



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
INSTITUTO DE FÍSICA
GRADUAÇÃO DE LICENCIATURA EM FÍSICA

STHANLEY RITA DE LIMA

APLICAÇÃO DA TÉCNICA DE AUTO-MODULAÇÃO DE FASE ESPACIAL PARA
CARACTERIZAÇÃO TERMO-ÓPTICA DE NANOCRISTAIS SEMICONDUTORES

Trabalho de Conclusão de Curso de Graduação em Física
Orientadora: Prof^ª. Dra. Viviane Pilla

UBERLÂNDIA – MG
SET/2014

STHANLEY RITA DE LIMA

APLICAÇÃO DA TÉCNICA DE AUTO-MODULAÇÃO DE FASE ESPACIAL PARA
CARACTERIZAÇÃO TERMO-ÓPTICA DE NANOCRISTAIS SEMICONDUTORES

Trabalho de Conclusão de Curso submetido à
Universidade Federal de Uberlândia como parte dos
requisitos necessários para a obtenção do Grau de
Licenciatura em Física.

Orientadora: Prof^a. Dra. Viviane Pilla

UBERLÂNDIA – MG
SET/2014



ATA DA DEFESA DE TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

Na data de 02 de setembro de 2014, a Banca Examinadora abaixo assinada avaliou o Trabalho de Conclusão de Curso intitulado ***“OTIMIZAÇÃO DA TÉCNICA DE AUTO-MODULAÇÃO DE FASE ESPACIAL PARA CARACTERIZAÇÃO TERMO-ÓPTICA DE NANOCRISTAIS SEMICONDUTORES.”*** defendido pelo estudante **Sthanley Rita de Lima**, atribuindo-lhe a nota final

90.

Uberlândia, 02 de setembro de 2014.

Viviane Pilla

Profª. Drª. Viviane Pilla

Acácio Aparecido de Castro Andrade

Prof. Dr. Acácio Aparecido de Castro Andrade

José Roberto Tozoni

Prof. Dr. José Roberto Tozoni.

*“Tanta gente hoje descansa em paz. O Rock Star
agora é lenda [...] É sempre gente muito especial...”*

Agradecimentos

Primeiramente ao meu pai pelo exemplo de pai que sempre foi e por todo carinho e esforço que sempre dedicou a mim para que eu chegasse até aqui. E também ao meu irmão Cleber que sempre me apoiou nessa caminhada.

À minha orientadora Profa. Dra. Viviane Pilla pela paciência e persistência ao longo desses dois anos e meio de pesquisa. Juntamente ao professor Acácio Aparecido de Castro Andrade, pelas dicas durante as medidas feitas no laboratório.

À Profa. Dra. Sílvia Martins pelas conversas de apoio e incentivo e momentos tão agradáveis na DICA.

À família Thomaz por me tratar tão bem e fazer com que eu me sinta sempre em casa, em especial à Marina que foi a luz no fim do túnel.

Ao Nilmar Silva Camilo, pois sem ele o caminho das pedras seria mais difícil.

À família Assumpção por ter me mostrado o verdadeiro significado da palavra amizade.

Aos meus amigos Diego Licnerski Borges e Almir José Nunes que sempre torceram e esperaram para que esse momento chegasse.

À família Soares pelos momentos de descontração e amizade.

Aos meus colegas Nelson Gomes, Wellington Gonçalves Fraga, Hugo Fernandes, Karlo Martins, Carlos Magno Caetano, Gustavo Dalkiranis, Athos Machado, Thiago Ferreira, Karlos Gabriel Nunes (Gago) pelos momentos de descontração.

Ao Ivair Gonzaga por ter me apresentado o arroz com pequi de sua mãe que sempre me deu conselhos, a qual eu tenho grande estima.

Resumo

Neste trabalho, foi aplicado um método experimental baseado no efeito de auto-modulação de fase espacial denominada de difração cônica (DC), para determinar o coeficiente da variação do índice de refração com a variação da temperatura (dn/dT) em soluções não fluorescentes. O método consiste na observação experimental dos números de anéis formados no perfil do laser de excitação, após se propagar em um meio não linear, em função de sua potência. Quando a amostra estudada é fluorescente, o parâmetro experimental obtido na técnica DC é o parâmetro $\varphi dn/dT$, sendo φ a fração de energia convertida em calor. Desta forma, conhecendo o (dn/dT) da solução é possível determinar φ , e consequentemente calcular a eficiência quântica radiativa η ($\eta \approx 1 - \varphi$). Neste trabalho, foram estudadas soluções aquosas de nanocristais do tipo core-shell de Seleneto de cádmio/Sulfeto de zinco (CdSe/ZnS), Seleneto de cádmio/Sulfeto de cádmio (CdSe/CdS) e tinta nanquim. A técnica DC utilizada neste trabalho apresentou ser sensível na medição dos efeitos termo-ópticos em soluções aquosas de nanocristais semicondutores, que apresentaram altos valores de η .

Palavras Chave: Técnica de Automodulação de Fase Espacial, coeficiente da variação do índice de refração com a variação da temperatura, Nanocristais do tipo core-shell de CdSe/ZnS e CdSe/CdS.

Abstract

In this work, we applied an experimental method based on the effect of self-phase modulation and called conical diffraction (DC), to determine the temperature coefficient of the refractive index (dn/dT) for non-fluorescent liquids. The method is based on experimental observation of numbers of rings formed in the laser excitation profile after propagating in a nonlinear medium, due to its power. When the sample studied is fluorescent, the experimental parameter obtained in the technique DC is $\varphi dn/dT$ being φ the fractional thermal load. Thus, knowing the (dn/dT) of the solution is possible to determine φ , and hence calculate the fluorescence quantum efficiency η ($\eta \approx 1 - \varphi$). Samples of core-shell nanocrystals of cadmium selenide/zinc sulfide (CdSe/ZnS), cadmium selenide/cadmium sulfide (CdSe/CdS) and blue commercial ink dissolved in water were studied. The DC technique used in this study had to be sensitive in the measurement of thermo-optical effects in aqueous solutions of semiconductor nanocrystals, which showed high values of η .

Keywords: Technique of Self-phase modulation, Temperature coefficient of the refractive index, CdSe/ZnS and CdSe/CdS core-shell nanocrystals.

Sumário

Lista de Figuras	vi
Lista de Tabelas	viii
Introdução	1
Objetivo	3
1 Fundamentos Teóricos	4
1.1 Pontos Quânticos Semicondutores	4
1.2 Automodulação de Fase Espacial: Formação de Anéis	7
2 Amostra e Técnicas experimentais	12
2.1 Amostra	12
2.2 Absorbância e Fluorescência	12
2.3 Coeficiente de Absorção Óptica	13
2.4 Difração Cônica	14
3 Resultados e Discussões	20
3.1 Absorbância, Absorção e Fluorescência	20
3.2 Difração Cônica	22
4 Conclusões	25
Apêndice	26
Apêndice A Artigo Publicado	26
Referências Bibliográficas	27

Lista de Figuras

1.1	Pontos quânticos do tipo (core-shell) de CdSe/CdS.	5
1.2	Variação da energia do éxciton em relação ao tamanho do ponto quântico para nanocristais com propriedades de confinamento quântico e de bulk (figura retirada da ref.[29]).	5
1.3	Ilustração do processo de absorção (AO) e emissão (PL) de fótons em nanocristais com propriedade de confinamento quântico e de bulk (figura retirada da ref.[29]).	6
1.4	Ilustração dos diferentes campos de aplicação dos pontos quânticos semicondutores na atualidade (figura retirada da ref.[30]).	6
1.5	(a) Representação dos efeitos de auto-focalização e (b) auto-desfocalização sofridas por um laser ao interagir com uma amostra (figura retirada da ref. [33]).	8
1.6	(a) Ilustra o efeito de AMFT devido à variação transversal no índice de refração (figura retirada da ref.[25]). (b) Formação de padrões de anéis de interferência, devido ao efeito de AMFE, em uma solução contendo tinta e água ($\alpha = 4.6 \text{ cm}^{-1}$).	10
1.7	(a) Predição numérica da intensidade do feixe em função da potência de excitação. (b) relação do número de anéis em função da potência (Figura retirada da ref. [19]).	11
2.1	(a) Espectrômetro utilizado para a caracterização das amostras; (b) Laser utilizado na espectroscopia de fluorescência ($\lambda = 410 \text{ nm}$).	13
2.2	Ilustração do aparato experimental utilizado nas medidas de formação de anéis. Sendo Ar o laser de excitação, P o polarizador, L lente convergente, A amostra, O plano de observação e e espelhos.	14
2.3	Arranjo experimental para a medida longitudinal do diâmetro do feixe de laser, utilizado para medir a distância focal da lente e o raio do feixe no foco (ω_0).	15
2.4	Quadrado do diâmetro do feixe do laser ω^2 de Argônio em 488 nm em função da distância em z. Os dados experimentais foram ajustados com a equação da parábola.	16
2.5	Quadrado do diâmetro do feixe ω^2 do laser de argônio, em 488 nm, com o centro da parábola em $z = 0$	17

2.6	Número de anéis em função da potência (270 mW) na amostra (tinta+ H ₂ O), em $\lambda = 488$ nm e coeficiente angular $\beta = 24,41 \text{ W}^{-1}$	18
2.7	Aparato experimental das medidas de formação de anéis em função da potência. Em O é apresentado o padrão de formação de anéis para a amostra de (tinta+ H ₂ O), para o $\alpha = 3,8 \text{ cm}^{-1}$, com λ em 488 nm e $P \approx 270 \text{ mW}$	18
3.1	(a) Espectro de absorbância para as soluções de (a) CdSe/ZnS e (b) tinta + H ₂ O.	20
3.2	Fluorescência das soluções (a) QDs de CdSe/ZnS e (b) tinta+ H ₂ O (L = 2mm, 410 nm e $P_{exc} \approx 78 \text{ mW}$).	21
3.3	Número de anéis em função da potência de excitação da amostra de CdSe/ZnS em várias concentrações suspensas em solução aquosa (Tab.3.2).	22
3.4	Número de Anéis em função da Potência para diversas amostras de QDs (Tab.3.1) e tinta em água. Os resultados dos números de anéis para a amostra QD ₃ .são médias de diferentes concentrações.	23

Lista de Tabelas

2.1	Parâmetros da calibração do sistema na técnica de DC.	19
3.1	Resultados experimentais para o comprimento de onda (λ), da média da transmitância $\langle T \rangle$, média da absorbância, coeficiente de absorção α e fluorescência média $\langle \lambda_{em} \rangle$	22
3.2	Resultados das médias dos pontos quânticos CdSe/ZnS para várias concentrações.	23
3.3	Resultados de $\varphi \frac{dn}{dT}$ baseado na contagem de número de anéis.	24
3.4	Valores médios da fração de energia transformada em calor (φ) e de eficiência quântica de fluorescência (η).	24

Introdução

A técnica de automodulação de fase espacial estudada no presente trabalho e denominada de difração cônica (DC), faz parte de um grupo de técnicas denominadas técnicas fototérmicas, onde a característica básica, é a formação de uma onda de calor em uma dada amostra, obtida através da absorção da luz. Ou seja, a energia absorvida não é perdida por emissão, levando em consequência o aquecimento da amostra. Esse grupo de técnicas possui alta sensibilidade para medir características térmicas e absorção óptica das amostras.

