$$R_{0(FRET)}^6 = \frac{9000 \ln(10) \kappa^2 \eta_D^0 I}{N_A 128 \pi^5 n^4} \quad (2.12)$$

onde $I = \int_0^\infty F_D(\lambda) \varepsilon_A(\lambda) \lambda^4 d\lambda$ é a integral de sobreposição (overlap) espectral entre a emissão normalizada do doador e a absorção aceitador, $R_{0(FRET)}$ é o raio de Forster, que representa a distância de separação na qual a $E_{(FRET)}$ ($N = 1$) é de 50 %. κ^2 é o fator de orientação do dipolo e é igual a 2/3. n é o índice de refração do meio, η_D^0 é a eficiência quântica do doador na ausência do aceitador ($\eta_D^0 = k_r^0 / (k_r^0 + k_{nr}^0)$), N_A é o número de Avogadro e $\varepsilon_A(\lambda)$ é o coeficiente de extinção em dado comprimento de onda.

O modelo FRET é bastante usado na descrição da transferência de energia em sistemas doador-aceitador *dye-dye*, *PQs-dye* ou *PQs-PQs* [48]. No caso de um sistema *dye* ou *PQs-AuNps*, o modelo usado para a descrição transferência de energia não radiativa é o de Persson e Lang [49]. Considerando a grande diferença entre as dimensões do doador e aceitador, Strouse e colaboradores (2006) abstraíram o sistema como um dipolo pontual interagindo com uma superfície metálica infinita, e integrando a expressão de Forster sobre a superfície, chegaram à conclusão de que a taxa de transferência de energia tem uma dependência da distância de $1/R^4$, dada por:

$$E_{(NSET)} = \frac{N}{N + (R/R_{0(NSET)})^4} \quad (2.13)$$

$$R_{0(NSET)}^4 = 0.225 \frac{cn^2}{(2\pi)^2 \omega_F k_F} \eta_D^0 \lambda_D^2 \quad (2.14)$$

onde $R_{0(NSET)}$ é definido como distância de separação na qual a $E_{(FRET)}$ ($N = 1$) é de 50 %, c é a velocidade da luz, n é o índice de refração do meio, η_D^0 é a eficiência quântica do doador na ausência das AuNPs, λ_D é o comprimento de onda do pico de emissão do doador, ω_F e k_F são a frequência angular e o vetor de Fermi do Au bulk. A eficiência de transferência de energia η_{TE} ou *queching* neste modelo é dada pela seguinte expressão:

$$\eta_{TE} = 1 - \frac{1}{1 + (R_{0(NSET)}/R)^4} \quad (2.15)$$

onde R é a distância de separação entre o doador e o aceitador. Com base nos dados experimentais e nas Equações (2.14) e (2.15), poderemos determinar os parâmetros do sistema estudado neste trabalho.

CAPÍTULO 3

3. MATERIAIS e MÉTODOS

3.1. Síntese de Filmes Finos

A síntese dos filmes finos de AuNPs/CdSe-PQs sobre substrato de PVA foi realizada em três etapas. Inicialmente foi produzida uma solução de PQs de CdSe, mediante a preparação de soluções precursoras de TOP-Se e TOP-Cd, onde se entende TOP por Trioctilfosfina. Posteriormente foi produzida uma solução de nanobastões de ouro (Au) pelo método de sementeação e dissolvida em água deionizada. E por fim foi preparada uma solução de PVA utilizada como substrato para o crescimento do filme fino. Destacamos que as soluções de AuNPs e PQs de CdSe foram produzidas na Universidade Tecnológica Federal do Paraná, campus Londrina (UFTPR), com a colaboração do Prof. Sidney Alves Lourenço.

3.1.1. Soluções de PQs de CdSe

Para que os pontos quânticos de CdSe fossem obtidos, foi necessário prepararmos duas soluções precursoras: uma de TOP-Se e outra de Cd. Essas soluções foram misturadas em condições específicas de temperatura e pressão para que a formação dos nanocristais ocorresse.

Para a solução de TOP-Se, foi adicionado Se em pó e Octadeceno (ODE), em um balão de fundo redondo e mantido em atmosfera inerte para evitar a oxidação do Trioctilfosfina (TOP). A adição de TOP na solução foi realizada sob agitação magnética constante e, neste ponto, ocorreu uma mudança na cor da solução, indo de cinza escuro para incolor.

Para a solução precursora de Cd, foi necessário adicionar óxido de cádmio (CdO) e o Octadeceno (ODE) em balão de reação conectado a um condensador e um controlador de temperatura. A solução resultante desse processo foi mantida em atmosfera inerte. Na sequência, a solução foi submetida a um fluxo de argônio sob agitação magnética constante por 5 minutos.

A solução precursora de Cd foi aquecida até 225° C e, ao atingir esta temperatura, a solução TOP-Se foi inserida no sistema para que ocorresse a formação dos nanocristais. Sendo que o tempo de reação influencia no tamanho dos PQs resultantes, alíquotas foram removidas em intervalos de tempo diferentes.

No presente trabalho, utilizamos dois tamanhos distintos de PQs, os quais denominamos: PQs de CdSe (A), os PQs de menor tamanho, e PQs de CdSe (B), os de maior tamanho em relação aos CdSe (A). As amostras obtidas foram colocadas em um tubo falcon de 50 ml e centrifugadas por 10 minutos a 10000 rpm. Este processo foi repetido ao menos três vezes com acetona e álcool isopropílico. Os PQs utilizados foram dispersos em 5 ml de tolueno.

Como o objetivo do trabalho é estudar os PQs associados com os nanobastões de ouro, foi necessário realizar uma funcionalização com MPA (ácido 3-mercaptopropiônico) dos PQs, pelo facto dos PQs resultantes do processo descrito anteriormente não serem solúveis em água. Portanto, a partir da troca de ligantes resultante da adição de MPA em sua estrutura, obtivemos uma solução de PQs de CdSe em água deionizada.

3.1.2. Soluções de nanobastões de Au

Para obtermos os nanobastões de ouro (AuNBs), utilizamos o método mediado por sementes, que se inicia pela síntese das sementes de ouro que funcionam como centros de crescimento.

Em um frasco contendo uma solução de brometo de cetrimônio (CTAB) agitado magneticamente, foi adicionado o ácido cloro áurico (HAuCl₄), o que resultou em uma mudança na cor da solução, passando de amarelo claro para amarelo ouro, imediatamente.

Por conseguinte, foi adicionado de uma vez só a solução de borohidreto de sódio (NaBH₄), previamente resfriada, na mistura anterior e em seguida a nova solução foi deixada sob agitação por 10 minutos. Nesta etapa ocorreram liberações de gases e a solução mudou para a cor castanho. Após o período da agitação a solução ficou sob repouso por, no mínimo, 2 horas à temperatura ambiente.

Para prepararmos a solução de crescimento, utilizamos uma solução de nitrato de prata (AgNO_3), que foi adicionada em um frasco contendo solução de CTAB e mantivemos o sistema em agitação magnética forte e em temperatura ambiente. Em seguida, adicionamos a solução de HAuCl_4 e a solução de ácido ascórbico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$).

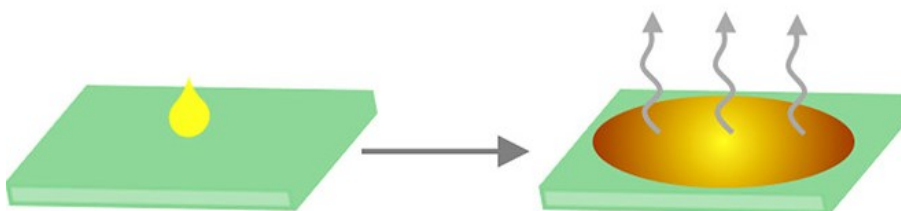
O processo foi finalizado adicionando uma quantidade de 12 μL da solução de sementes na solução de crescimento, que foi mantida sob agitação por 10 segundos. Após esse período, a solução resultante foi deixada em repouso por 24 horas em uma temperatura próxima da temperatura ambiente.

No caso dos nanobastões, seus tamanhos são controlados por intermédio da concentração de nitrato de prata utilizado na síntese da solução de crescimento. Neste caso, quanto maior for a concentração, maior será o tamanho do nanobastão resultante. Após a formação dos nanobastões, a solução passa por um processo de lavagem, no qual é colocada em um tubo falcon de 50 ml e centrifugada durante 20 minutos. O processo é repetido diversas vezes utilizando água deionizada e álcool. Por fim, os nanobastões são dispersos em 5ml de água deionizada.

3.1.3. Preparação dos Filmes

Filmes finos de AuNBs/CdSe-PQs em uma matriz polimérica de PVA (Álcool polivinílico - $[-\text{CH}_2\text{CHOH}-]_n$) foram produzidos usando o método Drop Casting, que consiste em gotejar a solução do material desejado sobre um substrato e em seguida evaporar o solvente, como mostra a Figura 3.1.

Figura 3.1: Representação do método Drop Casting

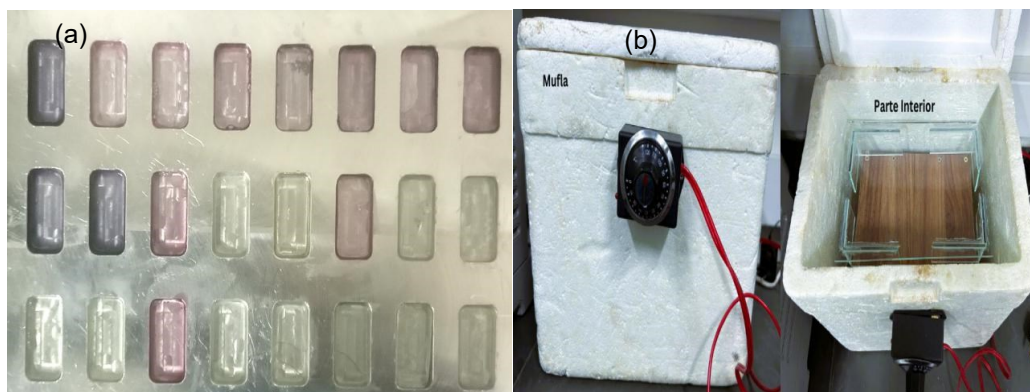


Fonte: Figura extraída de Zuo [63].

Neste trabalho foi usado um porta amostra metálico retangular, cujo fundo tem um pedaço de vidro que serve de substrato, Figura 3.2. Por meio de uma seringa, depositou-se as soluções no porta amostra e o processo de secagem dos filmes foi

realizado em uma mufla a 30° C por 10 h, e após esse tempo os filmes foram extraídos do porta amostra. De notar que quanto mais próxima a temperatura de secagem estiver da temperatura ambiente, maior será a qualidade óptica dos filmes produzidos. A espessura dos filmes obtidos depende do volume da solução no porta amostra e da concentração da mesma. A espessura dos filmes produzidos varia de 6 a 12 μm .

Figura 3.2: (a) Porta amostra com fundo de vidro e (b) Mufla.



Fonte: Autoria própria

3.1.4. Filmes Puros de PVA

Os filmes finos de PVA foram produzidos da seguinte maneira: 1 g de grãos de PVA foram adicionados em 5 ml de H₂O ultrapura (Milli-Q) em um copo. O copo foi colocado em um recipiente de vidro com areia fina (reservatório térmico) sobre um agitador magnético com controlador de temperatura. O copo com o PVA foi isolado com um papel aderente e o sistema todo foi isolado com a folha de alumínio. Misturou-se o PVA com a água ultra-pura usando uma barra magnética (peixinho) colocada no copo por 3h, a aproximadamente 80°C.

Decorridas as 3h, foi obtida uma solução aquosa de PVA, transparente. Os filmes de PVA foram obtidos depositando-se a solução aquosa de PVA no porta amostra mostrado na Figura 3.2, deixando-a secar na mufla à 30° C por 10h, como referido anteriormente.

3.1.5. Filmes de Nanopartículas de AuNPs/ CdSe na Matriz de PVA

Os filmes de PQs de CdSe e AuNBs foram produzidos usando o mesmo procedimento. Primeiro solubilizando o PVA e deixando-o arrefecer até a temperatura

ambiente. Em seguida foram misturados 0.6 ml de solução aquosa de PVA com 0.6 ml de soluções coloidais de nanopartículas, PQs de CdSe ou AuNBs. A mistura foi feita no agitador magnético por 15 minutos à temperatura ambiente e os filmes foram obtidos secando as amostras por 10h na mufla à 30° C. Os filmes obtidos foram: CdSe (A), CdSe(B), onde A e B referem-se ao menor e maior diâmetro dos PQs respectivamente, filmes de Au_20, Au_40 e Au_55, onde os números referem-se a concentração de nitrato de prata utilizado na síntese da solução de crescimento.

Os filmes de PQs de CdSe + AuNBs na matriz de PVA foram obtidos com a seguinte composição: 0.6 ml de solução aquosa de PVA com 0.3 ml de soluções coloidais de PQs de CdSe e 0.3 ml de NBs de Au. Dessas composições resultaram os seguintes filmes AuNBs/CdSe-PQs na matriz de PVA cujos rótulos apresentamos na tabela 3.1. De salientar que não foi obtido o filme CdSe (B) + Au 55 devido a limitações na quantidade da solução de PQs de CdSe (B).

Tabela 3.1. Rótulo dos filmes de PQs de CdSe, AuNBs e compósitos produzidos.

	Filmes Puros	Filmes Compósitos
1	CdSe (A)	CdSe (A) + Au_20
2	CdSe (B)	CdSe (A) + Au_40
3	AuNBs_20	CdSe (A) + Au_55
4	AuNBs_40	CdSe (B) + Au_20
5	AuNBs_55	CdSe (B) + Au_40

A Figura 3.3. ilustra o aspecto físico de cada um dos filmes produzidos. Cada um dos filmes possui uma cor distinta correspondente as nanopartículas que a compõem. Os filmes compósitos têm cor mais próxima a das AuNBs pois estas possuem maior coeficiente de absorção comparado ao dos PQs de CdSe. A cor dos filmes resultantes é mais clara que a das soluções de AuNPs, isto é, há um deslocamento para menores comprimento de onda. Isso sugere que a matriz polimérica previne a aglomeração das AuNPs [68].

Figura 3.3: Filmes produzidos neste trabalho, com diferentes composições de PQs de CdSe e AuNBs.



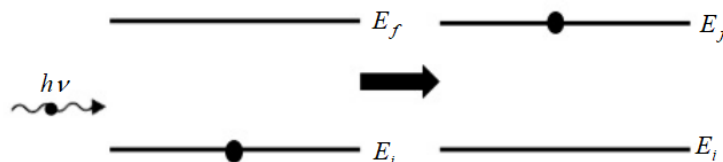
Fonte: Autoria própria

3.2. Métodos de Caracterização

3.2.1. Absorção Óptica

No processo de interação da radiação eletromagnética com a matéria, a radiação pode ser parcialmente refletida, espalhada, transmitida ou absorvida. O processo de absorção ocorre quando elétrons, átomos ou moléculas em um determinado nível de energia (E_i) absorvem a radiação e passam para um nível de maior energia (E_f), cuja diferença de energia corresponde a energia dos fótons ($h\nu = E_f - E_i$) como ilustra a Figura 3.4. A relação entre as energias dos níveis e a energia dos fótons constituintes da radiação é uma condição de ressonância necessária para que seja satisfeito o princípio de conservação de energia caso o sistema fóton + átomo seja isolado [50].

Figura 3.4: Ilustração esquemática do processo de absorção da radiação pela matéria, um fóton incide sobre um átomo e este passa para o estado excitado.



Fonte: Autoria própria

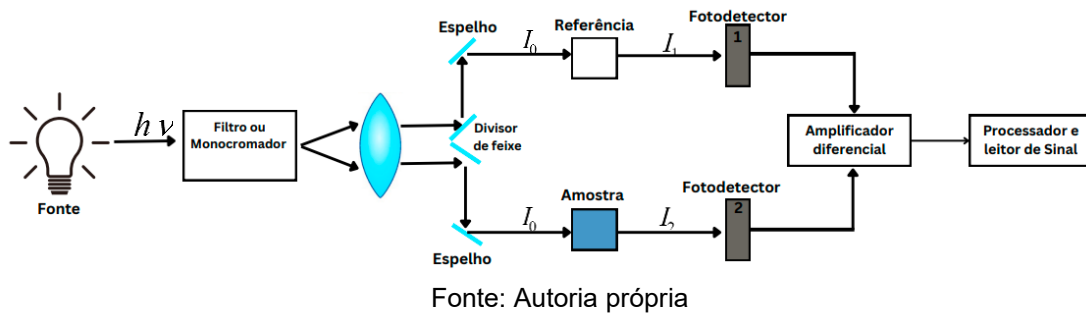
A espectroscopia óptica consiste na interação da radiação eletromagnética (UV, Visível ou IV), com a matéria no estado sólido, líquido ou gasoso. A interação ocorre pelo processo de absorção da luz, descrito anteriormente, que pode ser detectada e quantificada. A intensidade da radiação (I_0) pode ser refletida (I_R), espalhada (I_E),

transmitida (I_T) ou absorvida (I_A), tal que $I_0 = I_T + I_R + I_E + I_A$, mas nesta técnica a intensidade analisada ou de interesse é a intensidade absorvida.