Os fenômenos característicos da automodulação de fase espacial são: surgimento de anéis concêntricos no plano de observação, autofocalização e autodefocalização da frente de onda do laser [1–4]. Tais fenômenos surgem devido à interação da luz com a matéria. Um feixe Gaussiano ao passar por um meio não linear altera o índice de refração do mesmo. Com isso, o meio não linear modifica a frente de onda do laser fazendo com que ela sofra uma convergência (autofocalização) ou uma divergência (autodefocalização), dependendo do índice de refração não linear (n_2) ou do coeficiente da variação do índice de refração com a variação da temperatura (dn/dT) da amostra ser $n_2 > 0$ (ou $dn/dT > 0$) ou $n_2 < 0$ (ou $dn/dT < 0$), respectivamente. O surgimento de anéis é decorrente da variação de fase $\Delta\phi_{NL}$ adquirida ao passar por pelo meio não linear. A literatura descreve estudos dos efeitos da técnica de auto-modulação de fase em vários materiais, com índice de refração dependente da temperatura [5–8], tais como cristais líquidos [9–11], meio Kerr [12, 13] cristais fotorefrativos [14] e polímeros [15].

A observação dos padrões de anéis foi inicialmente descrita por Dabby [6] e desenvolvido por Durbin [9], Le Berre [16], Santamato [11], Deng [17] e Yang [18]. Sendo que o formalismo de Fresnel-Kirchhoff pode ser utilizado para o cálculo numérico do perfil desses anéis [3, 19]. Porém, a técnica DC, que consiste na observação dos números de anéis em função da potência do feixe de excitação, proposta por Pilla et al. [19–21] possibilitou a determinação de parâmetros termo-ópticos de amostras líquidas. Trata-se de uma técnica simples, pois utiliza um único laser de excitação e um meio não linear que se deseja investigar. Baseado na contagem do número de anéis surgidos pela interação laser – amostra, a técnica tem demonstrado ser de grande relevância, uma vez que apresenta alta sensibilidade nas medidas das propriedades termo-ópticas, como o (dn/dT), a fração de energia convertida em calor φ e a eficiência quântica de fluorescência η . Essas caracterizações são de suma importância, uma vez que apresentam diversos usos em aplicações tecnológicas desses materiais. A técnica proposta pode servir como um método óptico rápido e rentável para avaliar produtos químicos adulterados ou impuros [3] devido a sua alta sensibilidade na medição dos efeitos termo-ópticos.

Neste trabalho, a metodologia da utilização dos padrões de surgimento de anéis da técnica DC, em função da potência do feixe de excitação, foi aplicada em soluções aquosas de nanocristais do tipo núcleo-casca (core-shell) de Seleneto de cádmio/Sulfeto de zinco (CdSe/ZnS), Seleneto de cádmio/Sulfeto de cádmio (CdSe/CdS) e tinta nanquim. As propriedades termo-ópticas, como dn/dT , a fração de energia convertida em calor φ e a eficiência quântica de fluorescência η das amostras foram determinadas. As amostras de nanocristais semicondutores estudadas estão em contínuo desenvolvimento, pois são potenciais para uma variedade de novas aplicações, incluindo a utilização em marcadores fluorescentes para a biomedicina, materiais sensoriais, dispositivos fotoeletrônicos [22–24], entrega de drogas e engenharia de tecidos [24] dentre outras.

Objetivo

O objetivo deste trabalho é determinar o parâmetro $\varphi dn/dT$ (onde φ é a fração de energia absorvida convertida em calor, e dn/dT (o coeficiente da variação do índice de refração com a temperatura) para soluções aquosas de pontos quânticos semicondutores de CdSe/ZnS, CdSe/CdS e tinta nanquim. A determinação do parâmetro dn/dT foi realizada aplicando a técnica de difração cônica DC, que se baseia no efeito de auto-modulação de fase espacial devido aos efeitos térmicos [25]. Bem como, otimizar a técnica de auto-modulação de fase espacial para estudo de amostras líquidas aquosas.

Capítulo 1

Fundamentos Teóricos

Neste capítulo são apresentados os conceitos mais importantes para o entendimento dos pontos quânticos semicondutores e do efeito de auto modulação espacial de fase.

1.1 Pontos Quânticos Semicondutores

Os pontos quânticos (ou quantum dots QDs) são nanocristais semicondutores (NCs) de tamanho extremamente reduzido, com um diâmetro compreendido entre 2 e 50 nanômetros (nm), e um total de 100 a 100.000 átomos, onde os elétrons e os buracos estão confinados em três dimensões espaciais. Para tal, essas dimensões devem ser maiores que o parâmetro de rede e iguais ou menores ao raio de Bohr do éxciton ($r_{B_{ex}}$) do material correspondente [26]. Portanto, dependendo do material têm-se diferentes faixas de tamanhos de nanocristais que apresentam propriedades de confinamento quântico. Os pontos quânticos propriamente ditos podem ser constituídos por um único material (core ou núcleo) ou por dois materiais (core/shell; núcleo/casca). Na configuração core/shell, o material de fora (shell ou casca) tem como função proteger o núcleo de agressões exteriores, melhorar as suas propriedades, além de passivar a superfície do ponto quântico. A Fig.1.1 (figura retirada da ref. [27]), é uma ilustração de pontos quânticos semicondutores do tipo núcleo/casca.

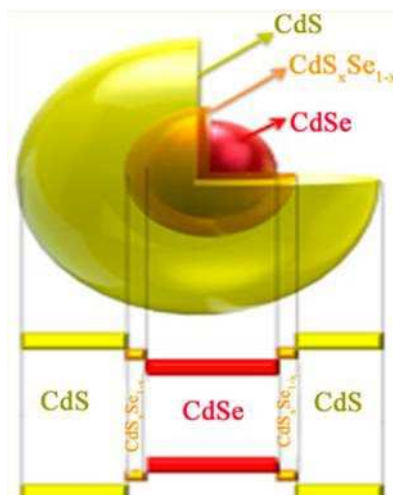


Figura 1.1: Pontos quânticos do tipo (core-shell) de CdSe/CdS.

Os pontos quânticos podem apresentar propriedades de confinamento quântico (ponto quântico) e de bulk, além, da variação da energia do éxciton com o tamanho do nanocrystal. Considerando um certo tamanho do nanocrystal, em que o seu raio é maior que o raio de Bohr do éxciton ($r_{B_{ex}}$), o mesmo não apresentará propriedade de confinamento quântico mas sim de bulk. O valor de ($r_{B_{ex}}$) para o CdSe é $\sim 5,3nm$ [28]. Em nanocristais com propriedades de bulk, os níveis de densidade eletrônica são tão próximos uns dos outros que o intervalo entre um nível e outro desaparece, podendo assim serem chamados de banda de energia. Em contra partida, os níveis de energia em pontos quânticos são considerados discretos, ao invés de banda. Assim, a energia do gap é alterada com o tamanho, permitindo sintonizar suas propriedades ópticas. Ou seja, quanto menor o tamanho do ponto quântico, maior será energia de ligação de éxciton (Fig. 1.2) [29].

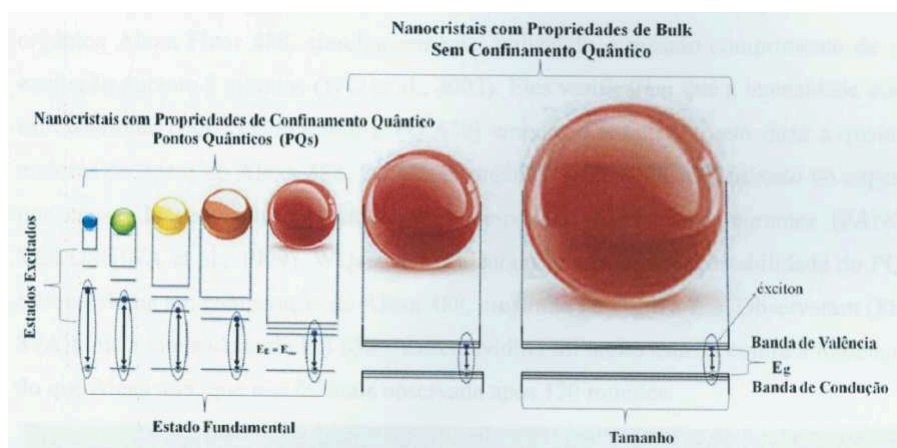


Figura 1.2: Variação da energia do éxciton em relação ao tamanho do ponto quântico para nanocristais com propriedades de confinamento quântico e de bulk (figura retirada da ref.[29]).

Os nanocristais semicondutores podem emitir luz de forma espontânea quando o elétron realiza a transição da banda de condução para a banda de valência. Esse processo é conhecido como transição interbanda. O processo de luminescência de tais materiais é caracterizado em três etapas: absorção de

fótons (criação do par elétron-buraco por uma fonte externa), termalização (posiciona elétrons e buracos nas extremidades das bandas de valência e de condução, respectivamente) e recombinação (elétrons e buracos recombinaem produzindo a emissão de fótons em nanocristais com propriedades de bulk e de confinamento quântico) (Fig. 1.3) [29].

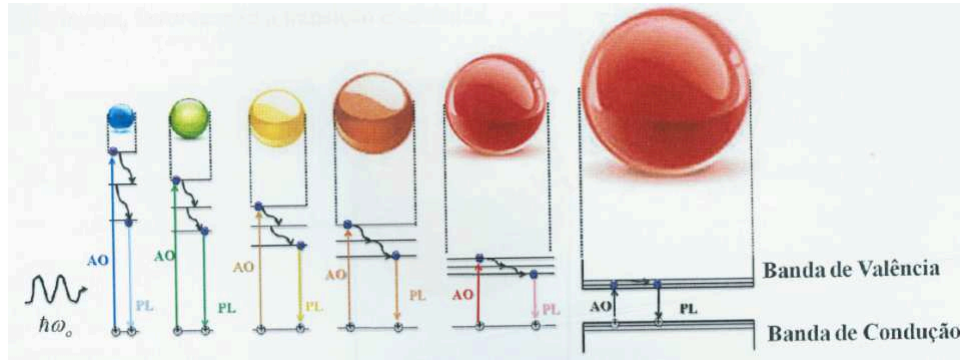


Figura 1.3: Ilustração do processo de absorção (AO) e emissão (PL) de fótons em nanocristais com propriedade de confinamento quântico e de bulk (figura retirada da ref.[29]).

Os materiais semicondutores nanoestruturados apresentam diversas aplicações práticas, dentre as quais destacam-se as áreas de conversão de energia solar, de degradação fotocatalítica de contaminantes orgânicos, separação de moléculas de água para produção de hidrogênio, desenvolvimento de emissores de luz (LEDs e Lasers), desenvolvimento de sensores semicondutores, microeletrônica e imagiologia. (Fig. 1.4) [30].

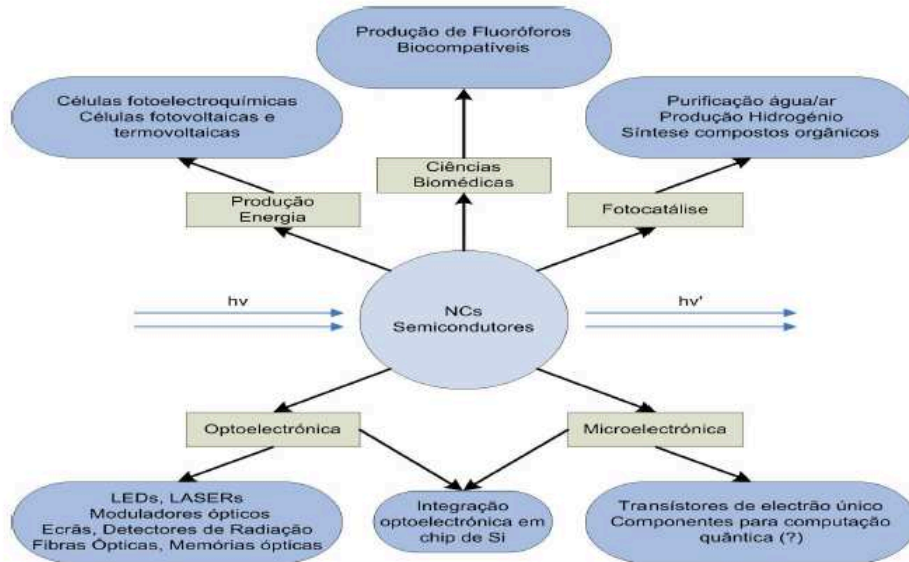


Figura 1.4: Ilustração dos diferentes campos de aplicação dos pontos quânticos semicondutores na atualidade (figura retirada da ref.[30]).

1.2 Automodulação de Fase Espacial: Formação de Anéis

Um feixe Gaussiano ao se propagar através de um meio não linear de espessura L , sofre um deslocamento na sua frente de onda. Essa fase adquirida pode ser expressa por [31]:

$$\phi(r) = \frac{\kappa(r^2)}{2R} + \Delta\phi(r), \quad (1.1)$$

onde $\phi(r)$ é a fase de um feixe Gaussiano, κ é o vetor de onda, R o raio de curvatura e $\Delta\phi(r)$ é a variação de fase devido a não linearidade. O primeiro termo da soma na equação (1.1), está relacionado com a contribuição da curvatura do feixe Gaussiano determinada pelo raio de curvatura e o segundo termo está relacionado com a variação de fase, devido à variação transversal no índice de refração $\Delta n(x, y)$, induzida pelo feixe e é determinado por [25]:

$$\Delta\phi(r) = \kappa \int_0^L \Delta n(r, z) dz. \quad (1.2)$$

Considerando um meio não linear e que esta não linearidade ocorra em um líquido devido a efeitos térmicos, e que o índice de refração desse material possua uma dependência com a temperatura, provocada pela absorção da energia do laser incidente. Surgirá neste caso, uma distribuição radial de temperatura na amostra semelhante ao perfil Gaussiano da intensidade do laser. Esse perfil induz uma variação no índice de refração que terá o mesmo perfil de variação da temperatura [25]. A variação no índice não linear devido a efeitos térmicos pode ser escrita como [25]:

$$n(r, t) = n_0 + \frac{dn}{dT} \Delta T(r, t) \quad (1.3)$$

em que n_0 é o índice de refração linear, $\frac{dn}{dT}$ coeficiente da variação do índice de refração com a variação da temperatura e ΔT é o gradiente de temperatura, expresso por [25]:

$$\Delta T(r, t) = \frac{2P\alpha}{\pi\rho c_p \omega^2} \int_0^t \frac{1}{\left(1 + \frac{2t'}{t_c}\right)} e^{\left[-\frac{2\frac{r^2}{\omega^2}}{\left(1 + \frac{2t'}{t_c}\right)}\right]} dt', \quad (1.4)$$

sendo P a Potência do Laser, α o coeficiente de absorção da amostra, ρ a densidade, c_p o calor específico, ω é o raio do feixe, $t_c = \frac{\omega^2}{4D}$ a constante de tempo térmico característico e D difusividade da amostra.

Substituindo a equação (1.4) na equação (1.3) encontra-se o índice de refração dependendo da

temperatura em um material com linearidade de origem térmica, dado por:

$$n(r, t) = n_0 + \frac{2P\alpha}{\pi\rho c_p \omega^2} \frac{dn}{dT} \int_0^t \frac{1}{\left(1 + \frac{2t'}{t_c}\right)} e^{\left[-\frac{2\frac{r^2}{\omega^2}}{\left(1 + \frac{2t'}{t_c}\right)} \right]} dt'. \quad (1.5)$$

O calor gerado devido a absorção, modula o índice refração dado pela equação (1.5), gerando no meio um comportamento análogo a uma lente térmica. O sinal do $\frac{dn}{dT}$ na equação (1.5) indica se o índice de refração irá diminuir ou aumentar com a temperatura, fazendo com que a amostra se comporte como uma lente térmica convergente ou divergente. Como o índice de refração é dado pela razão entre a velocidade da luz no vácuo e a velocidade da luz no meio em que se propaga, isso indica que conforme o índice de refração aumenta, a velocidade da luz no meio diminui e a frente de onda do feixe sofre um atraso [32]. Esse atraso pode ser entendido como um aumento do caminho óptico, que devido à distribuição de intensidade de um feixe Gaussiano, aumenta na região central do feixe, relativo às bordas, fazendo com que o meio se comporte como uma lente convergente (Fig.1.5 (a)). Caso ocorra o contrário, se o índice de refração diminuir, a velocidade da luz no meio aumenta e o feixe ganha uma fase adicional. Este ganho de fase é devido à redução do caminho óptico, mais intenso no centro do feixe, em relação às bordas, fazendo com que o meio se comporte como uma lente divergente análogo ao representado na Fig.1.5 (b) [33].

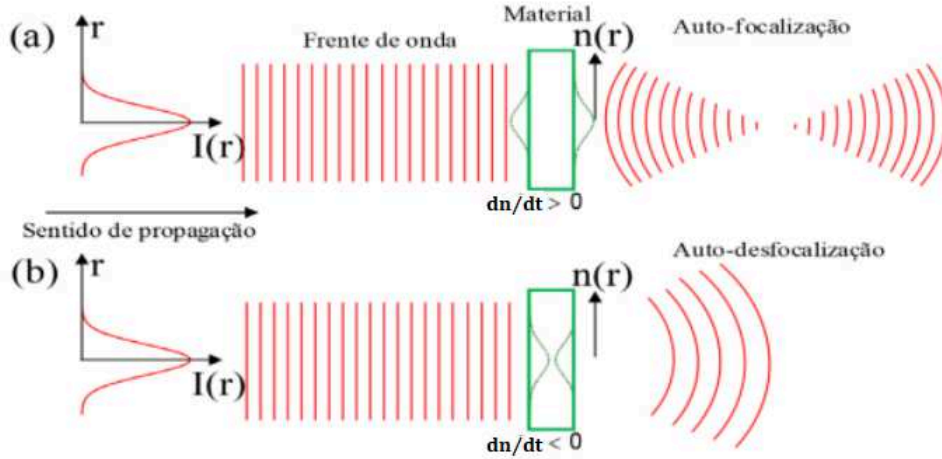


Figura 1.5: (a) Representação dos efeitos de auto-focalização e (b) auto-desfocalização sofridas por um laser ao interagir com uma amostra (figura retirada da ref. [33]).

Podemos reescrever a equação (1.2), que expressa a diferença de fase sofrida pela frente de onda do laser ao interagir com a amostra, como:

$$\phi(r, t) = \frac{2\pi}{\lambda} \int_0^L [n(r, t) - n(0, t)] dz, \quad (1.6)$$

e substituindo equação (1.5) na equação (1.6) obtemos uma nova expressão, dada por:

$$\phi(r, t) = \frac{4P\alpha L}{\lambda\rho c_p\omega^2} \frac{dn}{dT} \int_0^t \frac{1}{\left(1 + \frac{2t'}{t_c}\right)} \left(1 - e^{\left[-\frac{2\frac{r^2}{\omega^2}}{\left(1 + \frac{2t'}{t_c}\right)}\right]}\right) dt', \quad (1.7)$$

e lembrando da definição de t_c , isolando $\omega^2 = t_c \frac{4K}{\rho c_p}$ e substituindo na equação (1.7) temos

$$\phi(r, t) = \frac{\theta}{t_c} \int_0^t \frac{1}{\left(1 + \frac{2t'}{t_c}\right)} \left(1 - e^{\left[-\frac{2\frac{r^2}{\omega^2}}{\left(1 + \frac{2t'}{t_c}\right)}\right]}\right) dt', \quad (1.8)$$

em que [34]

$$\theta = -\frac{P\alpha L}{K\lambda} \frac{dn}{dT}, \quad (1.9)$$

onde K é a condutividade térmica, λ é o comprimento de onda de excitação e o parâmetro θ é proporcional à diferença de fase no feixe induzida pelo gradiente de temperatura.