A absorção óptica é uma técnica da espectroscopia que permite identificar o conjunto de comprimentos de onda que são absorvidos pelo material durante a sua interação com a radiação, ou seja, o espectro de absorção. Pelo fato de cada elemento ou molécula possuir um espectro de absorção característico, a caracterização com esta técnica possibilita a identificação dos componentes que constituem o material. Ademais, o conhecimento do espectro de absorção é importante para a seleção do comprimento de onda do feixe laser a ser usado na excitação do material.

As medidas de absorção estudadas neste trabalho foram realizadas no laboratório de propriedades ópticas e térmicas do instituto de física da UFU, utilizando um espectrofotômetro SHIMADZU (modelo UV- 2600i), no intervalo de 200 a 1400 nm. A Figura 3.5 ilustra os elementos e o princípio básico de funcionamento deste espectrofotômetro. É um instrumento de feixe duplo, onde o sinal a ser processado é a diferença entre a intensidade transmitida na referência (I_1) e a intensidade transmitida na amostra (I_2).

Figura 3.5. Instrumentação e princípio básico de funcionamento do espectrofotômetro.



O comportamento da intensidade transmitida ao longo do material absorvedor, no regime tênue, é descrito pela lei de Beer-Lambert [50]:

$$I_T = I_0 e^{-\alpha(\lambda)L} \quad (3.1)$$

sendo $\alpha(\lambda)$ o coeficiente de absorção óptica em função do comprimento e L a espessura da amostra. O espectro de absorção medido é uma curva da absorbância

A em função do comprimento de onda da fonte de luz. A absorbância está relacionada com a transmitância do material pela seguinte equação:

$$A = -\log_{10} T \quad (3.2)$$

onde:

$$T = \frac{I_T}{I_0} \quad (3.3)$$

De acordo com a Equação (3.1) a intensidade transmitida depende da espessura da amostra. Sendo assim, a absorbância da amostra também é função da espessura, ou seja, é uma medida extensiva. Define-se o coeficiente de absorção óptica $\alpha(\lambda)$ como sendo a absorbância na unidade de comprimento, independente da espessura, por isso é muito útil na caracterização do material. Logaritmando ambos os membros da Equação (3.1) e utilizando a Equação (3.2), obtemos a expressão de $\alpha(\lambda)$:

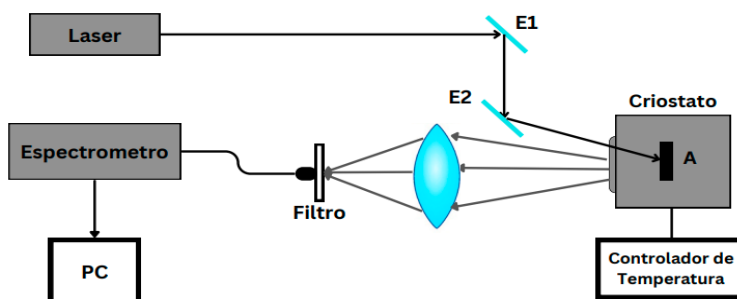
$$\alpha(\lambda) = -\frac{2,303 \cdot A}{L} \quad (3.4)$$

3.2.2. Fotoluminescência

A absorção dos fótons da radiação incidente pela matéria leva os átomos aos estados de maior energia, os estados excitados. Após certo tempo, estes tendem a decair para o estado fundamental, de menor energia, emitindo fótons de energia igual a diferença energética entre os níveis. A técnica de fotoluminescência (PL) consiste na caracterização das propriedades ópticas através da luz emitida no processo de interação da radiação com a matéria. Tal como na absorção, as emissões ou transições eletrônicas também são típicas para determinado átomo ou molécula, possibilitando que através do espectro de PL se identifique a composição das amostras em estudo.

O sistema de detecção e processamento do sinal de fotoluminescência é mostrado na Figura 3.6. O feixe laser de excitação é conduzido por espelhos até a amostra colocada no criostato. A luz emitida pela amostra é colimada pela lente, e incide na fibra óptica após atravessar filtro passa alto, cuja função é eliminar o feixe de excitação refletido. Através da fibra ótica, o sinal é conduzido a um espectrômetro, e desse ao computador, onde os dados são processados e gerando o espectro de PL.

Figura 3.6: Esquema do arranjo experimental usado para medir o espectro de luminescência em função da temperatura. A (amostra), E (espelho) e PC (computador).



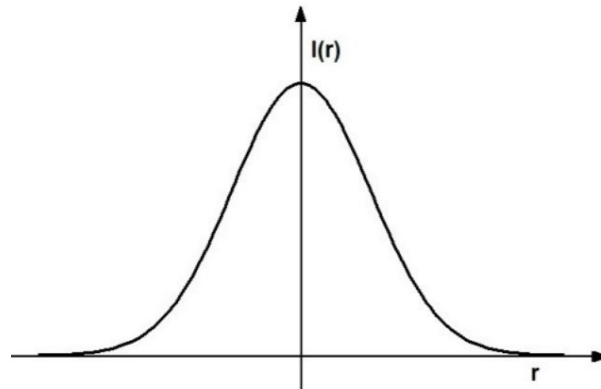
Fonte: Autoria própria

A temperatura das amostras é variada por meio de um criostato de dedo frio com nitrogênio líquido, ligado a um controlador de temperatura.

3.2.3. Lente Térmica

O decaimento de um átomo excitado após a absorção de fótons não ocorre apenas com a emissão de luz, como ilustra o diagrama de Jablonski na Figura 3.7. Para além do decaimento radiativo, os átomos podem decair de forma não radiativa entre os estados eletrônicos, gerando calor, num processo chamado conversão interna (CI). O calor gerado no material pode causar a dilatação térmica, que altera as propriedades ópticas, podendo ser percebido pela variação do caminho óptico de um feixe laser que passa por este, ou seja, o calor pode induzir a formação de uma lente no material. A este fenómeno dá-se o nome de efeito de lente térmica (LT).

Figura 3.8. Distribuição gaussiana da intensidade de um feixe laser com a coordenada radial.



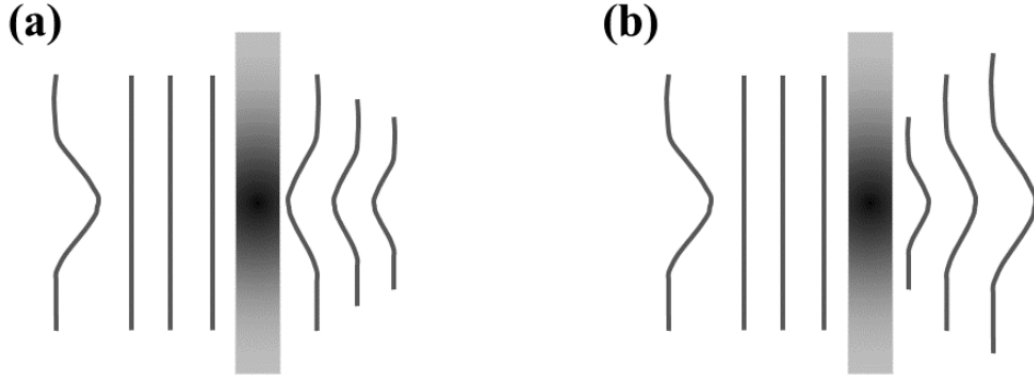
Fonte: Figura extraída de Filho [56]

A variação do índice de refração causada pelo gradiente de temperatura, induzindo assim uma lente na amostra, pode ser escrita como mostra a Equação 3.5 [52]

$$n(r, t) = n_0 + \frac{dn}{dT} \Delta T(r, t) \quad (3.5)$$

onde ΔT é a variação de temperatura gerada pela excitação da amostra e n_0 o índice de refração a temperatura ambiente. O sinal do parâmetro dn/dT indica se o índice de refração vai aumentar ou não com o aumento da temperatura. Sendo o índice de refração inversamente proporcional a velocidade da luz no meio, o aumento do índice de refração atrasa o centro do feixe de prova devido a diminuição da velocidade de propagação, e no caso há um avanço do centro do feixe de prova, como mostra a Figura 3.9. De notar que originalmente os experimentos e a teoria relacionada a LT foram desenvolvidos para amostras líquidas, onde as propriedades do material são descritas pelo parâmetro dn/dT .

Figura 3.9. Mudança de fase do feixe laser gaussiano passando por uma amostra cujo índice de refração (a) aumenta radialmente com a temperatura e comportando-se como lente convergente, (b) diminui radialmente com a temperatura e comportando-se como lente divergente após a excitação.



Fonte: Figura extraída de Filho [5648]

Para materiais sólidos, o parâmetro ds/dT que descreve a distorção induzida termicamente pela passagem de um feixe laser de excitação no material absorvedor, é a propriedade mais importante. Em amostras sólidas, isotrópica e de espessura L , o sinal de LT é proporcional ao coeficiente de variação do caminho óptico com a temperatura (ds/dT), em que é avaliado a variação do comprimento do caminho óptico $S(r, t) = n(r, t)L$ com a temperatura. O parâmetro ds/dT considera a variação do índice de refração, do coeficiente de expansão térmica linear e do coeficiente de stress térmico do material em função da temperatura da amostra. No caso em que o diâmetro da amostra é muito maior que sua espessura o valor do ds/dT é dado pela equação [53]:

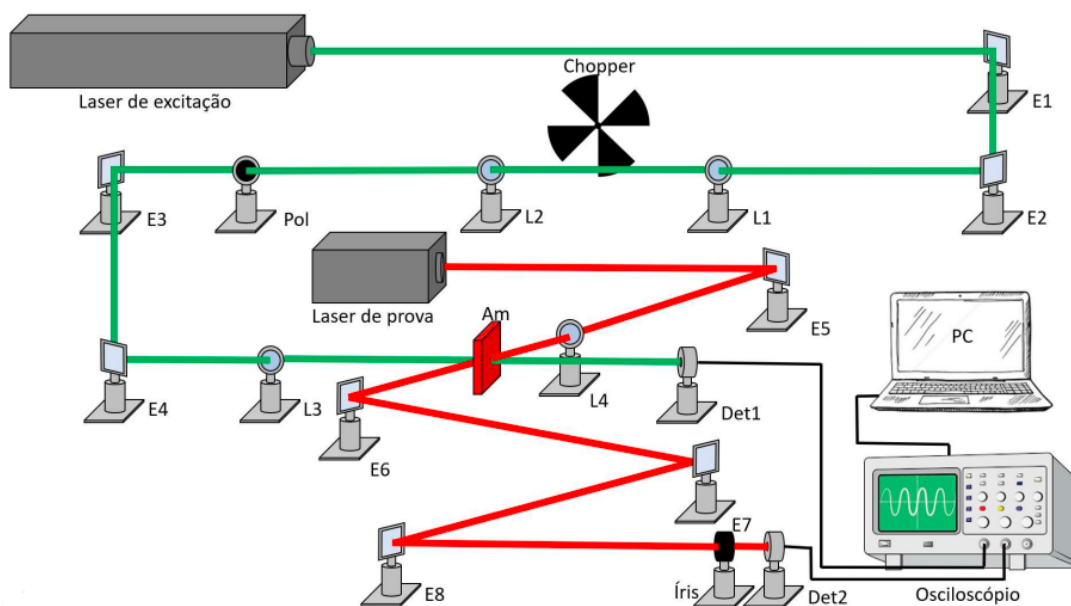
$$\frac{ds}{dT} = \frac{dn}{dT} + \alpha(n_0 - 1)(1 + \nu) + \frac{n_0^3}{4} Y \alpha (q_{||} + q_{\perp}) \quad (3.6)$$

onde $\frac{ds}{dT} = \frac{1}{L} \frac{dS}{dT}$, $\alpha = \frac{1}{L} \frac{dL}{dT}$ é o coeficiente de expansão linear, ν é a razão de Poisson, Y é o módulo de Young, $q_{||}$ e $q_{\perp}$ são os coeficientes de stress óptico para as orientações paralela e perpendicular relativa a polarização do feixe incidente. A lente induzida na amostra pode ser tanto convergente ($ds/dT > 0$) ou divergente ($ds/dT < 0$).

3.2.3.1. Configuração experimental da técnica de Lente Térmica

A configuração da técnica de LT utilizada neste trabalho foi a de modo descasado [54]. Nesta configuração, usam-se dois feixes laser, um feixe laser de excitação que gera o efeito de lente térmica e um laser de prova de baixa intensidade que sente o efeito gerado.

Figura 3.10. Montagem experimental da técnica de Lente Térmica: (E) espelhos, (L) lentes convergentes, (Det) detector, (Am) amostra.



Fonte: Figura extraída de camilo [55].

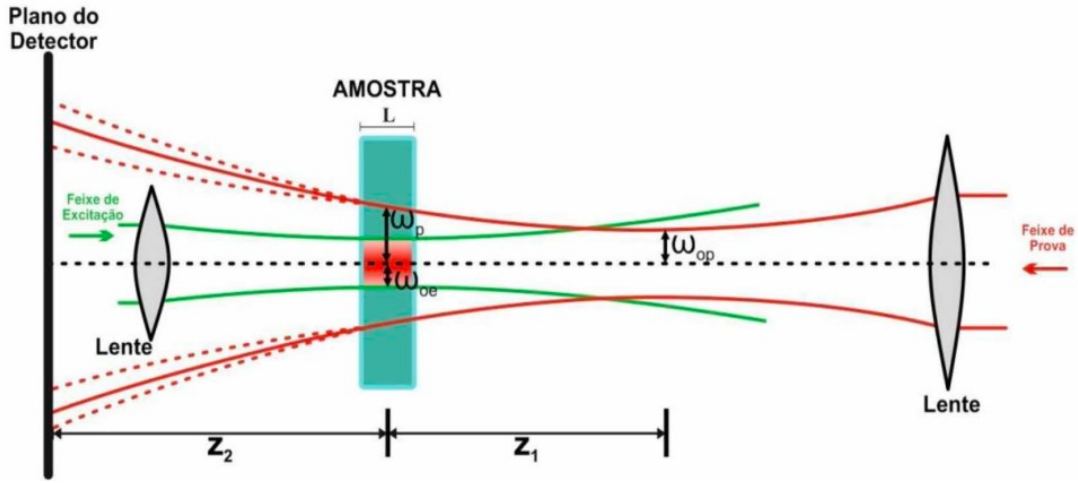
Na montagem experimental deste trabalho, o feixe laser de excitação de modo contínuo passa pelo telescópio formado pelas lentes L_1 e L_2 , que entre elas está localizado o modular mecânico, o chopper (frequência de 2 Hz), e que em seguida passa pelo polarizador antes de seguir para amostra, Figura 3.10. Tanto o feixe de excitação como o de prova são conduzidos por espelhos e focalizados na amostra pelas lentes convergentes L_3 e L_4 , respectivamente. Os dois feixes são alinhados de modo que o feixe de prova cruze na cintura do laser de excitação, com uma pequena diferença de ângulo de $\sim 2^\circ$.

3.2.3.2. Parâmetros e equação da lente térmica

A Figura 3.11. mostra o esquema de montagem da técnica de lente térmica de modo descasado. A amostra é colocada na cintura do feixe de excitação e a distância

confocal do feixe de prova, isto é, a distância Z_1 da cintura do feixe de prova. Z_2 é a distância que o feixe de prova é propagado no campo distante, w_{op} é o raio da cintura do feixe de prova, w_{oe} é o raio da cintura do feixe de excitação e w_p é o raio do feixe de prova na amostra. Ou seja, os feixes possuem diâmetros diferentes na posição da amostra, sendo $w_p > w_{oe}$. Este fato permite o aumento da sensibilidade da técnica quanto maior for a desigualdade dos raios dos feixes na amostra. O aumento da sensibilidade é consequência da difusão do calor que faz com que a variação do índice de refração $n(r, T)$ seja maior que a variação do perfil do feixe de excitação [53].

Figura 3.11: Esquema de montagem experimental da lente térmica de feixe duplo de modo descasado.



Fonte: Figura extraída de Filho [56]

Usando a teoria de difração de Fresnel-Kirchhoff, Shen et al. [25] derivaram a expressão que relaciona a variação da intensidade da luz no campo distante em função do tempo conforme a equação

$$\frac{I(t)}{I(0)} = \left\{ 1 - \frac{\theta}{2} \tan^{-1} \left[\frac{2mV}{[(1+2m)^2 + V^2] \frac{t_c}{2t} + 1 + 2m + V^2} \right] \right\}^2 \quad (3.7)$$

onde:
$$m = \left(\frac{w_p}{w_{oe}} \right)^2, \quad V = \frac{Z_1}{Z_c} \quad \text{com } Z_c \ll Z_2 \quad (3.8)$$

sendo estes os parâmetros geométricos da montagem experimental. $I(t)$ é o sinal de transiente de LT, $I(0)$ é o sinal quando t ou θ for igual a zero. Fazendo o ajuste dos

dados experimentais da Equação (3.7) obtém-se o t_c e θ . t_c é o tempo característico de formação da lente térmica, dado por:

$$t_c = \frac{w_{0e}^2}{4D} \quad (3.9)$$

onde D é a difusividade térmica do material, e está relacionada ao quão rápido o calor se difunde na amostra. θ é um parâmetro proporcional a diferença de fase induzida pelos efeitos térmicos da amostra causados pelo feixe de excitação e dado por [25]

$$\theta = -\frac{P \cdot \alpha \cdot L_{eff}}{K \cdot \lambda_p} \left(\frac{ds}{dT} \right) \varphi \quad (3.10)$$

onde P é a potência do feixe de excitação, α é o coeficiente de absorção óptica da amostra, λ_p é o comprimento de onda do feixe de prova, $L_{eff} = [1 - \exp(-A \cdot L)]/A$ a espessura efetiva e L a espessura da amostra. A equação normalmente é normalizada pela potência absorvida e escrita como:

$$\Theta = -\frac{\theta}{P_{abs}} = C\varphi \text{ com } C = -\frac{1}{K \cdot \lambda_p} \left(\frac{ds}{dT} \right) \quad (3.11)$$

Onde Θ é o sinal de LT normalizado pela potência absorvida P_{abs} , C é uma constante que depende da condutividade térmica do material, do comprimento de onda do feixe de prova e do coeficiente de variação do caminho óptico térmico, o que indica que essa constante não depende da concentração dos dopantes na matriz hospedeira. A P_{abs} é determinada por [57]

$$P_{abs} = \frac{P_{inc}(1-R)[1-\exp(-AL)]}{[1-R \cdot \exp(-AL)]} \quad (3.12)$$

sendo P_{inc} a potência incidente do feixe de excitação, A é o coeficiente de absorção, R é a refletância. O denominador da Equação (3.12) é o fator de correção das reflexões internas do feixe de excitação propagando-se pela amostra.

O parâmetro φ é conhecido como eficiência térmica, representa a fração de energia absorvida pelo material que é transformada em calor. Em amostras não luminescentes toda energia é convertida em calor, ou seja, $\varphi = 1$. Em amostras

fotoluminescentes com apenas um nível emissor, a eficiência térmica é determinada como:

$$\varphi = 1 - \eta \frac{\lambda_{exc}}{\langle \lambda_{em} \rangle} \quad (3.13)$$

onde $\langle \lambda_{em} \rangle$ é o comprimento de onda médio de emissão, λ_{exc} é comprimento de onda do feixe de excitação, η é a eficiência quântica, isto é, a fração da energia absorvida que é transformada em luz.

3.2.4. Análise Elementar (MET e EDS)

O estudo das propriedades micro-estruturais, isto é, morfologia (forma e tamanho) das nanopartículas foi mediante a técnica de Microscópica Eletrônica de Transmissão (MET). A identificação dos elementos constituintes de cada amostra foi feita com ajuda do microscópio eletrônico de transmissão, o qual tem acoplado um Espetrômetro de Energia Dispersiva (EDS).

As medidas de MET e EDS foram realizadas no Laboratório Multiusuário de Alta Resolução LABMIC da Universidade Federal de Goiás (UFG), usando o Microscópio Eletrônico de Transmissão (MET), JEM-2100, Jeon, Tokyo, Japan, equipado com EDS com detector Thermo scientific NSS Spectral Imaging, Figura 3.12.

Figura 3.12: Microscópio Eletrônico de Transmissão (MET), JEM-2100, Jeol, Tokyo, Japan.



Fonte: LABMIC/UFG

CAPÍTULO 4

4. ANÁLISE E DISCUSSÃO DE DADOS

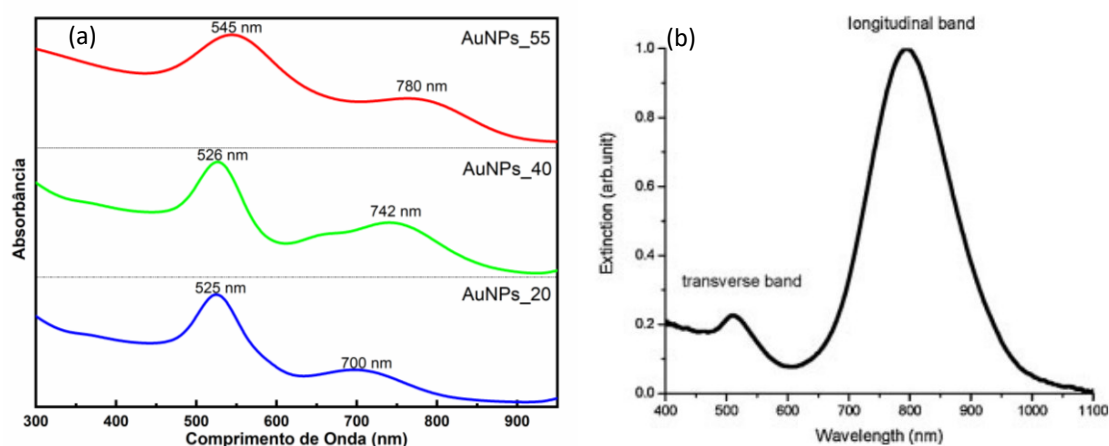
4.1. Absorção Óptica

Os espectros de absorção óptica foram obtidos utilizando um espectrofotômetro SHIMADZU (modelo UV-2600i) no intervalo de 300 a 1400 nm. Inicialmente foram medidos os espectros de absorção das soluções usadas na síntese dos filmes, e depois a absorbância de cada um dos filmes sintetizados. Este procedimento permitiu comparar as características dos PQs de CdSe e AuNPs em meio aquoso e em filme.

4.1.1. Soluções de Nanopartículas de Ouro

A Figura 4.1(a) mostra os espectros de absorção de 3 soluções de nanopartículas de ouro. De acordo com os espectros, todas as amostras apresentam duas bandas de absorção, a banda do modo transversal com o pico em torno de 520 nm, e banda do modo longitudinal com o pico acima de 650 nm. Observa-se que o pico da banda transversal tem maior intensidade que a banda longitudinal, contrariando o fato dos nanobastões apresentarem o pico da banda longitudinal sempre com maior intensidade, como mostra a Figura 4.1 (b).

Figura 4.1: (a) Absorbância das amostras das soluções de nanopartículas de ouro estudadas, (b) espectro de absorção característico dos AuNBs, o pico da banda longitudinal é mais intenso que o da banda transversal [38].



Fonte: (a) Autoria própria e (b) extraído Huang [38]

Com base no exposto acima, pode-se concluir que as soluções de nanopartículas de ouro são compostas por nanoesferas e nanobastões, existindo maior concentração de nanoesferas do que nanobastões, pois o modo longitudinal é característica apenas dos nanobastões.

Tabela 4.1. Medidas de $\lambda_{\max}$, E_g e $FWHM$ dos espectros de absorção das soluções de AuNPs.

Amostras	$\lambda_{\max}$ (nm) da Banda		FWHM (nm)	
	T	L	T	L
Au_20	525	700	28.7	40.6
Au_40	526	742	26.3	42.1
Au_55	545	780	44.1	47.2

Com base nos dados apresentados na Tabela 4.1, verifica-se que o comprimento de onda de pico da banda transversal não varia significativamente com o aumento do tamanho das nanopartículas das amostras. Por outro lado, observa-se um deslocamento crescente para o infravermelho do pico de absorção da banda longitudinal, da amostra Au_20 para Au_55, evidenciando o aumento da razão de aspecto das nanopartículas das amostras, ou seja, o deslocamento do pico é causado pelo aumento das nanopartículas.

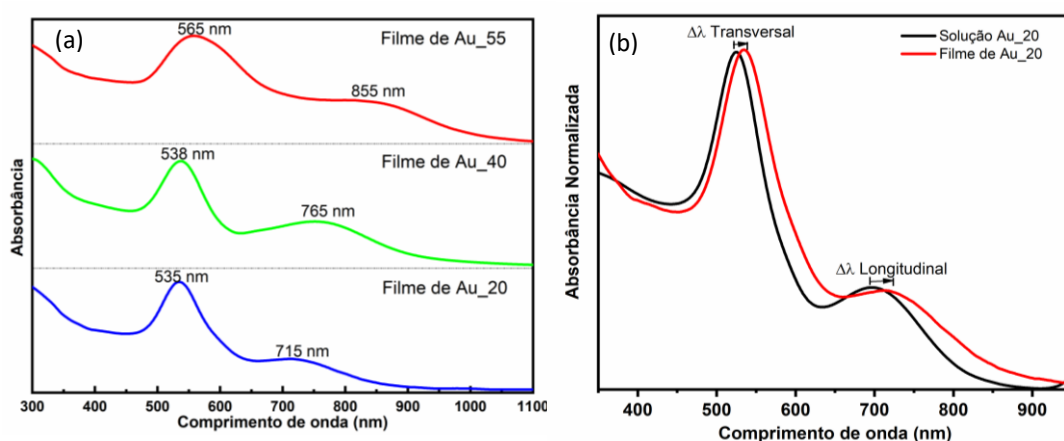
Feito o baseline dos espectros de absorção e deconvolução de múltiplos picos no origin, determinou-se a largura de meia altura FWHM das amostras. O valor do FWHM da banda transversal das amostras Au_20 e Au_40 é aproximadamente igual, o que indica possuírem um mesmo grau de homogeneidade, isto é, a distribuição do tamanho das partículas é estreita. A simetria e as bandas estreitas dessas amostras também indicam este fato. Embora a amostra Au_55 apresente maior FWHM (44.1), ela mostra maior absorbância na banda transversal, o que pode sugerir que as nanopartículas que a constituem apresentam maior tamanho, como era esperado na síntese, ao usar a solução de crescimento com maior concentração [58].

4.1.2. Filmes de PVA + Au Nanopartículas

O perfil do espectro de absorção dos filmes de PVA + Au é mostrado na Figura 4.2. Observa-se a existência bandas de absorção transversal em torno de 520 nm e da banda longitudinal acima de 600 nm, tal como nos espectros das soluções, Figura 4.1. Este fato indica a existência dos NPs de ouro nos filmes de PVA, e que o PVA não modificou as características de absorção óptica das AuNPs.

Os espectros de absorção obtidos com os filmes mostram ligeiros deslocamentos dos picos de absorção para o vermelho (*red shift*) em relação as soluções. Estes deslocamentos podem ser explicados pelo fato da absorção das AuNPs depender da constante dielétrica de meio, como mostram as soluções de Mie e Gans. Comparando o deslocamento das duas bandas, verifica-se que a banda transversal sofre menor deslocamento, algo que era esperado, uma vez que as mudanças no meio dos nanobastões e o aumento da razão de aspecto afetam significativamente a posição de pico da banda longitudinal.

Figura 4.2: (a) Absorbância das amostras de filme de PVA + AuNPs estudadas, (b) comparação do deslocamento de picos entre os espectros de absorção das soluções e filmes de AuNPs.



Fonte: Autoria própria

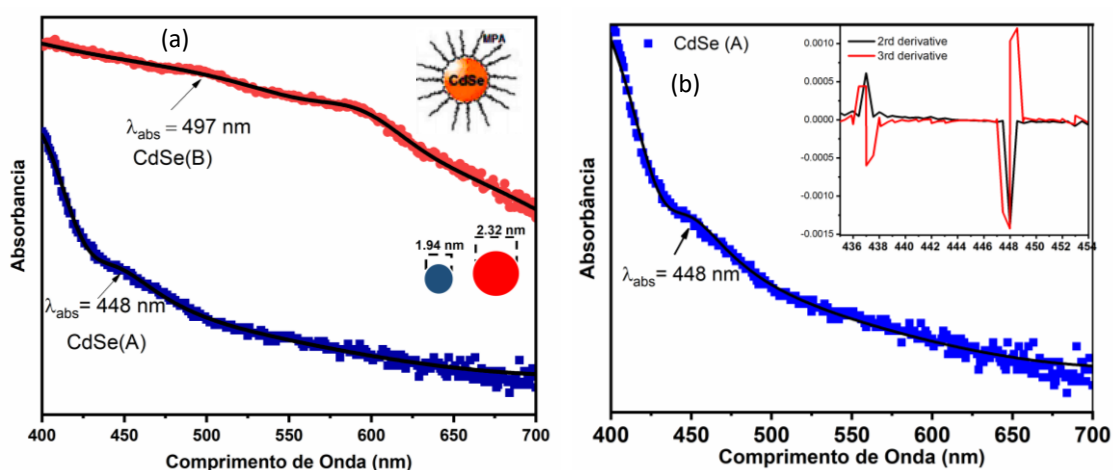
A medida de absorção nos filmes foi repetida após um intervalo de três semanas. Nenhuma alteração nos picos de ressonância plasmônica e largura das bandas foi observada, o que significa que nenhuma agregação das AuNPs ocorreu. A

simetria das bandas de absorção observada em torno dos picos mostra que a distribuição dos tamanhos das nanopartículas é estreita.

4.1.3. Soluções de PQs de CdSe funcionalizadas com MPA

As soluções de PQs de CdSe sintetizadas neste trabalho distinguem-se pelo diâmetro, resultado que é obtido através do tempo de reação das soluções precursoras. Designamos por CdSe (A) os PQs de menor diâmetro e de CdSe (B) os de maior diâmetro. A Figura 4.3 (a,b), mostra os espectros de absorção obtidos.

Figura 4.3: Absorbância das amostras de soluções de PQs (a) CdSe (A) e CdSe (B). (b) O gráfico em inset mostra o método de curvatura máxima em concavidade para baixo usado para encontrar os picos de absorção.



Fonte: Autoria própria

Observa-se o deslocamento para o vermelho do comprimento de onda do primeiro pico de absorção excitônica, o que indica o aumento do diâmetro dos PQs de CdSe (A) para CdSe (B), algo esperado quando os semicondutores estão sob efeito do confinamento quântico. Este fato, é acompanhado pela diminuição da energia de *gap*, devido ao aumento do tamanho dos PQs. Os picos de absorção excitônica são causados pelos éxcitons existentes nos PQs [19]. Os valores do comprimento de onda da primeira banda de absorção excitônica, energia de *gap* e diâmetro dos PQs de CdSe são apresentados na Tabela 4.2.

O inset na Figura 4.3 mostra o método de curvatura máxima em concavidade para baixo (curvature maxima in concavedown - CMCD) [55], que foi usado para

encontrar a posição de pico de absorção. Para usar este método, primeiro ajusta-se o espectro que necessite de determinar a posição de pico que com múltiplas gaussianas, de forma a obter um espectro ajustado com o maior R^2 possível (0,999+). De posse do ajuste é feita a segunda e a terceira derivada. Quando é observado que a terceira derivada intersecta o eixo dos x (ordenada) e a segunda derivada é negativa neste ponto temos a posição de um pico.

Tabela 4.2. Comprimento de onda do pico da primeira absorção excitônica, energia de *gap* e diâmetro dos PQs de CdSe.

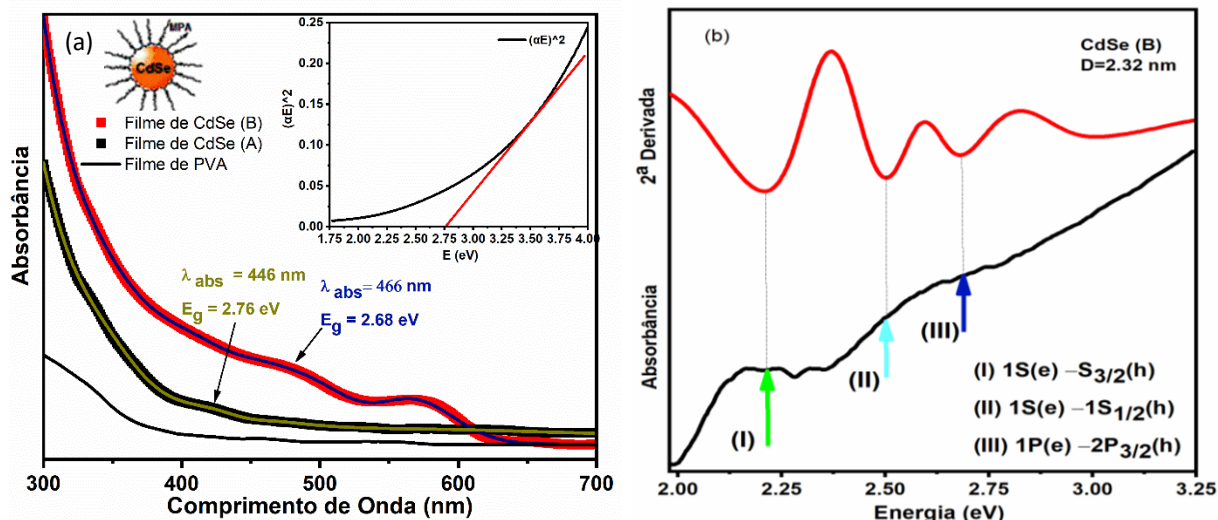
Solução	$\lambda_{\text{máx}}$ (nm)	E_g (eV)	D (nm)
CdSe(A)	448	2.76	1.94
CdSe(B)	497	2.59	2.32

A energia de *gap* determinada, 2.76 e 2.59 eV mostra um *blue shift* da energia de *gap* dos PQs em relação ao *gap* do material bulk de CdSe (1.77 eV) e diâmetros calculados 1.92 e 2.32 nm são menores que o raio de Bohr de éxciton do material bulk 5.6 nm [31], o que significa que houve confinamento quântico. O diâmetro dos PQs de CdSe foi calculado com base na Equação 2.5.