Levando em consideração a lei da conservação de energia podemos acrescentar o termo φ , fração da energia absorvida convertida em calor, na equação (1.9) e reescreve-la como:

$$\theta = -\frac{P\alpha L_{eff}}{K\lambda} \varphi \frac{dn}{dT}, \quad (1.10)$$

e substituindo L , espessura da amostra, por $L_{eff} = \left(\frac{1 - e^{-\alpha L}}{\alpha}\right)$ que é a espessura efetiva da amostra normalizada pelo coeficiente de absorção da amostra.

Para materiais que não apresentam fluorescência, consideramos que toda a energia incidente está sendo transformada em calor, $\varphi = 1$. Se o material apresentar fluorescência, φ é reescrito, como:

$$\varphi = 1 - \eta \frac{\lambda}{\langle\lambda_{em}\rangle}, \quad (1.11)$$

em que η é a eficiência quântica de fluorescência e $\langle\lambda_{em}\rangle$ é o comprimento de onda médio de emissão dado por

$$\langle\lambda_{em}\rangle = \frac{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \lambda I(\lambda) d\lambda}{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} I(\lambda) d\lambda}, \quad (1.12)$$

Quando o efeito de AMFE é muito intenso, ele distorce a frente de onda de tal modo que surge

um padrão de interferência, em forma de anéis, na luz transmitida $\Delta\phi \gg 2\pi$ [9]. A Fig.1.6 (a) mostra uma ilustração da formação de anéis no perfil de intensidade, cujo meio não linear está situado em $z = 0$. A Fig.1.6 (b), mostra um exemplo experimental de formação de anéis em um líquido contendo tinta diluída em água. Nesse caso, foi utilizado um laser de Argônio em 514 nm, focalizado ($z = 0$) na amostra com uma potência de aproximadamente 180 mW , provocando o surgimento de cerca de cinco anéis.

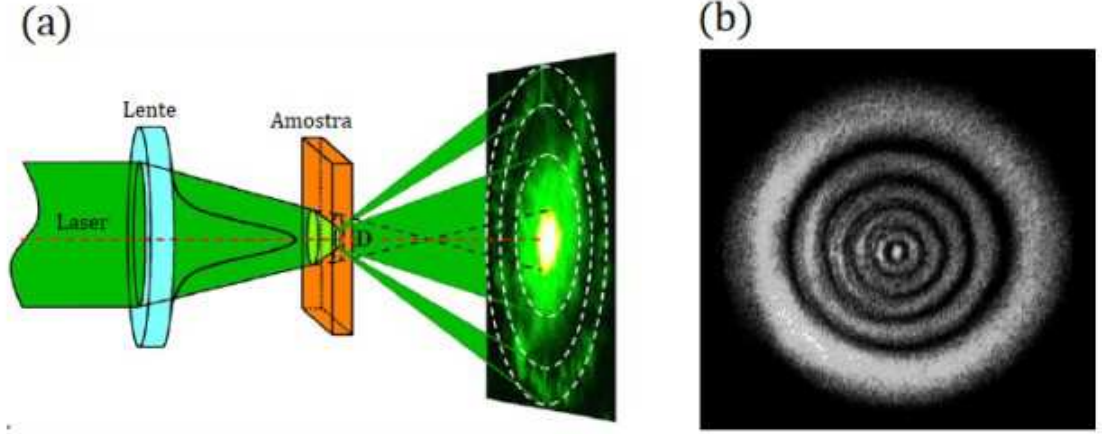


Figura 1.6: (a) Ilustra o efeito de AMFT devido à variação transversal no índice de refração (figura retirada da ref.[25]). (b) Formação de padrões de anéis de interferência, devido ao efeito de AMFE, em uma solução contendo tinta e água ($\alpha = 4.6 \text{ cm}^{-1}$).

Devido ao fato de um mesmo feixe possuir várias frentes de onda e cada uma dessas frentes sofrerem um desvio, ao saírem paralelas do interior da amostra, com o mesmo vetor de onda, irão se interferir quando a diferença de fase entre eles forem múltiplos inteiros de π , $\Delta\phi(r_a) - \Delta\phi(r_b) = m\pi$, resultando em um padrão de anéis, sendo o número desses igual a $N \approx \frac{\phi(r, t)}{2\pi}$ [35]. Levando em consideração que $\phi \propto \theta$ o número de anéis pode ser determinado em função da potência do laser como [9]:

$$N = \frac{\alpha L_{eff}}{2\pi K \lambda} \varphi \frac{dn}{dT} P, \quad (1.13)$$

Em 2009, Pilla e colaboradores [19] mostraram que o perfil de distribuição da intensidade do feixe se modifica com a variação da potência (Fig. 1.7 (a)). O cálculo numérico mostrou que o números de anéis aumenta de forma linear em relação a potência do feixe de excitação (Fig. 1.7 (b)).

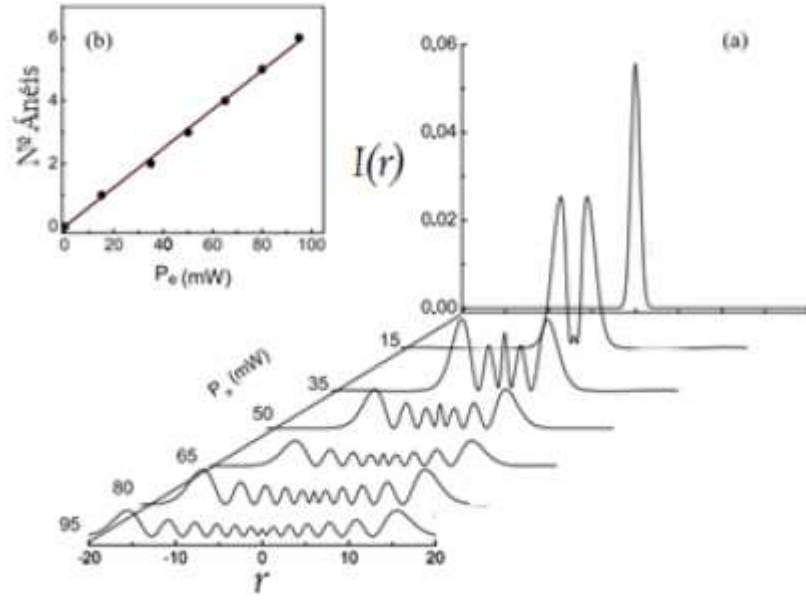


Figura 1.7: (a) Predição numérica da intensidade do feixe em função da potência de excitação. (b) relação do número de anéis em função da potência (Figura retirada da ref. [19]).

Utilizando a equação (1.13) que descreve a relação de linearidade entre N versus P , pode-se definir o coeficiente angular da reta (β), como sendo,

$$\beta = \frac{\alpha L_{eff}}{2\pi K \lambda} \varphi \frac{dn}{dT}, \quad (1.14)$$

o parâmetro β é de fundamental importância na aplicação da técnica de DC.

Capítulo 2

Amostra e Técnicas experimentais

Neste capítulo serão abordados o processo de síntese e as técnicas experimentais utilizadas e seus respectivos procedimentos de calibração com um material conhecido na literatura.

2.1 Amostra

As amostras de CdSe/CdS foram sintetizadas no Laboratório de Novos Materiais Isolantes e Semicondutores (LNMIS) do INFIS-UFU. Os nanocristais de CdSe/CdS foram sintetizados pela combinação das soluções aquosas em uma atmosfera de nitrogênio. A solução aquosa contendo dióxido de selênio (SeO_2) e hidróxido de sódio em água pura foi agitada magneticamente para formar Na_2SeO_3 , e a solução de 1-tioglicerol foi imediatamente adicionado à solução. Além disso, misturou-se na solução anterior, outra solução aquosa contendo di-acetato de cádmio em dimetilformamida (DMF). Este processo foi realizado a 80°C , e obteve-se nanocristais de CdSe/CdS em solução aquosa numa concentração molar de $3,5 \mu\text{mol/L}$. Os detalhes para o procedimento de síntese dos QDs de CdSe/CdS pode ser obtido na Referência [28]. Por outro lado, os QDs de CdSe/ZnS suspenso em água foram obtidos da Evident Technologic [36], com uma concentração molar de $2.6 \mu\text{mol/L}$. Os PQs que serão investigados neste projeto são do tipo núcleo/casca.

2.2 Absorbância e Fluorescência

As medidas de Absorbância e Fluorescência foram realizadas utilizando uma cubeta de quartzo de 2 mm, utilizando um espectrofotômetro comercial (Ocean Optics USB2000+) (Fig.2.1 (a)). Nas medidas de fluorescência foi utilizado como fonte de excitação um laser de diodo no comprimento de onda λ em 408 nm (Fig.2.1 (b)).

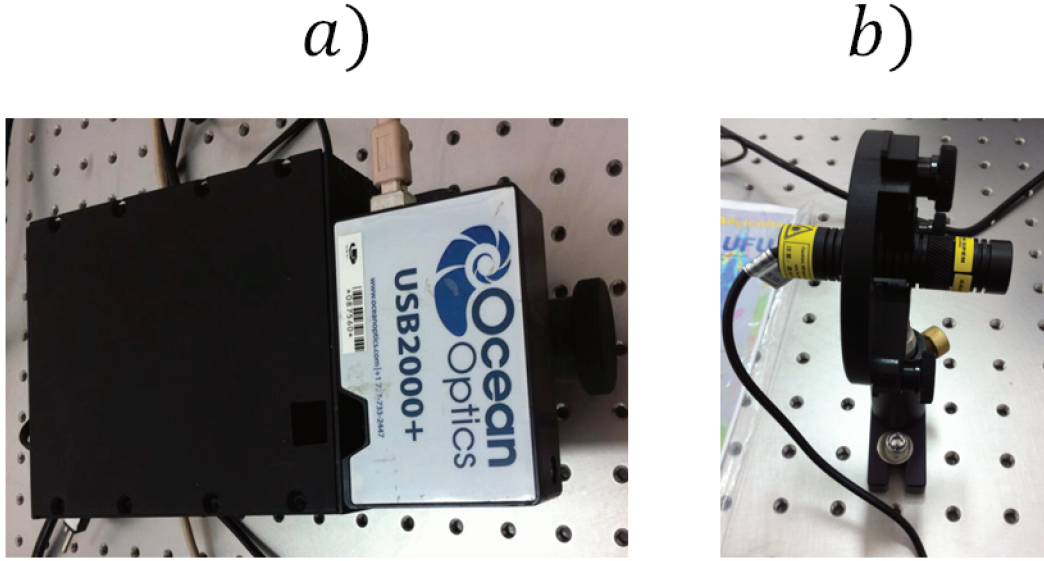


Figura 2.1: (a) Espectrômetro utilizado para a caracterização das amostras; (b) Laser utilizado na espectroscopia de fluorescência ($\lambda = 410 \text{ nm}$).

2.3 Coeficiente de Absorção Óptica

A lei Lambert-Beer relaciona a intensidade de luz incidente e transmitida, com a espessura do caminho óptico percorrido. Um feixe de luz com intensidade I ao passar por um meio absorvedor sofre um decréscimo exponencial à medida que a espessura do meio absorvedor aumenta. Este decréscimo exponencial é dado pela seguinte relação [37]:

$$I = I_0 e^{-\alpha(\lambda)L}, \quad (2.1)$$

sendo I_0 e I as intensidades de luz incidente e transmitida, respectivamente. $\alpha(\lambda)$ é o coeficiente de absorção óptica e possui como unidade o cm^{-1} para cada comprimento de onda e L representa a espessura da amostra por onde o feixe de luz passa.

A absorbância (Abs) de um material é uma grandeza que informa qual a capacidade do composto em absorver luz ao longo de uma faixa de comprimentos de onda eletromagnética. A Abs de um material é definida matematicamente como:

$$Abs = \log_{10} \left(\frac{I_0}{I} \right), \quad (2.2)$$

aplicando a função log na equação (2.1) e utilizando a equação (2.2), obtém-se uma relação entre a absorbância de um material e sua absorção óptica, definida por:

$$\alpha(\lambda) = \frac{Abs}{0.4343L}, \quad (2.3)$$

sendo $\log_{10} e \approx 0.4343$. A partir da equação (2.3) é possível utilizar o espectro de absorbância para encontrar a absorção óptica do material. Geralmente, se costuma utilizar somente o espectro de absor-

bância para verificar quais os comprimentos de onda em que um dado composto apresenta sua banda mais intensa de absorção para poder excitar a amostra. Ou seja, para encontrar o $\alpha(\lambda)$, utiliza-se a equação (2.1) temos que:

$$T = \frac{I}{I_0} = e^{-\alpha(\lambda)L}, \quad (2.4)$$

em que T é a transmitância da amostra. A transmitância de um material pode ser entendida como a parcela da intensidade da luz incidente na amostra que resta ao passar por ela, descontando todas as perdas possíveis, como absorção óptica e as reflexões nas faces da amostra. Desta forma, a equação (2.4) se torna:

$$T = (1 - R)^2 e^{-\alpha(\lambda)L}, \quad (2.5)$$

e aplicando a função logaritmo natural em ambos os lados da equação (2.5), considerando R como o coeficiente de reflexão da amostra, que está relacionado com o índice de refração da amostra (n) através da relação $R = \left(\frac{n-1}{n+1}\right)^2$, válida para a incidência normal da luz, e substituindo o termo $(1 - R)$ por C , chega-se em uma relação na qual se obtém o coeficiente de absorção óptico, a partir da transmitância da amostra para um determinado comprimento de onda, dado por:

$$\alpha(\lambda) = -\frac{1}{L} \ln \left(\frac{T}{C^2} \right). \quad (2.6)$$

2.4 Difração Cônica

Para a medida da formação de anéis foi montado o arranjo experimental mostrado na Fig.2.2. Os elementos apresentados na figura são respectivamente: laser de argônio (Ar), espelhos (e), polarizador (P), lente convergente (L) de distância focal nominal de 20 cm, amostra (A), plano de observação (O) e (d) distância entre a amostra e o plano de observação. As propriedades térmicas da água foram usadas para testar a calibração do nosso sistema óptico. No entanto, utilizamos a amostra tinta+(H₂O) para calibração do sistema e logo após realizamos as medidas das propriedades termo-ópticas nos pontos quânticos de CdSe/ZnS e CdSe/CdS.

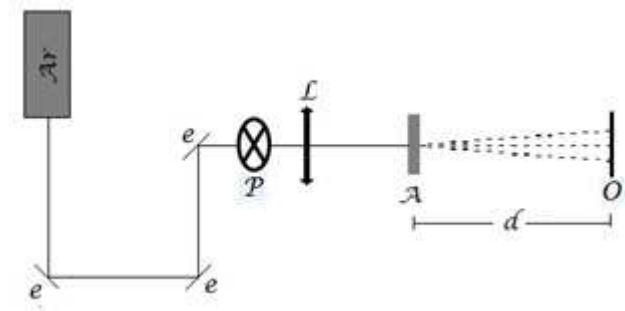


Figura 2.2: Ilustração do aparato experimental utilizado nas medidas de formação de anéis. Sendo Ar o laser de excitação, P o polarizador, L lente convergente, A amostra, O plano de observação e e espelhos.

Para a realização das medidas de formação de anéis, foi necessário inicialmente determinar a

distância focal da lente convergente (f), o diâmetro do feixe de prova no foco (ω_0) e o parâmetro confocal (z_c). Para a determinação desses parâmetros, como mostrado na Fig.2.3, foi medida a cintura do feixe do laser em função da posição. Utilizou-se para isso um medidor de diâmetro de feixe comercial (marca Thorlabs, modelo BP104-UV).

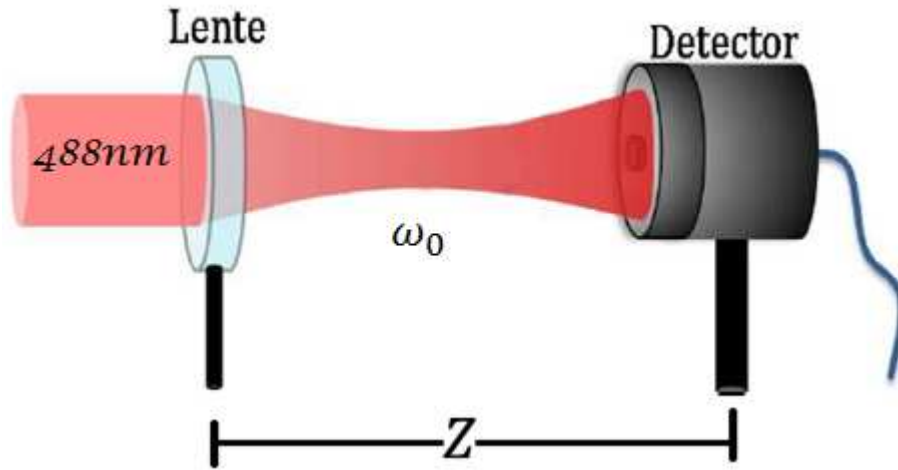


Figura 2.3: Arranjo experimental para a medida longitudinal do diâmetro do feixe de laser, utilizado para medir a distância focal da lente e o raio do feixe no foco (ω_0).

Da teoria sobre feixes gaussianos TEM_{00} , sabemos que o perfil de intensidade, do laser, pode ser obtido através da seguinte expressão [25]:

$$I(r, z) = \frac{2P}{\pi\omega^2(z)} e^{-2\frac{r^2}{\omega^2}}, \quad (2.7)$$

onde

$$\omega^2 = \omega_0^2 \left(1 + \frac{z^2}{z_c^2} \right), \quad (2.8)$$

sendo $z_c = \frac{\pi\omega_0^2}{\lambda}$ o parâmetro confocal (ou comprimento de Rayleigh), ω_0 o raio do feixe no foco (local onde se tem o menor diâmetro do feixe). Para se obter ω_0 , o medidor de diâmetro de feixe foi deslocado ao longo do eixo z (em 52 posições no sentido positivo de z), desta forma foi possível determinar o diâmetro do feixe em várias posições na frente da lente até encontramos o ponto de menor diâmetro do feixe (foco) e em outros pontos um pouco mais além (Fig.2.3). Ao término das medidas, os valores de ω , obtidos com o medidor de diâmetro de feixe, foram elevados ao quadrado e os resultados foram colocados em um gráfico em função da distância percorrida em z (Fig.2.4). Os resultados foram ajustados com uma equação de segundo grau na forma: $y = az^2 + bz + c$. O ajuste teórico dessa parábola permitiu determinar os valores das constantes a , b e c . Como o parâmetro a é maior que zero ($a > 0$) tem-se um ponto de mínimo na parábola. Esse ponto de mínimo pode ser calculado pela seguinte expressão: $z_1 = -\frac{b}{2a}$. Esse ponto fornece a posição de menor diâmetro do feixe. Essa posição de menor diâmetro do feixe indica a posição para onde o feixe foi focalizado. Normalmente esta posição de menor diâmetro indica a posição focal da lente convergente $z \approx f$, sendo f a distância focal da nossa lente. A Fig.2.4 apresenta

os valores experimentais obtidos para o diâmetro do feixe do laser de argônio (em 488 nm) na varredura do detector ao longo do eixo z. Os valores obtidos no ajuste são os seguintes: $a = (0,01245 \pm 0,00005)$, $b = -(0,472 \pm 0,002)$, $c = (4,47 \pm 0,02)$. Com esses valores foi possível determinar a posição de menor diâmetro do feixe que coincide com a distância focal do laser de argônio $f = (18.9 \pm 0.2)$ cm.

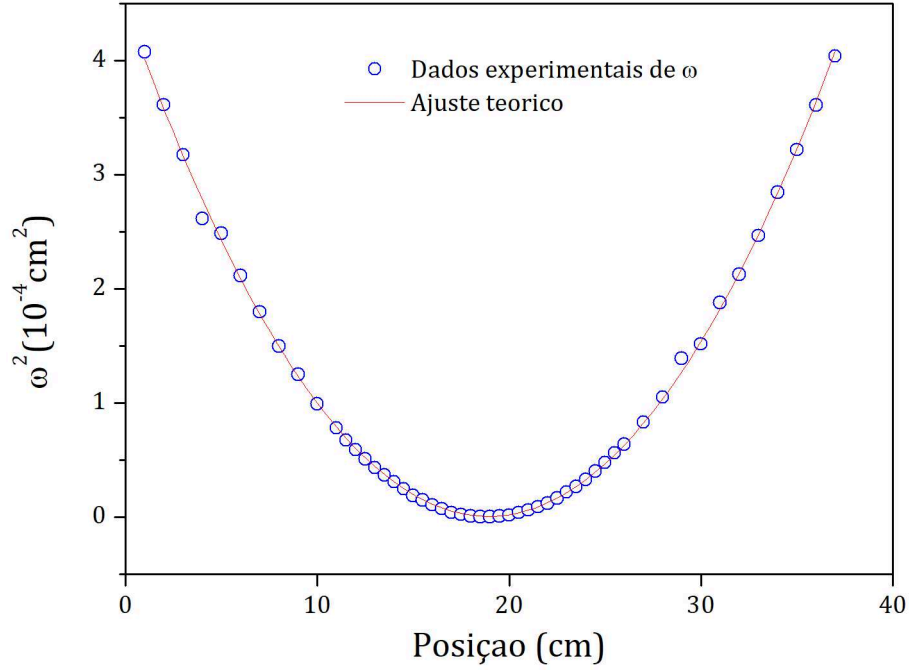


Figura 2.4: Quadrado do diâmetro do feixe do laser ω^2 de Argônio em 488 nm em função da distância em z. Os dados experimentais foram ajustados com a equação da parábola.