4.1.4. Espectro de Absorção dos Filmes de PQs de CdSe

A Figura 4.4 (a) amostra os espectros de absorção dos filmes de PVA puro e PQs de CdSe na matriz de PVA. O filme de PVA puro não absorve a radiação em toda a região do visível do espectro eletromagnético. Ao adicionar os PQs de CdSe na matriz de PVA, picos de absorção de CdSe na região do visível são observados. Os picos de absorção em torno de 446 nm e 466 nm mostram a existência dos PQs de CdSe na matriz de PVA. As linhas contínuas azuis e castanhas representam o ajuste dos dados, isto é, as linhas que melhor se ajustam aos dados, e foram encontradas fazendo a deconvolução de múltiplos gaussianas no origin.

Figura 4.4: (a) Absorbância das amostras dos filmes de PQs CdSe (A) e CdSe (B). O gráfico em inset mostra o método Tau plot usado para determinar a energia de *gap*. (b) Absorbância em função da energia dos PQs CdSe (B) e a respectiva segunda derivada. Posição calculada teoricamente das transições eletrônicas.



Fonte: Autoria própria

O *inset* da Figura 4.4 mostra o método usado para a determinação do *gap* de energia, método conhecido como Tau Plot. A curva representa o gráfico da variação da absorção em função da energia, obtido a partir do ajuste do espectro de absorção. Segundo este método, o valor do *gap* de energia corresponde a energia indicada pela interseção da tangente (linha vermelha) a curva com o eixo das abcissas. As energias de *gap* para os filmes de PQs de CdSe são aproximadamente iguais a 2.76 e 2.68 eV para o CdSe (A) e (B) respectivamente.

A Figura 4.4 (b) mostra o espectro de absorção em função da energia dos PQs CdSe (B) e a respectiva segunda derivada. Os pontos mínimos da segunda derivada indicam os picos de absorção dos PQs. As setas indicam as posições aproximadas das transições eletrônicas mais evidentes, calculadas com base na Equação 2.3 e as correções devido as interações coulombianas dos éxcitons [28].

O perfil do espectro dos filmes de CdSe é similar ao das soluções compostas por nanopartículas do mesmo tamanho, embora tenha menos intensidade devido a quantidade (concentração) reduzida dos PQs no filme. Isto significa que a matriz de PVA não altera as propriedades ópticas dos PQs de CdSe. Outro aspeto que reforça este fato é o comprimento de onda de pico de absorção e as energias de *gap* que não

sofreram variações significativas quando comparados ao das soluções, como pode ser verificado na Tabela 4.3.

Tabela 4.3. Comparação entre os comprimentos de onda do pico da primeira absorção excitônica e energia de *gap* das soluções e filmes de PQs de CdSe.

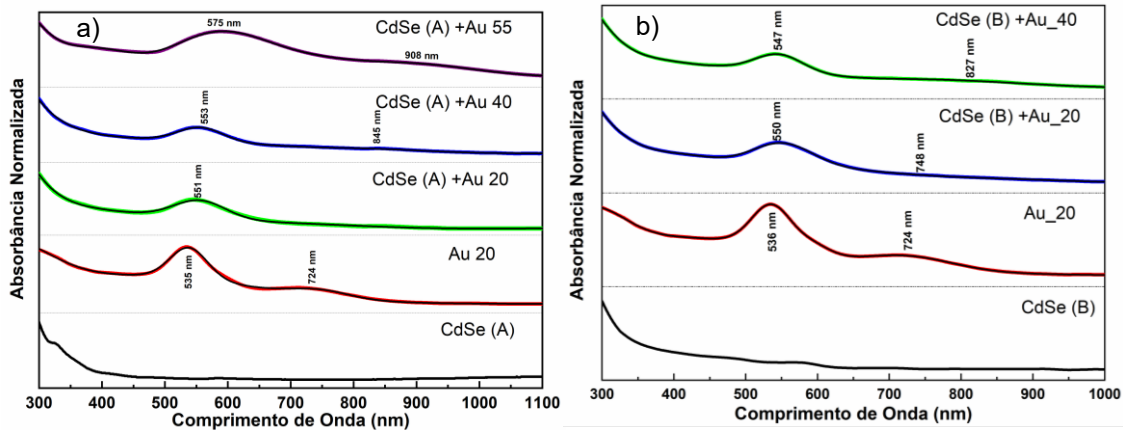
Amostra	Solução		Filme Fino	
	CdSe(A)	CdSe(B)	CdSe(A)	CdSe(B)
$\lambda_{\text{máx}}$ (nm)	448	497	446	466
E_g (eV)	2.76	2.59	2.76	2.68

Tal como nas soluções, o aumento do diâmetro dos PQs de CdSe provoca um deslocamento para o vermelho do pico de absorção e uma ligeira diminuição da energia de *gap*.

4.1.5. Absorção dos filmes de AuNPs/CdSe-PQs na matriz de PVA

A Figura 4.5 mostra os espectros de absorção normalizados dos filmes de AuNPs/CdSe-PQs. Pode-se observar que os espectros de absorção da mistura quase não apresentam distinção em relação aos espectros dos filmes puros de AuNPs, o que resulta da sobreposição com os picos de absorção dos PQs de CdSe e alto coeficiente de extinção das AuNPs. Deste modo, as bandas de absorção apresentados na Figura 4.5 são referentes as AuNPs.

Figura 4.5: Absorbância das amostras de filmes de AuNPs misturados com PQs (a) CdSe (A) e (b) CdSe (B).



Fonte: Autoria própria

É de notar a diminuição da intensidade das bandas de absorção dos filmes de AuNPs/CdSe-PQs em relação aos filmes de AuNPs (Figura 4.5a), sendo que maior diminuição é observada na banda longitudinal. Esse fato é devido a diminuição da quantidade das AuNPs para a metade em relação aos filmes puros de AuNPs e a fraca contribuição dos PQs de CdSe na absorção do sistema. Com o aumento do tamanho das AuNPs, observa-se um aumento na intensidade de absorção.

A adição dos PQs as AuNPs causa deslocamentos para o vermelho nos picos de absorção das bandas, de forma mais significativa na banda longitudinal. Este fato mostra que há interação entre AuNPs e CdSe-PQs, sendo que a adsorção dos PQs pelas AuNPs altera a constante dielétrica do meio, o que influencia na absorbância das AuNPs.

No geral, a mistura de AuNPs e PQs de CdSe aumenta a região de absorção dos filmes puros de CdSe para todo o espectro visível, que originalmente têm uma faixa de absorção estreita no visível e de menor intensidade de absorção. O Aumento do tamanho (diâmetro) dos PQs misturados com as AuNPs resultou em um deslocamento menos significativo do pico de absorção. Em contraste, PQs de menor tamanho impactaram mais o deslocamento do pico de absorção das AuNPs

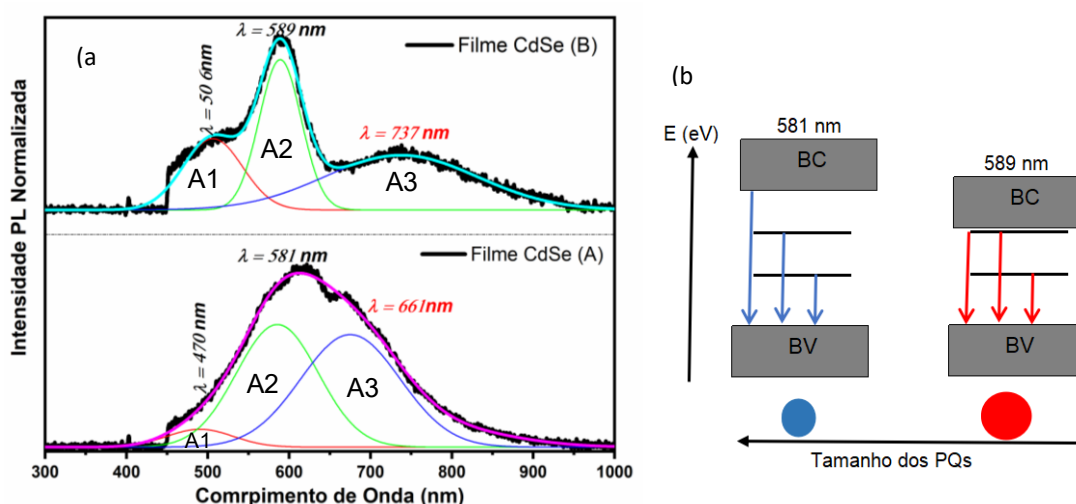
4.2. Fotoluminescência (PL)

Os espectros de fotoluminescência foram obtidos usando um espectrômetro compacto da Thorlabs modelo CCS200 (200-1000 nm). As medidas foram realizadas em função da temperatura, usando um criostato Janis VPF-10 de dedo frio, no intervalo de 77 K a 360 K. A variação da temperatura foi feita por meio do controlador de temperatura, Model 335 Cryogenic Temperature Controller, a uma taxa de subida de 5 K/min . As amostras foram excitadas com um feixe laser contínuo com emissão em 405 nm. Para evitar a entrada no laser no espectrômetro foi usado um filtro passa alto de 450 nm. O sinal obtido foi processado pelo analisador de espectros ópticos ThorSpectra Software.

4.2.1. Espectro de PL dos Filmes de PQs de CdSe

A Figura 4.6 mostra o espectro de fotoluminescência, a temperatura ambiente, dos filmes de PQs de CdSe, excitados por um feixe laser contínuo de 405 nm. As suas intensidades foram normalizadas para uma melhor comparação. Os espectros de ambos os filmes apresentam três bandas de emissão, no verde (A1), amarelo (A2) e vermelho (A3). A banda da região amarela é a de maior intensidade. No filme de CdSe (A) os picos de emissão estão centrados em torno de 470, 581 e 661 nm, enquanto no filme de CdSe (B) os picos de emissão estão centrados em torno de 505, 589 e 737 nm, evidenciando assim, o deslocamento dos picos para o vermelho em função do aumento do tamanho dos PQs.

Figura 4.6: (a) Espectro de fotoluminescência dos filmes de PQs de CdSe a temperatura ambiente e os respectivos picos de emissão. (b) Efeitos do tamanho dos PQs e estados excitônicos de superfície.



Fonte: (a) Autoria própria, (b) adaptado de Silva [31]

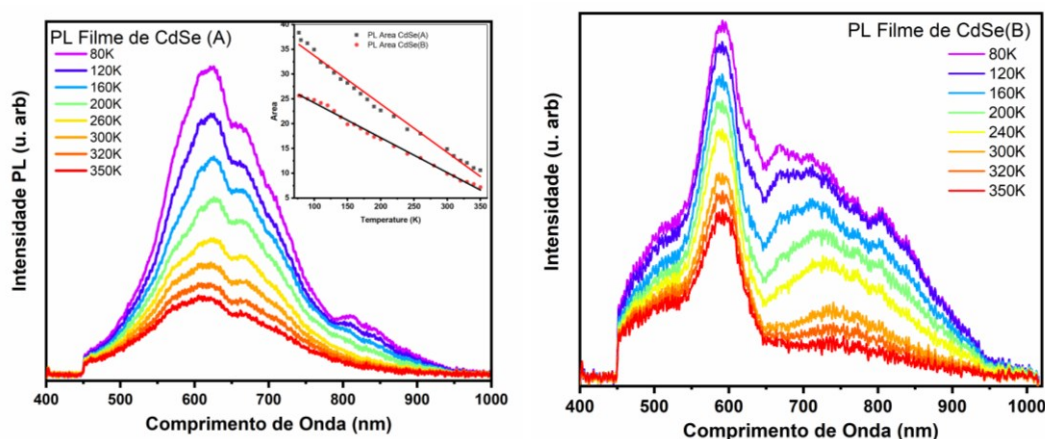
De acordo com a Figura 4.6, verifica-se um deslocamento dos picos de emissão para o vermelho do filme CdSe (B) em relação ao filme CdSe (A). Observa-se também que a banda de emissão A2 do CdSe (B) é mais estreita que a do filme A e apresentou menor intensidade de emissão. Esses fatos ocorrem devido ao aumento do tamanho do PQs e consequente redução do *gap* de energia.

Comparando os picos de absorção e emissão dos filmes de PQs de CdSe, observa-se um *red shift* do pico de emissão da banda A3. Esta banda tem origem no processo de recombinação do par elétron - buraco (estados excitônicos) armadilhados

nos defeitos de superfície do semiconductor [7, 13], quanto maior for o confinamento quântico esta banda fica evidente pois os estados excitônicos ficam no interior do *gap* de energia [31].

A energia de emissão da banda A1, corresponde a energia de *gap* dos PQs. Deste modo, esta banda tem origem nas transições entre as bandas de condução (BC) e a banda de valência (BV) e está relacionada com os éxcitons livres [66, 67]. Comparando o pico de emissão da banda A2, em torno de 580 nm, com o pico de absorção, em torno de 450 nm, podemos concluir que esta banda A2 não seria exclusivamente relacionada à emissão dos PQs de CdSe, mas também possui a contribuição de estados de superfície do nanocristal provenientes do ligante MPA [13, 65].

Figura 4.7: Espectros de fotoluminescência dos filmes de PQs de CdSe em função da temperatura.



Fonte: Autoria própria

As Figura 4.7 mostra os espectros de fotoluminescência medidos variando a temperatura, no intervalo de 77 K a 350 K. Para ambos os filmes de PQs, existe uma dependência na intensidade da PL em relação a temperatura. Observa-se que a intensidade da PL desses PQs diminui com o aumento da temperatura, no intervalo de temperaturas medidas. Este comportamento pode ser explicado em termos do processo de recombinação não radiativa do par elétron-buraco.

O aumento da temperatura fornece uma energia térmica que permite que o decaimento ocorra pelo processo não radiativo até que ocorra a recombinação e

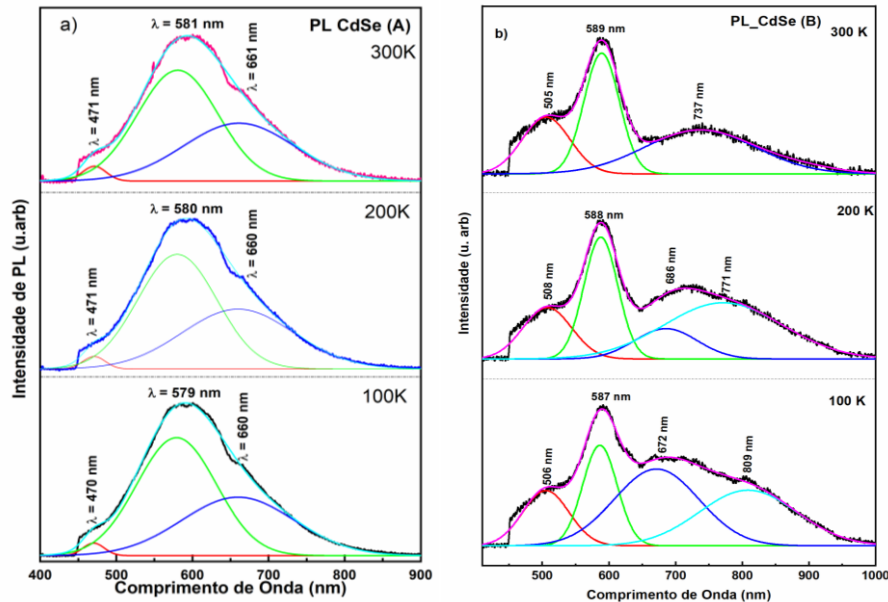
desse modo há a diminuição da intensidade de emissão. Se os processos não radiativos dependerem exponencialmente da temperatura, a intensidade integrada da PL é dada pela equação [7]:

$$I \propto \frac{1}{1+B \cdot \exp(-E_Q/k_B T)} \quad (4.1)$$

onde E_Q é a energia de ativação e B é a razão entre a taxa de decaimento radiativo e não radiativa.

O gráfico da área vs temperatura em inset na Figura 4.7 mostra que a intensidade diminui linearmente com a temperatura e que tende a zero acima da temperatura ambiente, isto é, os PQs praticamente não são fotoluminescentes a temperaturas superiores a ambiente (300 K). De acordo com o mesmo gráfico, a fotoluminescência dos filmes de CdSe (A) decresce mais rápido com o aumento da temperatura em relação aos filmes de CdSe (B).

Figura 4.8. PL dos PQs nas temperaturas de 100, 200 e 300 K. Os picos de emissão centralizados em torno de 500 e 580 nm não sofre deslocamentos com a temperatura.



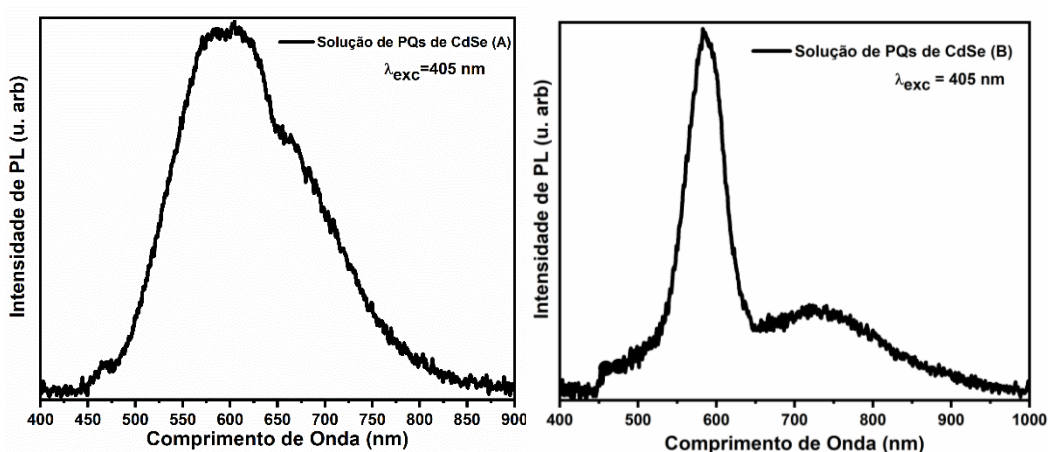
Fonte: Autoria própria

Monitorando os picos de emissão em função da temperatura, observamos que os picos centrados em torno de 470 e 580 nm para o CdSe (A) e em torno de 505 e

587 para o CdSe (B) não sofrem deslocamento significativo com a temperatura, como mostra a Figura 4.8. Por outro lado, os picos localizados na região do vermelho (acima de 600 nm) apresentam deslocamentos e uma rápida diminuição na intensidade de emissão. Esta é a característica típica de emissões resultantes de recombinações de pares de elétron-buraco com vários níveis de armadilhas causadas por vacâncias ou defeitos de superfície [7, 31].