O parâmetro confocal, z_c , foi determinado diminuindo dos valores da abscissa o valor do foco (ou posição mínima da cintura do feixe, z_1). Após essa operação foi realizado um novo gráfico (Fig.2.5) usando novamente os valores da cintura do feixe, ao quadrado, em função da posição no eixo z, que foi subtraído pelo valor de z_1 e ajustada novamente pela equação de uma parábola. Com esse processo as seguintes constantes foram obtidas: $a = (1,246 \times 10^{-2} \pm 5 \times 10^{-5})$, $b = (6 \times 10^{-5} \pm 5 \times 10^{-5})$ e $c = (9 \times 10^{-3} \pm 7 \times 10^{-3})$. O parâmetro confocal do feixe foi determinado utilizando o seguinte cálculo: $z_c = \sqrt{\frac{c}{a}}$, e o valor encontrado para o parâmetro confocal do laser de argônio é $z_c = (0,8 \pm 0,6)$ cm.

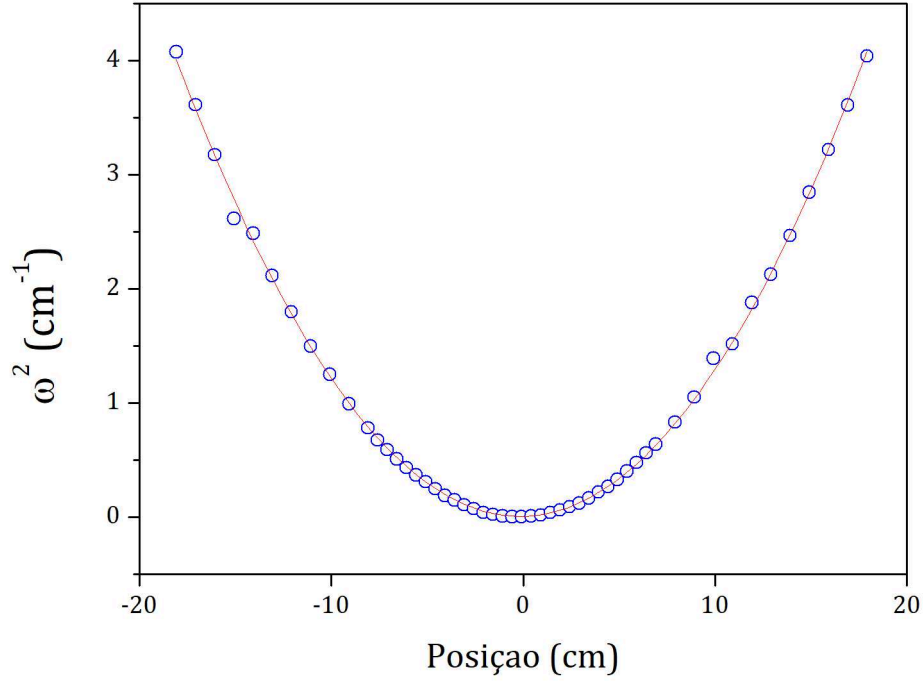


Figura 2.5: Quadrado do diâmetro do feixe ω^2 do laser de argônio, em 488 nm, com o centro da parábola em $z = 0$.

Após a determinação da distância focal e o comprimento de Rayleigh (z_c), o diâmetro do feixe (ω_0) foi determinado usando a seguinte equação: $\omega_0 = \sqrt{\frac{z_c \lambda}{\pi}}$. Obteve-se o valor de $\omega_0 \approx (0,4 \pm 0,2) \times 10^{-3}$ cm. Após a determinação dos parâmetros citados acima, a amostra de (tinta+ H₂O) inserida em uma cubeta óptica de 2 mm, foi posicionada na posição de menor diâmetro de feixe (ω_0), ou seja, em $z = (18,9 \pm 0,2)$ cm. Em seguida, o polarizador foi girado, aumentando a potência do feixe e observando o surgimento do primeiro anel. Repetimos o procedimento várias vezes até a potência alcançar seu valor máximo sem danificar a amostra (Fig.2.6).

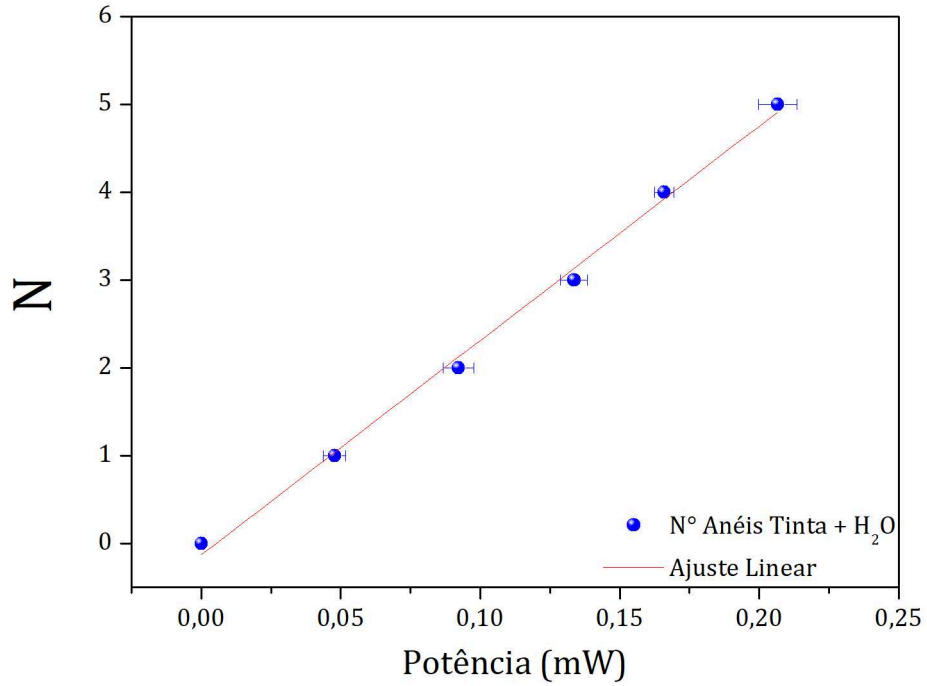


Figura 2.6: Número de anéis em função da potência (270 mW) na amostra (tinta+ H_2O), em $\lambda = 488$ nm e coeficiente angular $\beta = 24,41 W^{-1}$.

Após a calibração de todo o sistema, usando (tinta+ H_2O), foi possível verificar o padrão de formação de anéis de difração no plano de observação (Fig.2.7).

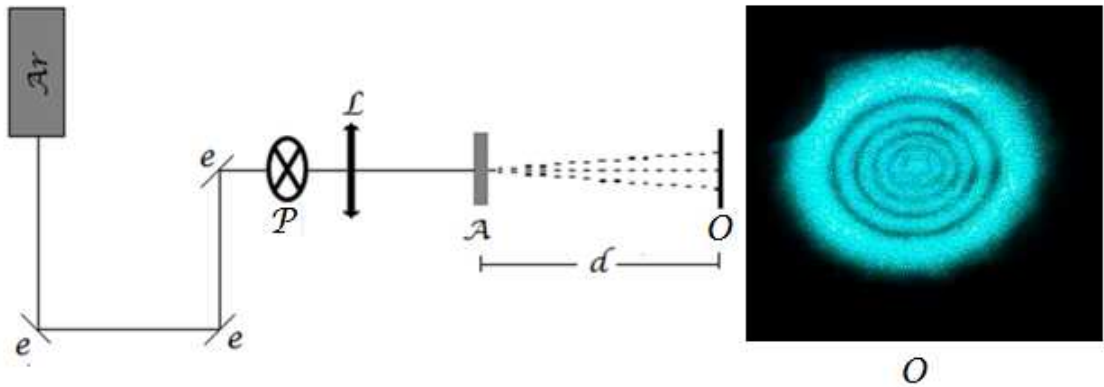


Figura 2.7: Aparato experimental das medidas de formação de anéis em função da potência. Em O é apresentado o padrão de formação de anéis para a amostra de (tinta+ H_2O), para o $\alpha = 3,8 \text{ cm}^{-1}$, com λ em 488 nm e $P \approx 270$ mW.

Nesse trabalho foi usado a amostra de tinta+ H_2O para a calibração do sistema, ou seja para o cálculo do parâmetro termo-óptico $\varphi \frac{dn}{dT}$ usando a equação 1.13. Neste caso, considera-se que a fração de energia convertida em calor (φ), uma vez que a fluorescência da amostra pode ser considerada desprezível, pode-se aproximar $\varphi \approx 1$. Sendo $\varphi \approx 1$, o parâmetro $\frac{dn}{dT}$ pode ser determinado para a água, em bom

acordo com a literatura [38, 39]. Os valores obtidos com essa calibração são apresentados na Tab 2.1.

Tabela 2.1: Parâmetros da calibração do sistema na técnica de DC.

Amostra	λ (nm)	α (cm ⁻¹)	β (W ⁻¹)	$\left \frac{dn}{dT}\right $ (10 ⁻⁴ K ⁻¹)	N. Anéis
Tinta + H ₂ O	488	3,8 ± 0,3	0,60 ± 0,01	0,85 ± 0.009	5

Capítulo 3

Resultados e Discussões

Neste capítulo serão apresentados os resultados obtidos e as discussões referentes às propriedades ópticas das amostras estudadas neste trabalho.

3.1 Absorbância, Absorção e Fluorescência

Na Fig.3.1 são apresentados os espectros de absorbância das amostras tinta+ H_2O e CdSe/ZnS. As medidas de absorbância foram realizadas utilizando uma cubeta de quartzo de 2 mm, com comprimento de onda λ em 410 nm, utilizando um espectrofotômetro comercial (Ocean Optics USB2000+).