Comparando a Figura 4.9 com o espectro de fotoluminescência das soluções de PQs de CdSe funcionalizados com o ácido 3-mercaptopropiônico (MPA), Figura 4.6, observa-se que o perfil da PL não foi alterada na matriz de PVA, isto sugere que a superfície dos PQs continua passivada pelo ligante MPA e não houve troca dessas moléculas pelas moléculas do PVA [65].

Figura 4.9. Espectro de fotoluminescência das soluções de PQs de CdSe funcionalizadas em MPA a temperatura ambiente.



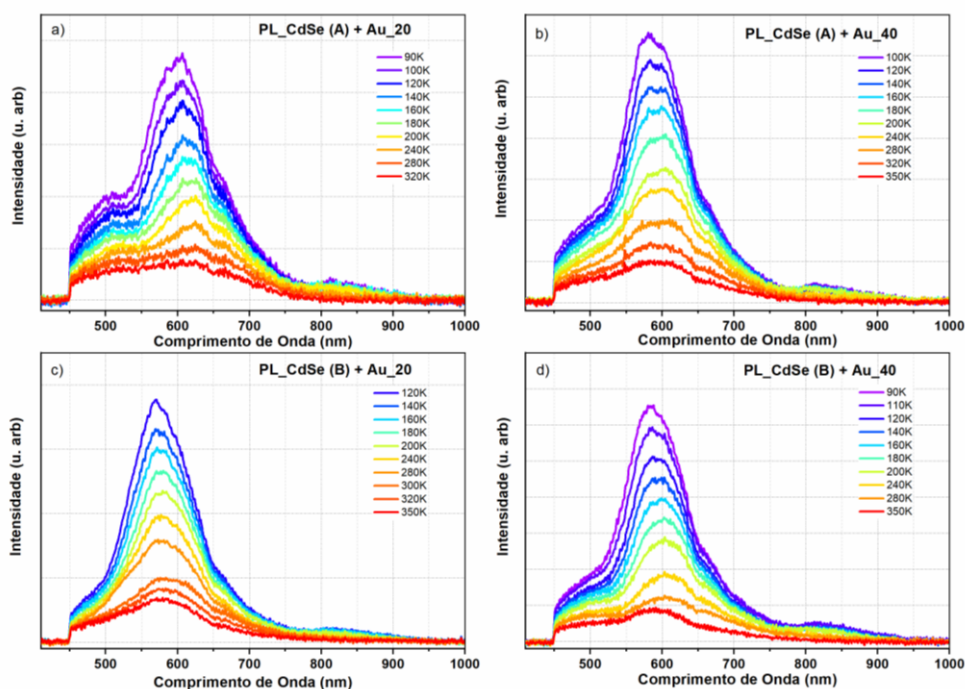
Fonte: Autoria própria

4.2.2. Espectro de Fotoluminescência dos Filmes de AuNPs/CdSe-PQs

Espectros de fotoluminescência dos filmes de PQs de CdSe misturados as AuNPs na matriz de PVA foram obtidos excitando os filmes com um feixe laser contínuo de 405 nm e variando a temperatura de 77 K a 360 K. De acordo com os espectros mostrados na Figura 4.10, existe uma dependência na intensidade da PL em função da temperatura. Isto é, observa-se que a intensidade da PL diminui com o aumento da temperatura, no intervalo de temperaturas medidas, e para temperaturas

maiores ou iguais a do ambiente a intensidade da PL tende a zero, tal como nos filmes puros de CdSe.

Figura 4.10. Espectros de fotoluminescência dos filmes de PQs de CdSe misturados com AuNPs em função da temperatura.



Fonte: Autoria própria

Observa-se que os espectros de PL da mistura de PQs de CdSe e AuNPs assemelham-se aos da PL dos PQs de CdSe sem os AuNPs, pois as AuNPs têm uma PL negligenciável. Eles são constituídos por 3 bandas, duas no visível e uma que começa do visível e se estende para a região do infravermelho, como mostra Figura 4.10. Emissões acima de 600 nm tendem à zero (extinguir) acima da temperatura ambiente, apenas existindo emissões de menor intensidade na região do visível.

Verifica-se que a presença das AuNPs desloca o pico de emissão máxima dos PQs, como indicado na tabela 4. Este fato mostra que há interação entre AuNPs e CdSe-PQs e esta interação influencia na PL dos PQs. Verifica-se ainda que da interação entre AuNPs e CdSe-PQs ocorre a diminuição da intensidade de PL dos PQs. Nas amostras de filmes de CdSe (A)+Au_20 e CdSe (A)+Au_40 a intensidade de fluorescência integrada reduziu 79.39% e 65.46% respectivamente. Nas amostras

de filmes de CdSe (B)+Au_20 e CdSe (B)+Au_40 verificou-se uma redução na intensidade de fluorescência integrada de 60.49% e 66.08% respectivamente.

Os resultados acima expostos mostram que as AuNPs atuam como quenchers [59], isto é, as AuNPs são capazes de suprimir a fluorescência dos PQs de CdSe do sistema. A diminuição da intensidade de emissão pode ser causada pelo processo de transferência de energia dos PQs de CdSe aos AuNPs [60], que ocorre devido ao fenômeno de transferência de energia de nanosuperfície (NSET) e que tal como a transferência de energia de ressonância de Forster (FRET), é a transferência de energia não radiativa entre dipolos, porém o aceitador de energia é a superfície das AuNPs.

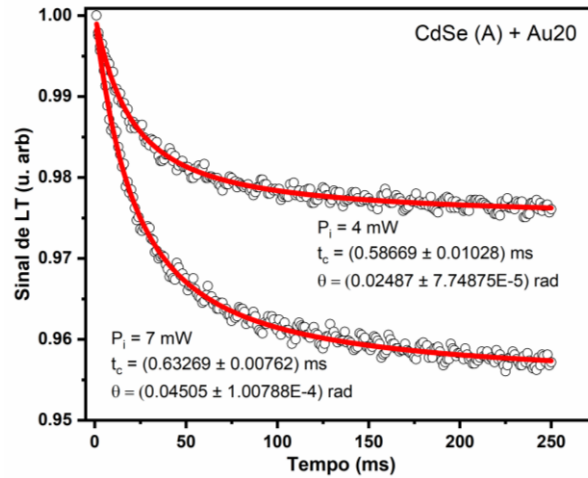
Tabela 4. Comprimentos de onda dos picos de absorção e emissão dos PQs de CdSe misturados com AuNPs, e eficiência de quenching (η_q).

Amostra	$\lambda_{max(abs)}(nm)$	$\lambda_{max(em)}(nm)$	Desvio (nm)	$\eta_q(\%)$
CdSe (A)	446	581	135	-----
CdSe (B)	466	589	123	-----
CdSe (A)+Au_20	551	610	59	79.39
CdSe (A)+Au_40	553	595	42	65.46
CdSe (B)+Au_20	550	585	35	60.49
CdSe (B)+Au_40	547	599	52	66.08

4.3. Lente Térmica e o Processo de Transferência de Energia

As medidas de Lente Térmica foram realizadas utilizando como fonte de excitação um feixe laser de Ar^+ operando em modo contínuo e no modo fundamental TEM_{00} , com emissão em $\lambda_{exc} = 514$ nm, potência variável de até 1 W e modulado por um chopper a 2 Hz. Como feixe de prova, foi empregado um laser de He-Ne também em modo contínuo TEM_{00} , com comprimento de onda $\lambda_p = 633$ nm e potência fixa de 5 mW. O sinal do efeito de Lente Térmica foi capturado por um osciloscópio digital e transferido para um computador, onde os dados são processados por meio de um software específico.

Figura 4.11. Sinal de transiente de lente térmica obtido usando a amostra de filme de PQs de CdSe (A) + Au₂₀ na matriz de PVA



A Figura 4.11 mostra o sinal de transiente de lente térmica obtido usando a amostra de filme de PQs de CdSe (A) + Au₂₀ na matriz de PVA. O Sinal de transiente decai em função do tempo, o que indica a formação de uma lente divergente ($ds/dT < 0$). Isto significa que o índice aumenta radialmente do centro do feixe de excitação para a sua borda, assim, divergindo o feixe de prova [62]. A linha sólida representa o ajuste teórico obtido usando a Equação 3.7. Com base no ajuste foram encontrados os valores do tempo característicos t_c de ocorrência do efeito de LT e a diferença de fase θ . Para todas as amostras, o sinal de transiente de lente térmica foi obtido em função da potência do laser de excitação, como exemplificado na Figura 4.11.

4.3.1. Medidas de Difusividade

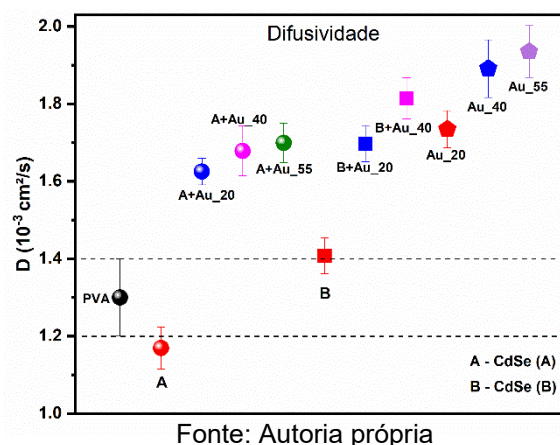
A difusividade térmica D do material indica o quão rápido o calor se difunde na amostra. Através dos valores do t_c obtidos, a difusividade é calculada com base na Equação 3.9. De notar que para pequenas variações da potência (no limite da técnica de LT) o t_c é quase o mesmo, como mostrado na Figura 4.11. Para a análise foto-térmica é importante conhecer as propriedades termo-ópticas, os valores da condutividade térmica k e ds/dT , da matriz PVA. De acordo com Pilla et al [18], os valores desses parâmetros são, $k = 2.1 \times 10^{-3} \text{ W/cmK}$ e $ds/dT = 0.8 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$.

A Tabela 4.5 mostra os valores médios da difusividade das amostras estudadas. Para os filmes de AuNPs, nota-se um aumento da difusividade com o aumento da concentração dos nanopartículas de Au. O valor da difusividade desses filmes é sempre maior que valor da difusividade dos filmes de PVA, $1,3 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, encontrado na literatura [18], o que significa que os AuNPs contribuem significativamente para a difusividade dos filmes e consequentemente alteram as propriedades térmicas da matriz polimérica de PVA.

Tabela 4.5. Valores médios da difusividade dos filmes de AuNBs e PQs de CdSe

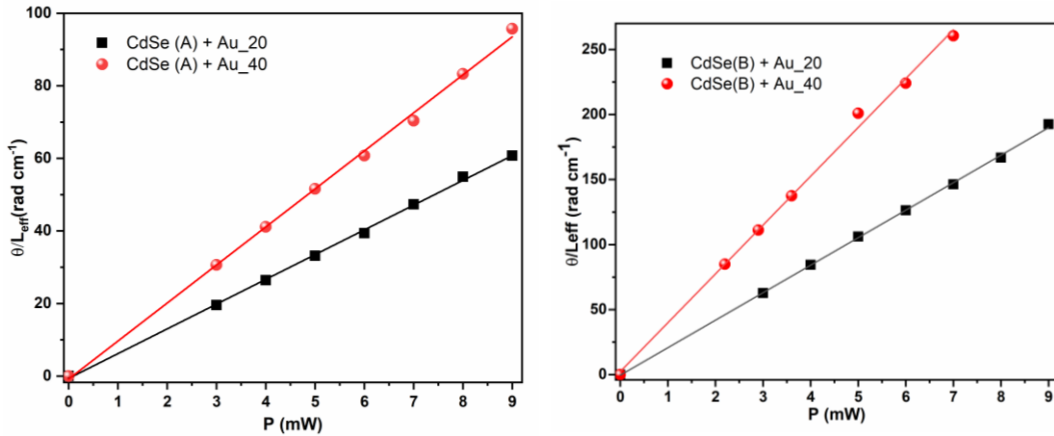
Amostra	D Média ($10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$)	Erro
Au_20	1.73	0.04
Au_40	1.89	0.07
Au_55	1.93	0.06
CdSe(A)	1.17	0.05
CdSe(B)	1.41	0.04
CdSe(A)+20	1.63	0.03
CdSe(A)+40	1.68	0.06
CdSe(A)+55	1.69	0.05
CdSe(B)+20	1.69	0.04
CdSe(B)+40	1.81	0.05

Figura 4.12: Difusividade dos filmes de AuNPs e PQs de CdSe



Por outro lado, os PQs de CdSe não alteram o valor da difusividade do PVA do sistema, o que significa que as propriedades térmicas da matriz PVA não se alteram com a adição de CdSe durante a excitação com um feixe laser de 514 nm. Em relação aos filmes da mistura dos AuNBs e PQs de CdSe, observa-se que a difusividade cresce com o aumento do tamanho dos AuNBs e do diâmetro dos PQs de CdSe, tal como ilustra a Figura 4.12. Também se observa uma ligeira diminuição desse valor em relação ao dos filmes puros de AuNBs, fato que resulta da diminuição do volume dos AuNBs nos filmes da mistura.

Figura 4.13: Diferença de fase θ/L_{eff} em função da potência de excitação do laser



Fonte: Autoria própria

A Figura 4.13 mostra a diferença de fase θ em função da potência de excitação do laser. Observa-se que θ variar linearmente com a potência de excitação, como esperado de acordo com a Equação 3.10, ou seja, estamos dentro dos limites do modelo teórico da LT, onde há pequenas variações de fase. Observa-se que quanto maior o tamanho dos AuNPs, maior é a inclinação da reta de ajuste. Isto demonstra que o sinal de lente depende do tamanho dos AuNPs, e quanto maior o tamanho mais intenso é o efeito fototérmico.

4.3.2. Eficiência de Transferência de Energia

Para obter a eficiência quântica η dos PQs de CdSe foi calculado o valor da constante $C = (601.8 \pm 2)W^{-1}$, que está relacionado com o meio, PVA. Através da Equação 3.13 calculou-se o valor de η , 0.98 e 0.92 para os PQs de CdSe (A) e CdSe (B), respectivamente. Como esperado, o valor η decresce com o aumento do tamanho dos PQs, enquanto φ aumenta com o tamanho, como mostram os dados da tabela, e estes resultados estão de acordo com [62, 13]. Este resultado pode ser explicado considerando que os PQs de menor tamanho possuem maior *gap* de energia, por conseguinte o espaçamento entre os níveis de energia é maior, o que diminui a probabilidade de decaimento não radiativo e aumenta η [62].

O sistema em estudo é composto por PQs de CdSe e AuNPs, onde apenas os PQs são emissores de luz. O fenômeno de transferência de energia é bem conhecido para sistemas como estes. A sobreposição (overlap) entre os espectros de absorção

e emissão pode indicar a possibilidade de ocorrência deste fenómeno, como a Transferência de Energia de Ressonância de Forster (FRET).

A adição dos AuNBs aos PQs de CdSe na matriz de PVA modifica a constante C de 601.8 W^{-1} para 122.2 W^{-1} e 150 W^{-1} para as amostras com Au_20 e Au_40, respectivamente, e considerando $\varphi = 1$ para os AuNPs, o sinal de lente térmica $\Theta_{Au} = C_{Au}$. Para os filmes de CdSe e Au na matriz de PVA, a fração de energia convertida em calor do sistema $\varphi_{sis} = \varphi_{CdSe+Au}$, de acordo com [62], é dada como

$$\varphi_{sis} = \frac{\Theta_{sis}}{\Theta_{Au}} \quad (4.2)$$

Tabela 4.6. Resultados de transferência de energia entre os PQs de CdSe e os AuNPs, obtidos usando a técnica de LT a temperatura ambiente

Amostra	$\langle \lambda_{em} \rangle \text{nm}$	$\Theta_{sis} (\pm 4 \text{ W}^{-1})$	$\varphi_{sis} (\pm 0.02)$	$\eta_{TECdSe \rightarrow Au} (\pm 0.01)$
CdSe(A)	642	126.38	0.21	-----
CdSe(A)+Au_20 μL	642	95.32	0.78	0.53
CdSe(A)+Au_40 μL	642	114	0.76	0.55
CdSe(B)	633	148.67	0.25	-----
CdSe(B)+Au_20 μL	633	110.55	0.90	0.42
CdSe(B)+Au_40 μL	633	103.81	0.70	0.67

A Tabela 4.6, mostra os resultados de transferência de energia entre os PQs de CdSe e os AuNPs na matriz de PVA, obtidos usando a técnica de LT a temperatura ambiente. Com base nas medidas de LT foi obtido a fração de energia convertida em calor φ_{sis} do sistema, cuja relação com a eficiência de transferência de energia η_{TE} de acordo com [13] é:

$$\phi_{sis} = 2 - \eta_{PQS} \frac{\lambda_{exc}}{\langle \lambda_{em} \rangle} - \eta_{TE} \frac{\lambda_{exc}}{\langle \lambda_{abs} \rangle} \quad (4.3)$$

onde η_{PQS} é a eficiência quântica dos PQs de CdSe, λ_{exc} é o comprimento de onda de excitação, $\langle \lambda_{em} \rangle$ é o comprimento de onda médio de emissão, $\langle \lambda_{abs} \rangle$ é o

comprimento de onda médio de absorção dos AuNBs. φ_{sis} é obtido através da Equação 3.11, usando os valores experimentais de θ_{sis} e C_{Au} .

Nos dois conjuntos de amostras, CdSe (A) + AuNBs e CdSe (B) + AuNBs, observa-se o decréscimo do φ_{sis} com o aumento do tamanho dos AuNBs, e simultaneamente um crescimento de $\eta_{TE_{CdSe \rightarrow Au}}$. Uma das explicações para o aumento de $\eta_{TE_{CdSe \rightarrow Au}}$ está associado com a proximidade dos PQs de CdSe aos AuNBs, de acordo com a transferência de energia entre um doador e uma superfície metálica NSET.

Com base nos dados experimentais da emissão dos filmes de AuNBs/CdSe-PQs, determinamos a distância $R_{0(NSET)}$ usando a equação (2.12). Os valores de ω_F e k_F são $8.4 \times 10^{15} s^{-1}$ e $1.2 \times 10^{10} m^{-1}$ para o Au bulk [49]. substituindo os valores de λ_D e as eficiências quânticas $\eta_{CdSe(A)} = 0.98$ e $\eta_{CdSe(B)} = 0.92$, obtivemos o $R_{0(NSET)}$ entre 104 e 108 Å, como indica a tabela 4.6. Esses valores são maiores que os valores previsto para o raio de Forster, 20 - 90 Å [48], o que significa que a abordagem NSET é a mais adequada para os sistemas estudados. A distâncias R entre os PQs de CdSe e as AuNBs foi determinada usando os valores da η_{TE} obtidos na LT e a Equação (2.13), os resultados são apresentados na tabela 4.7.

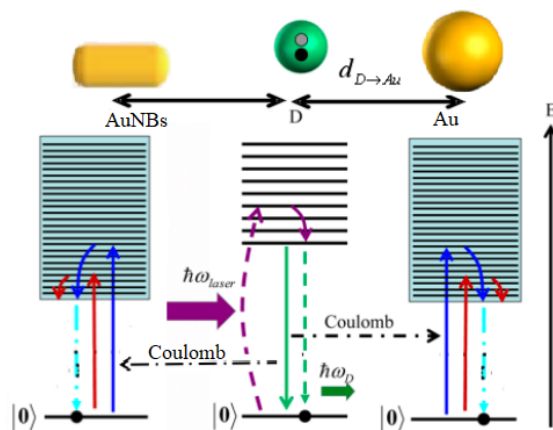
Tabela 4.7. Valores da eficiência de transferência de energia (η_{TE}) obtidos usando a técnica de LT e a distância R entre os PQs de CdSe e AuNBs.

Amostra	η_{TE} (± 0.01)	$R_{0(NSET)}(\text{\AA})$	R ($\text{\AA}$)
CdSe(A)+Au_20	0.53	108.5	105.2
CdSe(A)+Au_40	0.55	106.8	101.6
CdSe(B)+Au_20	0.42	104.2	102.9
CdSe(B)+Au_40	0.67	105.3	88.2

Os resultados obtidos mostram que com o aumento do tamanho das AuNBs, a distância entre os PQs de CdSe e a superfície das AuNBs diminui, quanto menor é essa distância menor é a fração da energia convertida em calor pelo sistema e maior é a transferência de energia. Resultados similares nos quais a eficiência de

transferência de energia aumenta com a diminuição da distância entre o doador e a superfície das AuNPs são reportados na literatura [43, 45 e 49]. Com base nos resultados obtidos, propomos o modelo apresentado na Figura 4.14, como modelo de transferência de energia entre os CdSe e AuNPs:

Figura 4.14. Modelo de transferência de energia entre os CdSe e AuNPs, o CdSe transfere energia para uma nanoesfera de Au e para um nanobastão de ouro.



Fonte: Autoria própria

Na Figura 4.14 mostra-se um PQ de CdSe (doador) interagindo com AuNPs (aceitadores) em sua vizinhança, isto é, um dipolo após ser excitado pela luz laser, transfere energia as nanosuperfícies metálicas próximas.

4.4. Microscopia Eletrônica de Transmissão

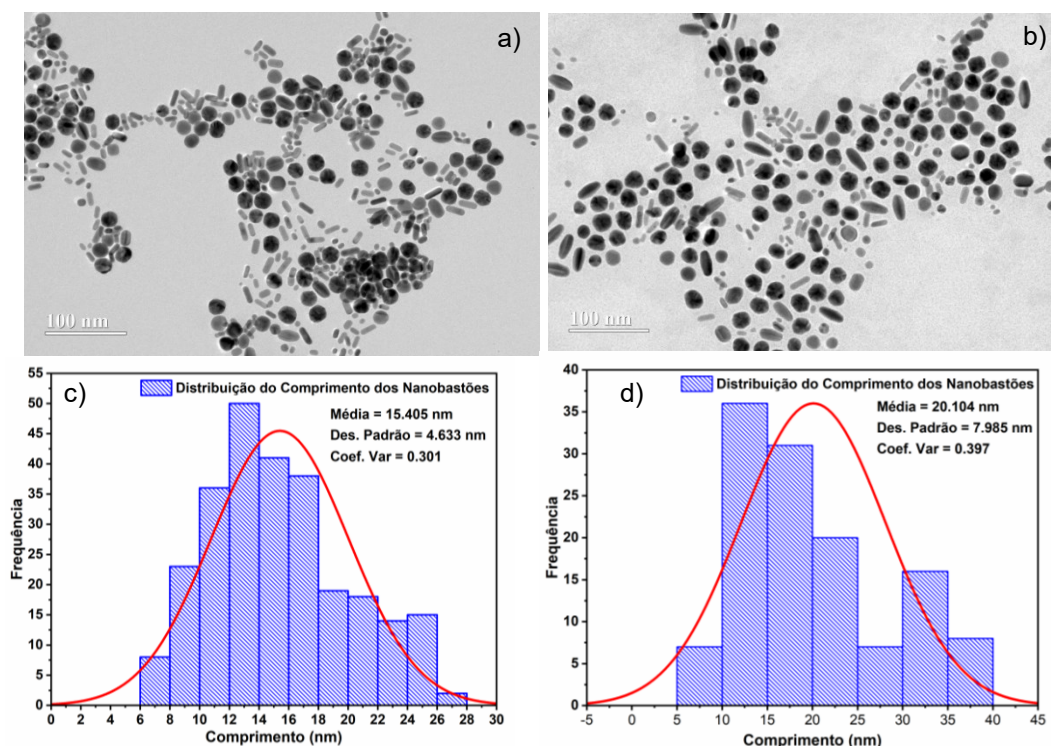
A morfologia (tamanho e forma) das soluções coloidais de PQs e AuNPs, foi caracterizada por microscopia eletrônica de transmissão (MET). As medidas de MET dessas soluções foram realizadas no Laboratório Multiusuário de Alta Resolução LABMIC da Universidade Federal de Goiás (UFG), cujo resultados são apresentadas nesta seção.

4.4.1. Análise do Comprimento dos AuNPs por imagens de TEM

A Figura 4.15 a) e b) mostra as imagens de MET das soluções coloidais das amostras de AuNPs_20 e AuNPs_40, respectivamente. Observa-se uma distribuição uniforme das nanopartículas e existe uma mistura de nanopartículas em forma de esferas e bastões de diferentes tamanhos. Observa-se ainda que o tamanho médio

dos nanobastões da amostra AuNPs_40 é relativamente maior que o da amostra AuNPs_20. O aumento do tamanho das AuNPs depende da concentração da solução de crescimento, AgNO_3 , um fenômeno que é conhecido na comunidade científica.

Figura 4.15. Imagem de MET das amostras de soluções coloidais de nanopartículas de ouro, (a) AuNPs_20 e (b) AuNPs_40. Distribuição de comprimentos dos nanobastões das amostras (c) AuNPs_20 e (d) AuNPs_40.



Fonte: a) e b) LABMIC/UFG- c) e d) autoria própria

A Figura 4.15 c) e d) mostra a distribuição dos comprimentos dos nanobastões das amostras de AuNPs_20 e AuNPs_40, respectivamente. As AuNPs_20 apresentam um comprimento que varia de 7.16 nm a 26.86 nm, comprimento médio de 15.41 nm e largura média de 6.56 nm. Por outro lado, as AuNPs_40 possuem um comprimento entre 0.15 nm e 37.67 nm, comprimento médio de 20.10 nm e largura média de 8.43 nm, o que mostra o aumento do tamanho dos nanobastões.

Determinamos os coeficientes de variação (Coef. Var) das duas distribuições e observamos que o tamanho dos nanobastões é heterogêneo em ambas as distribuições, sendo que as AuNPs_40 apresentam maior grau de heterogeneidade em relação aos AuNPs_20. A variedade dos tamanhos dos nanobastões é a causa do

alargamento da banda longitudinal observada nos espectros de absorção. A medida do tamanho das nanopartículas foi feita com auxílio do software ImageJ 1.52a.

Com base nos valores do comprimento e largura dos nanobastões de Au, determinamos a razão de aspecto AR. Para a solução coloidal AuNPs_20, os nanobastões possuem AR = 2.32 e para as AuNPs_40 AR = 2.61. O aumento do AR justifica o deslocamento para o vermelho observado no pico de absorção da banda longitudinal (Figura 4.1) da amostra AuNPs_20 para AuNPs_40.

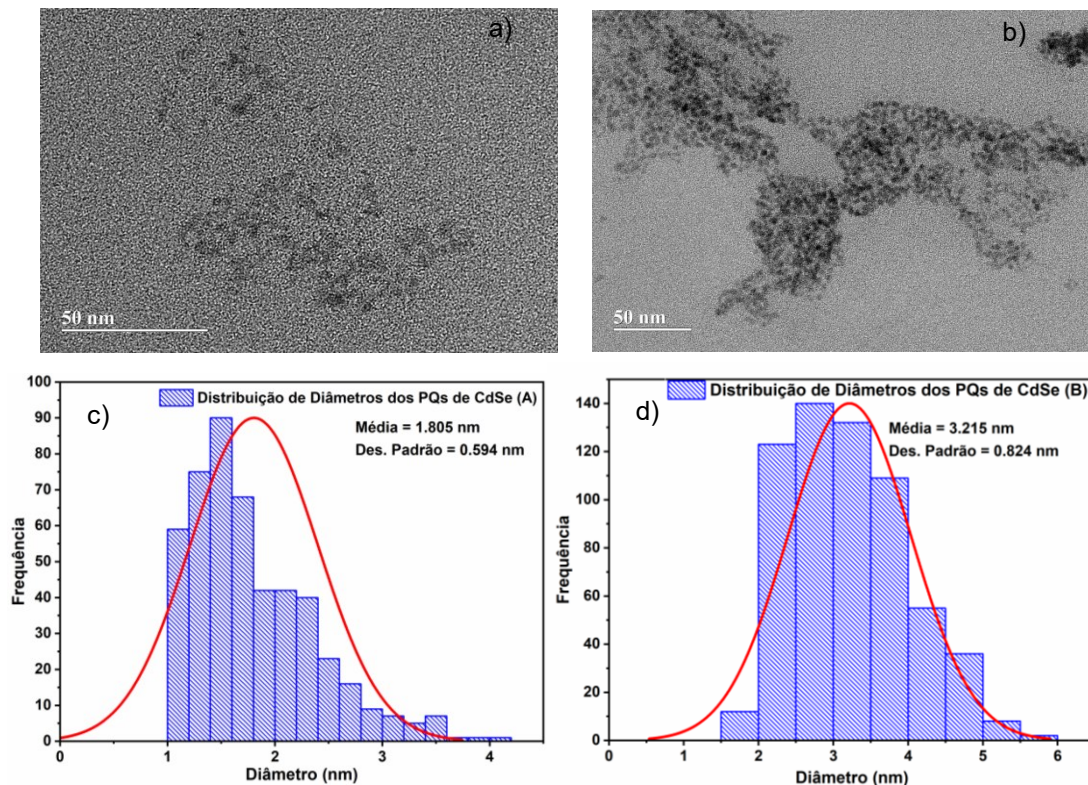
4.4.2. Análise do Diâmetro dos PQs de CdSe por imagens de MET

A Figura 4.16 a) e b) mostra as imagens de TEM das soluções coloidais das amostras de PQs de CdSe (A) e CdSe (B), respectivamente. Observa-se que os PQs, funcionalizados com MPA, estão distribuídos de modo uniforme. A figura b), CdSe (B), mostra a presença de impurezas que podem resultar tanto dos agentes precursores que não reagiram, bem como de subprodutos da síntese que não foram retirados durante a purificação.

Nas Figura 4.16 c) e d) apresenta-se a distribuição dos tamanhos dos PQs em cada uma das amostras. Os PQs de CdSe (A) apresentam tamanhos que variam de 1 a 2.15 nm e um tamanho médio de 1.81 nm. Os PQs de CdSe (B) possuem tamanhos que variam de 1.96 a 7.57 nm e tamanho médio de 3.22 nm. Estes valores são aproximados aos determinados pela equação de Yu, 1.94 e 2.32 nm, usando os dados do espectro de absorção.

O aumento do tamanho dos PQs da amostra CdSe (A) para a (B), confirma a razão do deslocamento para o vermelho do comprimento de onda do primeiro pico de absorção excitônica. Este aumento do tamanho dos PQs depende do tempo de reação das soluções precursoras.

Figura 4.16. Imagem de MET das amostras de soluções coloidais de PQs, (a) CdSe (A) e (b) CdSe (B). Distribuição dos tamanhos dos PQs das amostras (c) CdSe (A) e (d) CdSe (B).



Fonte: a) e b) LABMIC/UFG, c) e d) autoria própria

Tabela 4.8. Valores médios do tamanho das nanopartículas estudadas.

Amostra	L. Médio (nm)	Des. Padrão (nm)	Erro (nm)
AuNPs_20	15	6.564	1
AuNPs_40	20	8.432	2
CdSe (A)	1.8	0.595	0.2
CdSe (B)	3.2	0.824	0.2

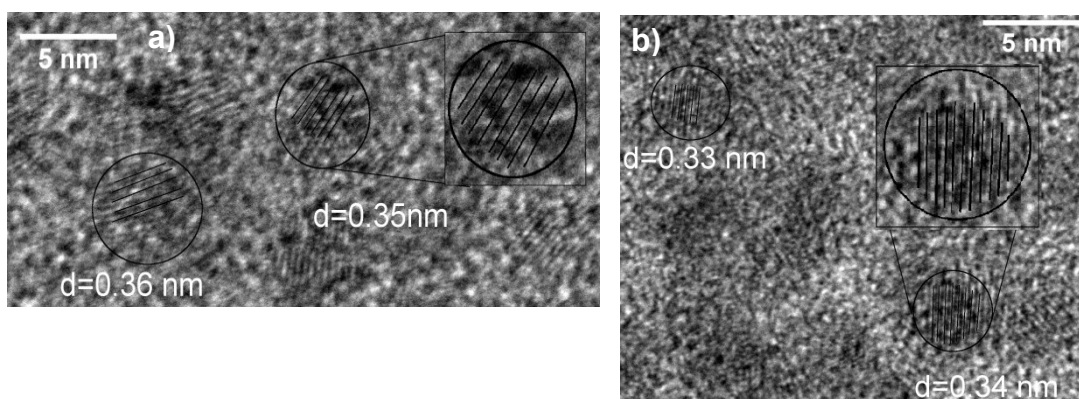
4.5. Análise de Parâmetro de Rede e Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raio-X (EDS)

A Figura 4.17 a) e b) mostra as imagens de alta resolução de MET (HRMET) das soluções coloidais dos PQs de CdSe (A) e CdSe (B), respectivamente. Observam-se planos de rede contínuos e bem resolvidos ao longo de nanopartículas individuais,

o que indica estruturas altamente cristalinas nos PQs de CdSe analisados. Usando as transformadas de Fourier (FFT) das imagens de HRMET, determinou-se a distância entre os planos cristalinos d_{hkl} dos PQs.

A distância entre os planos cristalinos d_{hkl} dos dois PQs de CdSe são aproximadamente 3.6 Å para o CdSe (A) e 3.4 Å para o CdSe (B), como indicado na Figura 4.17 a) e b), respectivamente. Estes valores estão de acordo com o valor teórico (3.51 Å) e experimental (3.50 Å) apresentados por M. Sharma et al (2011) [64], valor experimental (3.6 Å) também obtido por Junior (2017) [30]. Esta distância entre os planos atômicos corresponde a d_{111} da fase z-CdSe [30].