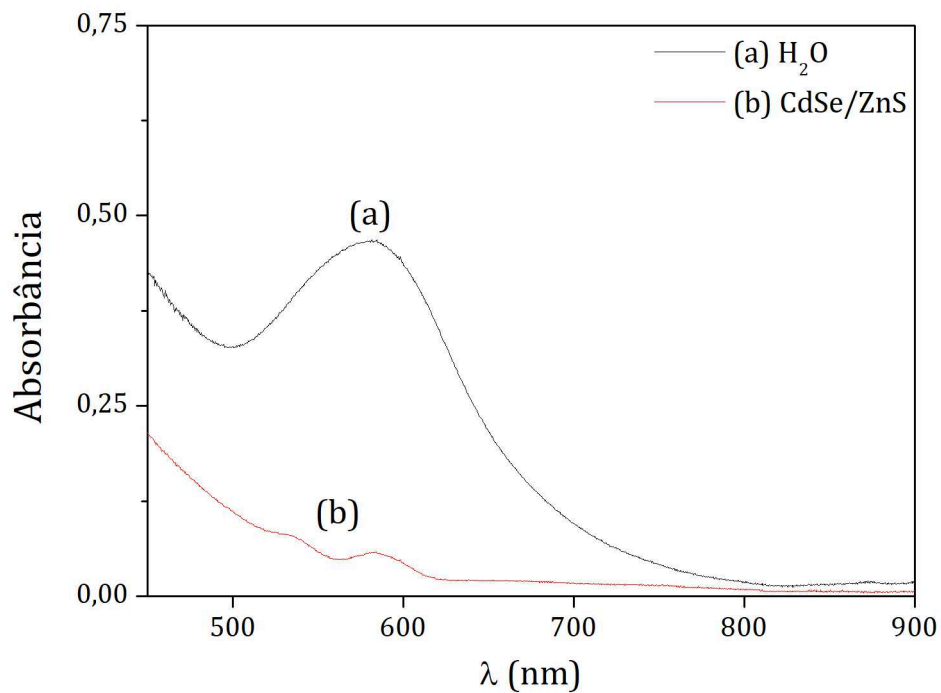


Figura 3.1: (a) Espectro de absorbância para as soluções de (a) CdSe/ZnS e (b) tinta + H_2O .

Na Fig.3.2 são apresentados os espectros de fluorescência das amostras tinta + H_2O e CdSe/ZnS. Nenhuma fluorescência foi observada para a amostra de tinta Nanquim, neste caso, para a tinta, podemos considerar que $\varphi \approx 1$, sob mesma potência de excitação ($P_{exc} \approx 78$ mW) quando comparada a amostra de CdSe/ZnS.

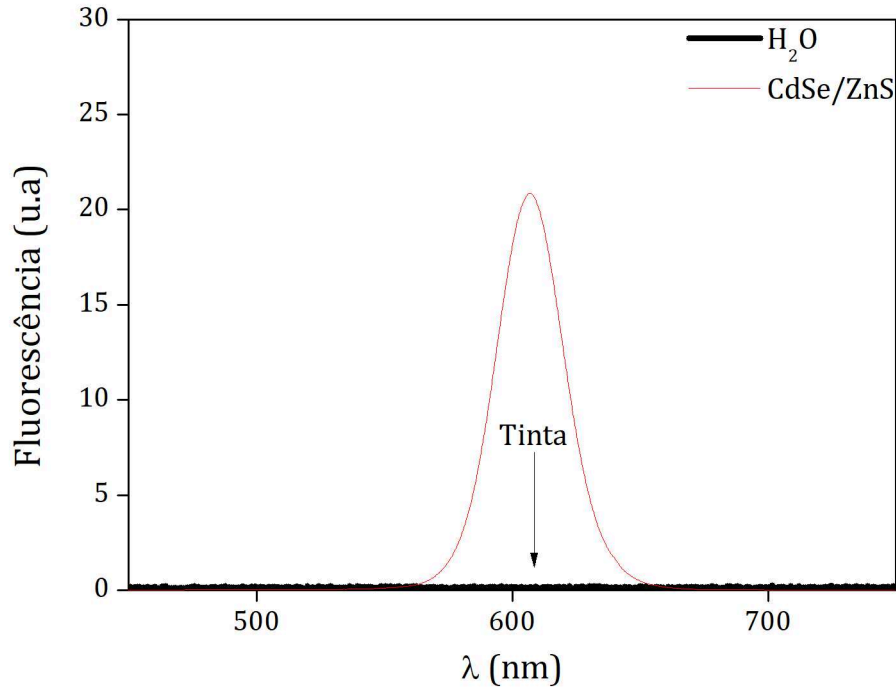


Figura 3.2: Fluorescência das soluções (a) QDs de CdSe/ZnS e (b) tinta+ H_2O ($L = 2$ mm, 410 nm e $P_{exc} \approx 78$ mW).

Com o auxílio de um medidor de potência (Coherent Power Max Item , Item #1098336, modelo PM3), medimos a intensidade incidente no material (I_0) e logo após da intensidade transmitida (I). Foram coletadas trinta medidas de intensidade da onda incidente e da onda transmitida para as cubetas de 2 e 5 mm de espessura (L) no comprimentos de onda específicos para cada amostra. Fizemos três conjuntos de medidas de dez em dez, em três pontos distintos da amostra, para cada amostra investigada nesse trabalho. Logo após essas coletas, fizemos a média do conjunto de medidas. Os valores do comprimento de onda (λ), e o coeficiente de absorção linear das amostras estudadas estão representados abaixo (Tab 3.1).

Tabela 3.1: Resultados experimentais para o comprimento de onda (λ), da média da transmitância $\langle T \rangle$, média da absorbância, coeficiente de absorção α e fluorescência média $\langle \lambda_{em} \rangle$.

Amostra	Sigla	λ (nm)	α (cm ⁻¹)	$\langle \lambda_{em} \rangle^*$
CdSe/CdS	QD ₁	457	1,70 ± 0,2	580 ± 10
CdSe/CdS	QD ₂	457	2,05 ± 0,02	584 ± 6
tinta + H ₂ O	–	457	3,80 ± 0,3	–
CdSe/ZnS	QD ₃	457	4,47 ± 0,06	608 ± 3

3.2 Difração Cônica

Na realização das medidas dos parâmetros termo-ópticos dos pontos quânticos de CdSe/ZnS e CdSe/CdS, baseou-se na teoria de auto-modulação de fase, contagem de anéis, e procedemos da mesma maneira que na calibração da amostra (tinta + H₂O). Na Fig.3.3 são apresentados os resultados obtidos referente ao número de anéis em função da potência de excitação para diferentes concentrações, para os pontos quânticos de CdSe/ZnS. Os resultados apresentados são valores médios de trinta conjuntos de medidas para cada concentração da amostra, no comprimento de onda de $\lambda=457$ nm.

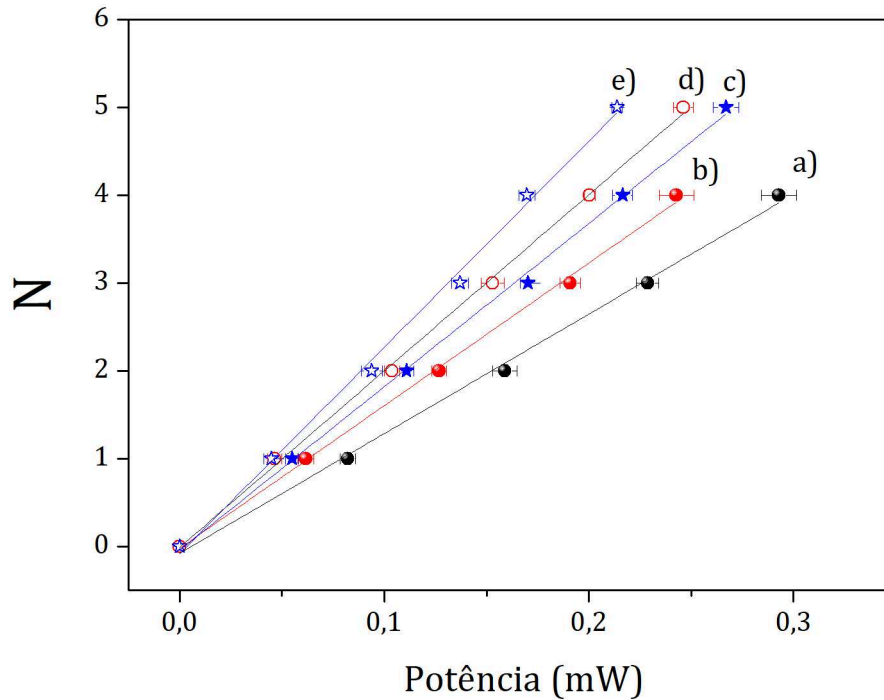


Figura 3.3: Número de anéis em função da potência de excitação da amostra de CdSe/ZnS em várias concentrações suspensas em solução aquosa (Tab.3.2).

Na Tab.3.2 apresentamos os valores do coeficiente de absorção α e do coeficiente angular β das equações lineares de ajuste dos resultados dos números de anéis, em função da potência para diferentes concentrações (Fig.3.3).

Tabela 3.2: Resultados das médias dos pontos quânticos CdSe/ZnS para várias concentrações.

Amostras (CdSe/ZnS)	α (cm^{-1})	β (W^{-1})	N. Anéis
(a)	$3,00 \pm 0,08$	$13,6 \pm 0,4$	4
(b)	$3,50 \pm 0,05$	$16,2 \pm 0,4$	4
(c)	$4,03 \pm 0,03$	$18,6 \pm 0,3$	5
(d)	$5,20 \pm 0,04$	$20,1 \pm 0,3$	5
(e)	$6,60 \pm 0,07$	$23,5 \pm 0,7$	5

A Fig.3.4 apresenta os resultados de número de anéis em função da potência do feixe de excitação para as soluções de pontos quânticos em solução aquosa. Para a determinação do coeficiente angular (β) do ponto quântico QD₃ foi realizado uma média do número de anéis em função da potência, para várias concentrações, como mostrado na Fig.3.3.