Figura 4.17. Imagem de HRMET das soluções coloidais de PQs de (a) CdSe (A) e (b) CdSe (B) e suas respectivas distâncias interplanares.

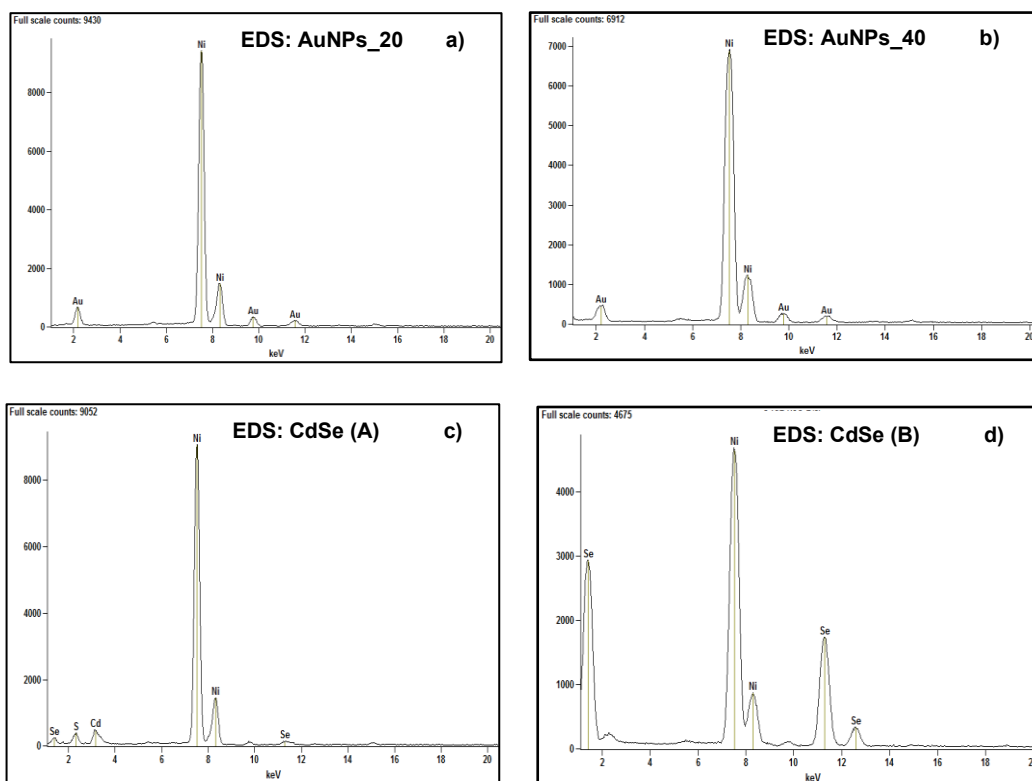


Fonte: Adaptado de LABMIC/UFG

Com base na espectroscopia de energia Dispersivo (EDS), foram identificados os elementos constituintes das soluções coloidais de AuNPs e PQs de CdSe. A Figura 4.18 a) e b) mostra os espectros da contagem de raios-X em função da energia dos mesmos, nas amostras de AuNPs_20 e 40. Os espectros mostram a presença de Au em ambas as amostras. Os picos de níquel (Ni) são referentes ao material usado como suporte reticulado durante a realização das medidas no microscópio.

A Figura 4.18 c) e d) mostra os espectros de EDS das amostras de PQs de CdSe (A) e (B). O espectro da amostra CdSe (A) mostra a presença dos elementos Se, S e Cd. Na amostra CdSe (B), foram identificados os mesmos elementos exceto o Cd. Os picos de níquel (Ni) são referentes ao material usado como suporte reticulado durante a realização das medidas no microscópio, como referido anteriormente.

Figura 4.18. Espectros de EDS das amostras de a) AuNPs_20, b) AuNPs_40 e PQs de c) CdSe (A) e d) CdSe (B).



Fonte: LABMIC/UFG

CAPÍTULO 5

5. CONCLUSÕES e PERSPECTIVAS FUTURAS

Neste trabalho foram sintetizados e estudadas as propriedades termo-ópticas de filmes finos de pontos quânticos de CdSe funcionalizados com MPA (ácido 3-mercaptopropiônico) e nanopartículas de Au em uma matriz de PVA (Álcool polivinílico - $[-CH_2CHOH-]_n$). Para o estudo das propriedades termo-ópticas foram realizadas medidas de absorção óptica, fotoluminescência e lente térmica. A análise estrutural foi feita com base nas medidas de microscopia de transmissão eletrônica e espectroscopia de energia dispersiva.

Primeiro foram caracterizadas as soluções das NPs de Au (15.4 e 20.1 nm de comprimento) e PQs de CdSe (1.8 e 3.2 nm de diâmetro) usadas na síntese dos filmes. Através do espectro de absorbância pode-se concluir que as soluções de NPs de Au são homogêneas e compostas por uma mistura de nanoesferas e nanobastões, tendo maior concentração de nanoesferas. As soluções de nano-cristais de CdSe estão sob regime confinamento quântico, ou seja, são constituídas por PQs cujos picos de absorção excitônica sofrem um deslocamento para o vermelho com o aumento do diâmetro.

O espectro de absorção dos filmes mostrou que houve a deposição dos PQs de CdSe e NPs de Au na matriz de PVA. Esta matriz não altera as propriedades de ópticas, mas desloca a banda longitudinal das AuNPs para o vermelho, pois estas são sensíveis a mudança da constante dielétrica do meio. Do estudo conclui-se também que a mistura de AuNPs e PQs de CdSe amplia a região de absorção dos filmes puros de CdSe para todo o espectro visível, e melhora intensidade de absorção destes.

A análise de fotoluminescência dos filmes de PQs de CdSe mostrou que os picos de emissão são deslocados para o vermelho com o aumento do diâmetro, mais uma evidência de ocorrência de confinamento quântico nas amostras. As emissões dos PQs de CdSe ocorrem por mecanismos de recombinação de pares de elétron-buraco livres e por elétron-buraco armadilhados nos defeitos da superfície. A fotoluminescência diminui com o aumento da temperatura no intervalo de 77 K a 360 K. Esta dependência inversa da temperatura, resulta do fato de o aumento da

temperatura ativar e favorecer processos não radiativos para a recombinação dos pares elétron-buraco.

A medição da energia não radiativa pela técnica de lente térmica demonstrou a ocorrência de transferência de energia no sistema formado por PQs de CdSe e AuNPs. A eficiência de transferência melhora com o aumento do tamanho das AuNPs, pois a distância entre os PQs de CdSe e a superfície das AuNPs diminui, permitindo melhor acoplamento entre eles.

A adição das AuNPs aos PQs de CdSe amplia o espectro de absorbância para toda a região visível, reduz a intensidade da PL pelo processo de transferência de energia dos PQs de CdSe (doador) para as AuNPs (aceitador).

Neste sentido, a perspectiva futura desta pesquisa é a aplicação dos PQs de CdSe e NPs de Au em um substrato vítreo adequado para a confecção de placas fotovoltaicas, pois o nanocompósito se mostra promissor para a aplicação em dispositivos fotovoltaicos.

APÊNDICE

A. Determinação da Cintura do Feixe Laser

Para a realização das medidas com a técnica de LT é necessário determinar os parâmetros geométricos m e V , dados pela equação (4). Esses dois parâmetros são importantes no ajuste dos dados experimentais usando a equação de lente térmica (3). Esses parâmetros geométricos dependem das características dos feixes laser, a cintura do feixe de excitação w_{0e} , a cintura do feixe de prova w_{0p} , o raio do feixe de prova na amostra w_p , e o parâmetro confocal do feixe de prova Z_c .

Sabe-se que o perfil de intensidade do feixe gaussiano do modo TEM₀₀ é dado por:

$$I(r) = I(0) \exp\left(-\frac{2r^2}{w^2(z)}\right) \quad (A1)$$

Com

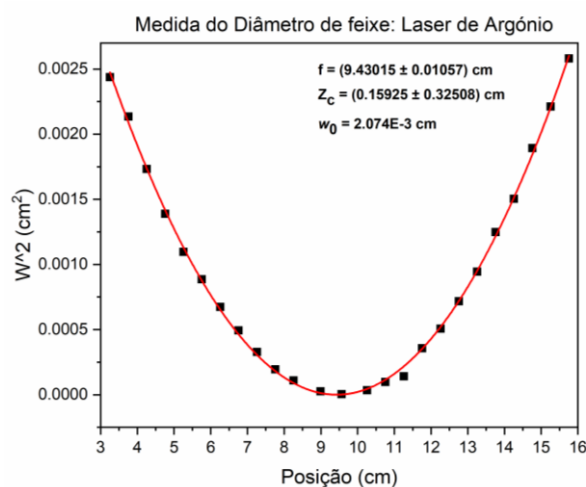
$$w^2(z) = w_0^2 \left[1 + \left(\frac{z - Z_1}{Z_c} \right)^2 \right] \quad (A2)$$

onde w_0 é a cintura do feixe em $z = z_0$, Z_c é o parâmetro confocal, dado por:

$$Z_c = \frac{\pi w_0^2}{\lambda} \quad (A3)$$

Para obter as cinturas dos feixes laser usados, foi utilizado um medidor de diâmetro de feixe (Beam Profiler da Thorlabs, modelo BP104-UV). Foram medidos os valores do diâmetro do feixe laser D em função da posição z , variando a posição em ambos os lados em relação ao ponto onde localiza-se o menor diâmetro do feixe. Com base nos dados obtidos foi plotado o gráfico de w^2 em função da posição z , como ilustra o gráfico.

Figura A1. Quadrado do laser de da cintura de feixe Árgon em função da posição da lente convergente de $f = 10$ cm



Fonte: Autoria própria

A linha sólida no gráfico representa o ajuste com a equação da parábola

$$y = A + A \left[\frac{x - f}{Z_c} \right]^2, \text{ com } w_0^2 = A, z=x \text{ e } Z_1=f, \text{ sendo } f \text{ a distância focal da lente. Com}$$

base no ajuste foram obtidos o w_0 , Z_c e f , valores necessários para a determinação dos parâmetros geométricos, listados na tabela.

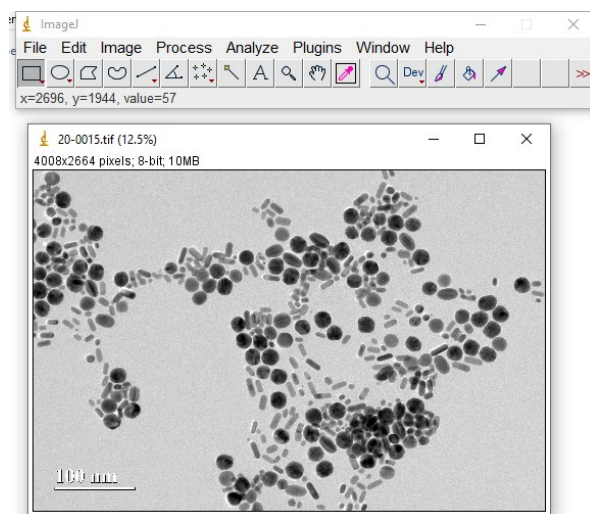
Parâmetros	
m	65.08
V	1.73
$w_{0e} (\pm 5\% \mu\text{m})$	20.7
$w_{0p} (\pm 5\% \mu\text{m})$	47.7
$W_p (\mu\text{m})$	94.1
$Z_c (\text{cm})$	1.13
$\lambda_{\text{exc}} (\text{nm})$	541
$\lambda_p (\text{nm})$	633

B. Determinação do Tamanho das Nanopartículas

A medida do tamanho das nanopartículas usando as imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET) foi feita com auxílio do software ImageJ 1.52^a, conforme descrevemos a seguir.

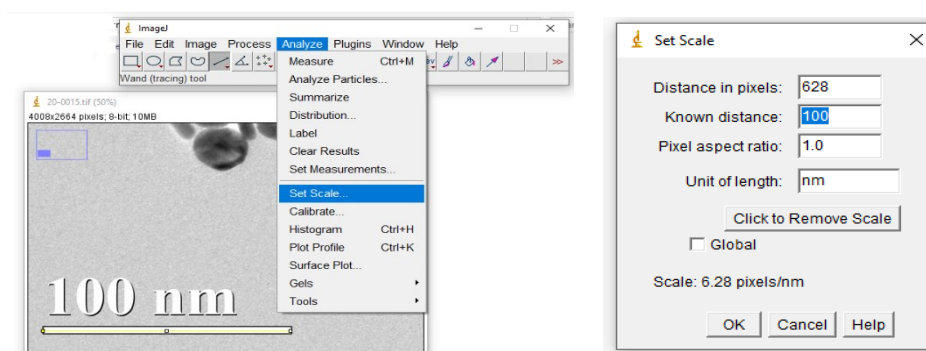
De posse das imagens de MET, abrimos a imagem a ser analisada no software ImageJ, clicando na opção “file” e de seguida “open”, como mostra a Figura 1B.

Figura 1B. Software ImageJ 1.52^a e como importar uma imagem



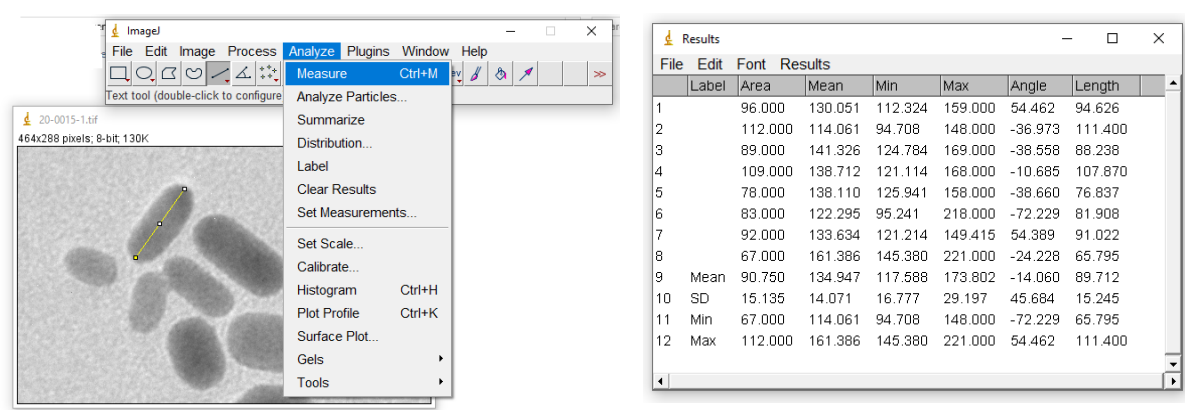
Definir a escala que é dada na imagem de MET no software, pois o software lê pixels e não comprimento. Para tal, medimos a reta da escala da imagem dada com a linha reta do software, clicar na opção “analyze”, e “set escala”. O Software converte automaticamente o comprimento em pixels e na caixa de texto devemos indicar o comprimento conhecido e a unidade, conforme ilustra figura. Deste modo estará definida a escala.

Figura B2. Definição da escala a usar para medir o tamanho das nanopartículas



Com a escala definida, selecionar a parte da imagem em que irá medir o tamanho das nanopartículas e fazer o “zoom”. Com a linha reta, medir o comprimento da nanopartícula, clicar na opção “analyze” e “measure”. Na tela aparece uma caixa de texto com o tamanho medido, conforme mostra a figura.

Figura B3. Procedimento de medição do tamanho das nanopartículas



Fazer o mesmo para todas as nanopartículas e gerar o histórico das medidas, com o valor mínimo e máximo, valor médio e o desvio padrão.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Vitoretia, A. et al. Células Solares Sensibilizadas por Pontos Quânticos Quim. Nova, Vol 40, No. 4, 436-446, 2017. <http://dx.doi.org/10.21577/0100-4042.20160192>
- [2] Rühle, S.; Shalom, M.; Zaban, A. Quantum-Dot-Sensitized Solar Cells; ChemPhysChem 2010, 11, 2290. <https://doi.org/10.1002/cphc.201000069>
- [3] Ansari M. et al. Synthesis and characterization of poly(3-hexylthiophene): improvement of regioregularity and energy band *gap*. RSC Adv., 2018, 8, 8319. <https://doi.org/10.1039/c8ra00555a>
- [4] "Publications, Presentations, and News Database: Cadmium Telluride". National Renewable Energy Laboratory. Retrieved 23 February 2022. <https://www.nrel.gov/pv/cadmium-telluride-solar-cells.html>
- [5] "Assessment of critical thin film resources". Archived from the original (.doc file) on 2009-05-07. http://www.nrel.gov/pv/thin_film/docs/telluriumworldindustrialminerals2000.doc
- [6] Silva, F. A.; Viol, L. C. S.; Ferreira, D. L.; Alves, J. L. A.; Schiavon, M. A. O estado da arte da síntese de semicondutores nanocristalinos coloidais. Quim. Nova 2010, 33, 1933. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422010000900021>
- [7] Lifshitz, E. et al. Optical properties of CdSe nanoparticle films prepared by chemical deposition and sol-gel methods. Chemical Physics Letters, 288 (1998) 188 –196. [https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(98\)00283-8](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(98)00283-8)
- [8] Dabbousi, B.O. Rodriguez-Viejo, J. Mikulec, F.V. Heine, J.R. Mattoussi, H. Ober, R. Jensen, K.F. Bawendi, M.G. "(CdSe)ZnS Core-Shell Quantum Dots: Synthesis and Characterization of a Size Series of Highly Luminescent Nanocrystallites," Journal of Physical Chemistry B, Vol. 101, No. 46, 1997, pp. 9463-9475. <https://doi.org/10.1021/jp971091y>
- [9] Chaudhary, S. Ozkan, M. Chan, W.C.W. Trilayer hybrid polymer-quantum dot light-emitting diodes. Appl. Phys. Lett. 84 (2004) 2925–2927. <https://doi.org/10.1063/1.1699476>

- [10] Jasim, K. E. Quantum Dots Solar Cells. In: Kosyachenko, Leonid A. Solar Cells: new approaches and reviews. In TechOpen, 2015. Disponível em: <https://www.intechopen.com/books/solar-cells-new-approaches-and-reviews>
- [11] Zheng, D. et al. How do gold nanoparticles boost the performance of perovskite solar cells? Nano Energy, Vol. 94, April 2022, 106934. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2022.106934>
- [12] Truong, N.T, et al. Shape control of plasmonic gold nanoparticles and its application to vacuum-free bulk hetero-junction solar cells. J Mater Sci: Mater Electron (2020) 31: 22957–22965. <https://doi.org/10.1007/s10854-020-04822-5>
- [13] Camilo, N. S., Fraga, W. G., Filho, J. C., Pilla, V., Silva, B. A.T. T., Silva, M. A. T., Lourenço, S. A., Andrade, A. A. Optical and thermal characterization of a nanofluid of MPA-functionalized CdSe nanocrystals and Au nanorods: An energy transfer process analysis. Solid State Sciences 146 (2023) 107332. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2023.107332>
- [14] Guo, Z; Henry, L. L; Palshin, V; Podlaha, E. Synthesis of poly(methyl methacrylate) stabilized colloidal zero-valence metallic nanoparticles. J. Mater. Chem. 16 (2006) 1772–1777. <https://doi.org/10.1039/B515565G>
- [15] Suo, B. et al. Poly (vinyl alcohol) thin film filled with CdSe–ZnS quantum dots: Fabrication, characterization and optical properties. Materials Chemistry and Physics 119 (2010) 237–242. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2009.08.054>
- [16] Liu, S., He, J., Xue, J. Ding, W. Efficient fabrication of transparent antimicrobial poly(vinyl alcohol) thin films. *J Nanopart Res* 11, 553–560 (2009). <https://doi.org/10.1007/s11051-007-9321-8>
- [17] Zilio, S.C. Óptica Moderna - Fundamentos e Aplicações. Instituto de Física de São Carlos. Universidade de São Paulo. (2009) 209
- [18] Pilla, V. et al. Thermal Lensing in Poly(Vinyl Alcohol)/Polyaniline Blends. Journal of Polymer Science, Part B, 2002. <https://doi.org/10.1002/polb.10239>
- [19] Freitas Neto, Ernesto Soares de. Estudo de pontos quânticos semicondutores e semimagnéticos. 2013. 201 f. Tese (Doutorado em Ciências Exatas e da Terra) - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2013. <https://doi.org/10.14393/ufu.te.2013.2>

- [20] Pradeep, T. Nano: The Essentials: Understanding Nanoscience and Nanotechnology. Tata McGraw-Hill Publishing Company Limited, 2007.
<https://lccn.loc.gov/2008299561>
- [21] Klimov, Victor I., Nanocrystal Quantum Dots 2th ed., CRC: New York, 2010.
<https://doi.org/10.1201/9781420079272>
- [22] Alivisatos, A. P. Semiconductor Clusters, Nanocrystals, and Quantum Dots. Science 1996, 271 (5251), 933–937. <https://doi.org/10.1126/science.271.5251.933>
- [23] Efros, Al. L.; Efros, A. L.; Interband Absorption Light in a Semiconductors Sphere. Soviet Physics of Semiconductors 16, 772 - 775, 1982.
- [24] Santos, C. I. L.; Síntese e Caracterização de Pontos Quânticos Ambientalmente Amigáveis, Um Meio Simples de Exemplificar e Explorar Aspectos da Nanociência E Nanotecnologia em Cursos de Graduação. Quim. Nova, Vol. 43, No. 6, 813-822, 2020.
<http://dx.doi.org/10.21577/0100-4042.20170558>
- [25] Shen, H. B. Lin, Q., Wang, H., Qian, L., Yang, Y., Titov, A., Hyvonen, J., Zheng, Y. and Li, L. S. Efficient and Bright Colloidal Quantum Dot Light-Emitting Diodes via Controlling the Shell Thickness of Quantum Dots Acs Applied Materials & Interfaces, 2013, 5, 12011-12016. <https://doi.org/10.1021/am4038068>
- [26] Harrison, M. T., Kershaw, S. V., Burt, M. G., Rogach, A. L., Kornowski, A., Eychmüller, Alexander., and Weller, H. "Colloidal nanocrystals for telecommunications. Complete coverage of the low-loss fiber windows by mercury telluride quantum dot". Pure and Applied Chemistry, 2000, vol. 72, nº 1-2, pp. 295-307.
<https://doi.org/10.1351/pac200072010295>
- [27] Thon, S. M. and Sargent, E. H. "Colloidal quantum dot photovoltaics," Proc. SPIE 8110, Thin Film Solar Technology III, 81100N (13 September 2011);
<https://doi.org/10.1117/12.896654>
- [28] Ekimov, A. I., Hache, F., Schanne-Klein, M. C., Ricard, D., Flytzanis, C., Kudryavtsev, I. A., Yazeva, T. V., Rodina, A. V., and Al. L. Efros, "Absorption and intensity-dependent photoluminescence measurements on CdSe quantum dots: assignment of the first electronic transitions," J. Opt. Soc. Am. B 10, 100-107 (1993)
<https://doi.org/10.1364/JOSAB.10.000100>

- [29] Pietryga, J.M.; Park, Y. S.; Lim, J.; Fidler, A. F.; Bae, W. K.; Brovelli, S.; Klimov, V. I. Spectroscopic and device aspects of nanocrystal quantum dots. *Chem. Rev.* 2016, 116, 18, 10513–10622. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00169>
- [30] Souza Junior, João Batista. Síntese de nanoestruturas core/shell de Co/Au magnetoplasmônica e pontos quânticos de CdSe/ZnS. Tese (Doutoramento em Físico-Química) – Instituto de Química de São Carlos, USP, 2017. <http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/75/75134/tde-28072017-170738/>
- [31] SILVA, Anielle Christine Almeida. Pontos quânticos semicondutores sintetizados via soluções coloidais aquosas: estudos e aplicações nanobiotecnológicas. 2014. 142 f. Tese (Doutorado em Ciências Exatas e da Terra) - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2014. <https://doi.org/10.14393/ufu.te.2014.45>
- [32] William Yu, W., Qu, L., Guo, W., and Peng, X. Experimental Determination of the Extinction Coefficient of CdTe, CdSe and CdS Nanocrystals. *Chemistry of Materials* 2004 16 (3), 560-560. <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/cm033007z>
- [33] Coronado, E. A., Encina, E. R., Stefani, F. D. Optical properties of metallic nanoparticles: manipulating light, heat and forces at the nanoscale. *Nanoscale*, 2011, 3, 4042-4059. <https://doi.org/10.1039/C1NR10788G>
- [34] Sommerfeld, A., *Electrodynamics*, Academic Press, New York, 1952.
- [35] MAXIMINO, Fabio Lombardi. Caracterização de plasmons de superfície em filmes de metais nobres através de tunelamento ótico. 2011. Dissertação (Mestrado em Física) - Instituto de Física, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2011. <https://doi.org/10.11606/D.43.2011.tde-15052012-154158>
- [36] Rezende, S. M. *Materiais e Dispositivos Eletrônicos*. 2o ed. São Paulo: Editora Livraria da Física, 2004.
- [37] Xia, Y.; Xiong, Y.; Lim, B.; Skrabalak, S. E. Shape-controlled synthesis of metal nanocrystals: Simple chemistry meets complex physics? *Angewandte Chemie - International Edition*, vol. 48, n. 1, p. 60–103, 2009. <https://doi.org/10.1002/anie.200802248>

- [38] Takele, H., Greve, H., Pochstein, C., Zaporozhchenko, V., Faupel, F. Plasmonic properties of Ag nanoclusters in various polymer matrices. *Nanotechnology*, vol. 17, nº 14, 3499 (2006). <https://dx.doi.org/10.1088/0957-4484/17/14/023>
- [39] Huang, X.; El-Sayed, M. A. Gold nanoparticles: Optical properties and implementations in cancer diagnosis and photothermal therapy. *Journal of Advanced Research*, v. 1, n. 1, p. 13–28, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.jare.2010.02.002>.
- [40] Ferreira, C. A.; Uso de Nanobastões de Ouro para o Desenvolvimento de Aulas Práticas de Nanotecnologia. *Quim. Nova*, Vol. 40, No. 5, 594-601, 2017. <http://dx.doi.org/10.21577/0100-4042.20170021>
- [41] Mie, Gustav. Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metallösungen. *Annalen der Physik*, v. 330, n. 3, p. 377–445, 1908.
- [42] Link S, Mohamed MB, El-Sayed, M.A. Simulation of the optical absorption spectra of gold nanorods as a function of their aspect ratio and the effect of the medium dielectric constant. *J Phys Chem B* 1999; 103(16): 3073–7. <https://doi.org/10.1021/jp990183f>
- [43] Pons, T.; Medintz, I. L.; Sapsford, K. E.; Higashiya, S.; Grimes, A. F.; English, D. S.; Mattoussi, H. On the Quenching of Semiconductor Quantum Dot Photoluminescence by Proximal Gold Nanoparticles. *Nano Lett.* 2007, 7, 3157–3164. <https://doi.org/10.1021/nl071729+>
- [44] Chance, R. R.; Prock, A.; Silbey, R. Molecular fluorescence and energy transfer near interfaces. In *Advances in Chemical Physics*; J. Wiley & Sons: New York, 1978; Vol. 37; p 1. <https://doi.org/10.1002/9780470142561>
- [45] Zhang, X.; Marocico, C. A.; Lunz, M.; Gerard, V. A.; Gun'ko, Y. K.; Lesnyak, V.; Gaponik, N.; Susha, A. S.; Rogach, A. L.; and Bradley, A. L. Experimental and Theoretical Investigation of the Distance Dependence of Localized Surface Plasmon Coupled Förster Resonance Energy Transfer. *ACS Nano* 2014, 2, p 1273–1283. <https://doi.org/10.1021/nn406530m>
- [46] Yun, C. S.; Javier, A.; Jennings, T.; Fisher, M.; Hira, S.; Peterson, S.; Hopkins, B.; Reich, N. O.; Strouse, G. F. Nanometal Surface Energy Transfer in Optical Rulers, Breaking the FRET Barrier. *J. Am. Chem. Soc.* 2005, 127, 3115–3119. <https://doi.org/10.1021/ja043940i>

- [47] Clapp, A. R.; Medintz, I. L.; Mauro, J. M.; Fisher, B. R.; Bawendi, M. G.; Mattoussi, H. J. Am. Chem. Soc. 2004, 126, 301. <https://doi.org/10.1021/ja037088b>
- [48] Joseph R. Lakowicz. Principles of Fluorescence Spectroscopy. University of Maryland School of Medicine. 2006. Third Edition. https://doi.org/10.1007/978-0-387-46312-4_2
- [49] Jennings, T. L.; Singh, M. P.; Strouse, G. F. Fluorescent Lifetime Quenching near $d = 1.5$ nm Gold Nanoparticles: Probing NSET Validity. J. Am. Chem. Soc. 2006, 128, 16, 5462–5467. <https://doi.org/10.1021/ja0583665>
- [50] Rodrigues, Nicolau A. S.; Lasers: notas de aula. São Paulo: Editora Livraria da Física, 2019.
- [51] Andrade. A. A. et al; Thermal Lens Measurements of fluorescence Quantum Efficiency in Nd³⁺- doped Fluoride Glass. Journal of Non-Crystalline Solids 284 (2001) 255-260. [https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(01\)00411-2](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(01)00411-2)
- [52] Rohling, J. H.; Preparação e caracterização do vidro aluminossilicato de cálcio dopado com terras raras para emissão laser no infravermelho próximo e médio, Tese (Doutorado), Universidade Estadual de Maringá, 2004.
- [53] Andrade, A. A. Aplicações das técnicas de Lente Térmica e Z-scan no estudo dos sólidos dopados. Tese (Doutorado) - Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2002.
<http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/76/76132/tde-22052003-105220/>
- [54] Baesso, M. L., Shen, J. and Snook, R. D., “Mode Mismatched Thermal Lens Determination of temperature Coefficient of Optical Path Length in Soda Lime Glass at Different Wavelengths”, J. Appl. Phys., vol. 75, pp. 3733, 1994.
<https://doi.org/10.1063/1.356045>
- [55] Camilo, Nilmar Silva. Caracterização termo-óptica da matriz PANK dopada com CdS e Nd³⁺. 2021. 99 f. Dissertação (Mestrado em Física) - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2021. <https://repositorio.ufu.br/handle/123456789/32925>
- [56] SILVA FILHO, José Carlos da. Estudo dos parâmetros termo-óticos do vidro fosfato PANK:Nd³⁺ em função da temperatura. 2017. 98 f. Dissertação (Mestrado em Física) - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2017.
<http://dx.doi.org/10.14393/ufu.di.2017.157>

- [57] Caird, J. A.; Ramponi, A. J.; Staver, P. R.; Quantum efficiency and excited-state relaxation dynamics in neodymium-doped phosphate laser glasses, *J. Opt. Soc. Am. B.* 8 (1991) 1391–1403. <https://doi.org/10.1364/JOSAB.8.001391>
- [58] Huang, X.; Neretina, S.; El-Sayed, M. A. Gold Nanorods: From Synthesis and Properties to Biological and Biomedical Applications. *Adv. Mater.* 2009, 21, 4880. <https://doi.org/10.1002/adma.200802789>
- [59] Dong, L., Hou, C., Fa, H., Yang, M.; Wu, H.; Zhang, L. and Huo, D. Highly Sensitive Fluorescent Sensor for Cartap Based on Fluorescence Resonance Energy Transfer Between Gold Nanoparticles and Rhodamine B. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, vol. 18, p. 2441–2449, 2017. <https://doi.org/10.1166/jnn.2018.14283>
- [60] Oliveira J. Estudo da síntese de nanopartículas de ouro e bioconjugação com proteínas para desenvolvimento de nanosensores. Tese (Doutorado) Rede Nordeste de Biotecnologia –Renorbio Universidade Federal Do Espírito Santo –UFES. 2016. <http://repositorio.ufes.br/handle/10/7137>
- [61] Swierzevska, M.; Lee, S.; Chen, X. The design and application of fluorophore–gold nanoparticle activatable probes. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2011, 13, 9929–9941. <https://doi.org/10.1039/c0cp02967j>
- [62] Martins, V. M., Andrade, A. A., Pilla, V., Messias, D.N. Determination of the energy transfer efficiency between CdSe/ZnS quantum dots with two different sizes through a photothermal approach. *J. Lumin.* 198 (2018) 198–202. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2018.02.033>
- [63] Zuo, Chauntia; Scully, Andrew D.; Gao, Meo; Drop-Casting Method to Screen Ruddlesden–Popper Perovskite Formulations for Use in Solar Cells. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, 13 (47), 56217–56225. <https://doi.org/10.1021/acsami.1c17475>
- [64] Sharma, M.; Sharma, A. B.; Mishra, N.; Pandey, R. K.; Investigation of Size Dependent Structural and Optical Properties of Thin Films of CdSe Quantum Dots. *Materials Research Bulletin*, V. 46, March 2011, p. 453–459. <https://doi.org/10.1039/D1RA08629D>

- [65] Trindade, T.; Neves, M.C. and Barros, A.M.V.; Preparation and Optical Properties of CdSe/Polymer Nanocomposites; *Scripta mater.* 43 (2000) 567–571. [https://doi.org/10.1016/S1359-6462\(00\)00437-1](https://doi.org/10.1016/S1359-6462(00)00437-1)
- [66] Pan, F.; Li, J.; Ma, X.; Nie, Y; Liu, B.; and Ye, H. Free and self-trapped exciton emission in perovskite CsPbBr₃ microcrystals. *RSC Adv.*, 2022, 12, 1035. <https://doi.org/10.1039/D1RA08629D>
- [67] Golovynskyi, S.; Datsenko, O. I.; Usman, M.; Perez, A. I.; Chaigneau, M.; Bosi, M.; Seravalli, L.; Hidouri, T.; Govynska, I.; Li, B.; Wu, H.; Free exciton and bound excitons on Pb and I vacancies and O and I substituting defects in PbI₂: Photoluminescence and DFT calculations. *Applied Surface Science* 624 (2023) 157128. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2023.157128>
- [68] Granja, L. A.; Pineda-Aguilar, N; Saucedo-Vázquez, J. P.; Suppana, G.; Lárez-Velázquez, C.; Galeas, S.; González, G.; López, A.; Polyvinyl Alcohol Films Loaded with Silver Nanostructures with Different Sizes and Shapes with Tuneable Plasmonic and Electric Properties. A Spectroscopic Study. *Materials Research*. 2022; 25: e 20210574. <https://doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2021-0574>