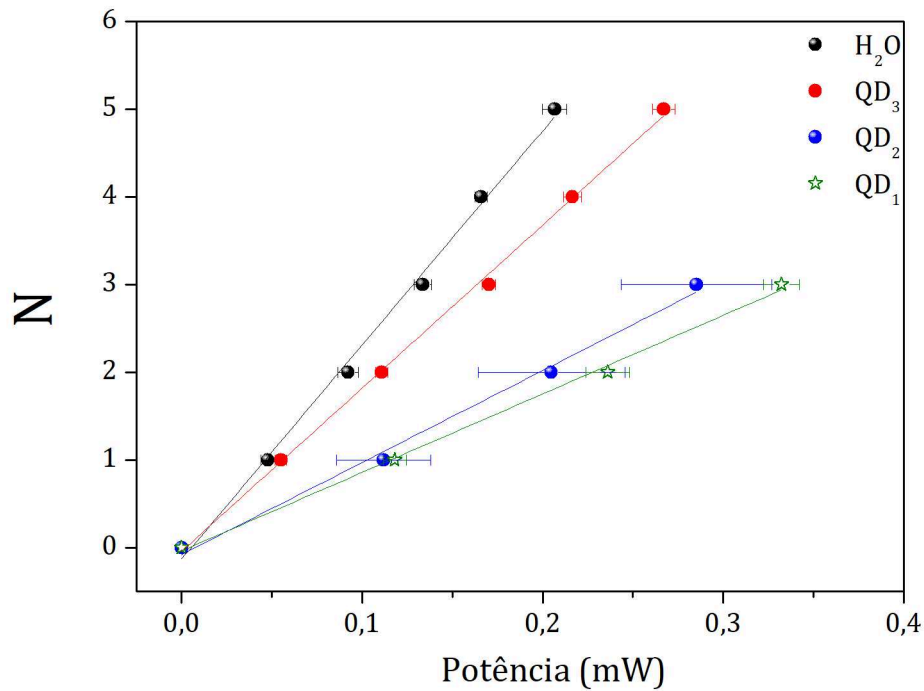


Figura 3.4: Número de Anéis em função da Potência para diversas amostras de QDs (Tab.3.1) e tinta em água. Os resultados dos números de anéis para a amostra QD₃ são médias de diferentes concentrações.

Os resultados obtidos na Fig.3.4, baseados na contagem de número de anéis e utilizando a equação

1.13, foi possível determinar os valores do parâmetro termo-óptico $\varphi \frac{dn}{dT}$ para cada amostra, os quais são apresentados na Tab. 3.3, juntamente com os valores médios do coeficiente de absorção (α) e αL_{eff} .

Tabela 3.3: Resultados de $\varphi \frac{dn}{dT}$ baseado na contagem de número de anéis.

Amostra	α (cm^{-1})	αL_{eff}	β (W^{-1})	$\left \frac{dn}{dT} \right $ ($10^{-4} K^{-1}$)
CdSe/CdS (QD ₁)	$1,70 \pm 0,2$	0,28	$9,0 \pm 0,3$	$0,55 \pm 0,07$
CdSe/CdS (QD ₂)	$2,05 \pm 0,02$	0,34	$10,6 \pm 0,6$	$0,54 \pm 0,03$
CdSe/ZnS (QD ₃)	$4,47 \pm 0,06$	0,90	$18,6 \pm 0,3$	$0,55 \pm 0,09$
tinta + H ₂ O	$3,80 \pm 0,3$	0,53	$24,4 \pm 0,7$	$0,85 \pm 0,09$

Para o cálculo dos parâmetros termo ópticos dos pontos quânticos estudados neste trabalho, é preciso entender como a fração de energia transformada em calor, φ , se comporta em tais pontos quânticos. Para a amostra tinta + H₂O, sabe-se que φ é aproximadamente igual a 1, pois a água não fluoresce nesse intervalo de comprimento de onda de excitação. Tal parâmetro foi calculado a partir de valores de $\varphi \frac{dn}{dT}$, apresentados na Tab. 3.3. Uma vez determinado o valor de φ e baseando-se na Eq.1.11, obtivemos os valores da eficiência quântica de fluorescência (η). A Tab. 3.4 nos fornece os valores médios da fração de energia transformada em calor, φ , e de eficiência quântica de fluorescência η , no comprimento de onda $\lambda = 457$ nm.

Tabela 3.4: Valores médios da fração de energia transformada em calor (φ) e de eficiência quântica de fluorescência (η).

Amostra	λ (nm)	$\langle \lambda_{em} \rangle^*$	φ	η
CdSe/CdS (QD ₁)	457	580 ± 10	$0,7 \pm 0,1$	$0,44 \pm 0,09$
CdSe/CdS (QD ₂)	457	584 ± 6	$0,64 \pm 0,09$	$0,5 \pm 0,1$
CdSe/ZnS (QD ₃)	457	608 ± 3	$0,65 \pm 0,07$	$0,5 \pm 0,1$
tinta + H ₂ O	488	—	~ 1	—

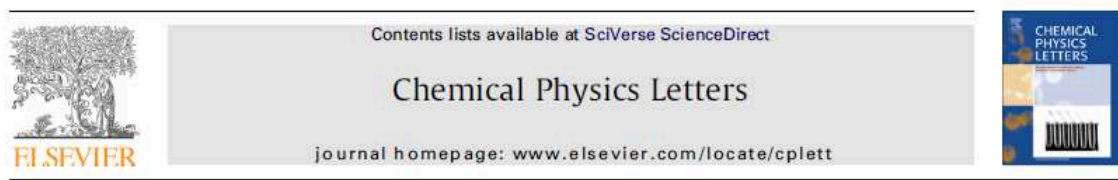
Capítulo 4

Conclusões

Os resultados experimentais da técnica de difração cônica DC foram obtidos na determinação dos parâmetros termo-ópticos dos pontos quânticos do tipo núcleo – casca de CdSe/ZnS, CdSe/CdS e na tinta em água. Utilizando a técnica de automodulação de fase, através da contagem de anéis, foi possível obter os parâmetros de coeficiente da variação do índice de refração em relação à temperatura $\frac{dn}{dT}$ e da fração de energia convertida em calor (φ). Foram obtidos bons resultados para os parâmetros termo-ópticos medidos nesse trabalho comparado com os resultados da literatura. Para a tinta dissolvida em água, o valor encontrado de $\varphi \frac{dn}{dT}$ equivale ao próprio valor de $\frac{dn}{dT}$, pois a amostra não fluoresce, ou seja, $\varphi \approx 1$. Com isso, ao determinar o parâmetro $\varphi \frac{dn}{dT}$, encontra-se o valor para o coeficiente de variação do índice de refração em relação à temperatura $\left(\frac{dn}{dT}\right)$ para a água. A técnica de automodulação de fase se mostrou ser uma técnica simples e sensível referente a caracterização termo-óptica. Desta forma, a técnica proposta pode servir como um método rápido e de baixo custo óptico para avaliar produtos químicos adulterados ou impuros.

Apêndice A

Artigo Publicado



Fluorescence quantum efficiency of CdSe/CdS magic-sized quantum dots functionalized with carboxyl or hydroxyl groups



Viviane Pilla^{a,*}, Sthanley R. de Lima^a, Acácio A. Andrade^a, Anielle C.A. Silva^b, Noelio O. Dantas^b

^aGrupo de Propriedades Ópticas e Térmicas de Materiais (GPOTM), Instituto de Física, Universidade Federal de Uberlândia-UFU, Av. João Naves de Ávila 2121, Uberlândia, MG 38400-902, Brazil

^bLaboratório de Novos Materiais Isolantes e Semicondutores (LNMS), Instituto de Física, Universidade Federal de Uberlândia-UFU, Av. João Naves de Ávila 2121, Uberlândia, MG 38400-902, Brazil

ARTICLE INFO

Article history:
Received 5 June 2013
In final form 2 July 2013
Available online 8 July 2013

ABSTRACT

The present letter reports the thermo-optical properties of functionalized CdSe/CdS magic-sized quantum dots (MSQDs) (sizes 1.9–2.3 nm) with carboxyl (R-COOH) or hydroxyl (R-OH) groups in aqueous solutions. Atomic force microscopy and infrared transmittance measurements were used to determine the size of the QDs and to highlight the functionalized groups. Absolute nonradiative quantum efficiency (ϕ) and radiative quantum efficiency (η) values were determined by applying two techniques: thermal lens (TL) and an alternative method that analyzes the ring patterns generated in a laser beam due to thermally induced self-phase-modulation effects known as the conical diffraction. Fluorescence measurements corroborate the TL results.

© 2013 Elsevier B.V. All rights reserved.

Referências Bibliográficas

- [1] G. Khitrova, H. Gibbs, Y. Kawamura, H. Iwamura, T. Ikegami, J. Sipe, and L. Ming, “Spatial solitons in a self-focusing semiconductor gain medium,” *Physical review letters*, vol. 70, p. 920, 1993.
- [2] T. Catunda and L. Cury, “Transverse self-phase modulation in ruby and gdalo 3: Cr+ 3 crystals,” *JOSA B*, vol. 7, p. 1445, 1990.
- [3] V. Pilla, L. d. S. Menezes, M. A. Alencar, and C. B. de Araújo, “Laser-induced conical diffraction due to cross-phase modulation in a transparent medium,” *JOSA B*, vol. 20, p. 1269, 2003.
- [4] W. E. Torruellas, Z. Wang, D. J. Hagan, E. W. VanStryland, G. I. Stegeman, L. Torner, and C. R. Menyuk, “Observation of two-dimensional spatial solitary waves in a quadratic medium,” *Physical review letters*, vol. 74, p. 5036, 1995.
- [5] W. Callen, B. Huth, and R. Pantell, “optical patterns of thermally self-defocused light,” *Applied Physics Letters*, vol. 11, p. 103, 1967.
- [6] F. Dabby, T. Gustafson, J. Whinnery, Y. Kohanzadeh, and P. Kelley, “thermally self-induced phase modulation of laser beams,” *Applied Physics Letters*, vol. 16, p. 362, 1970.
- [7] K. Ogusu, Y. Kohtani, and H. Shao, “Laser-induced diffraction rings from an absorbing solution,” *Optical review*, vol. 3, p. 232, 1996.
- [8] R. Harrison, L. Dambly, D. Yu, and W. Lu, “A new self-diffraction pattern formation in defocusing liquid media,” *Optics communications*, vol. 139, p. 69, 1997.
- [9] S. Durbin, S. Arakelian, and Y. Shen, “Laser-induced diffraction rings from a nematic-liquid-crystal film,” *Optics letters*, vol. 6, p. 411, 1981.
- [10] N. Pilipetski, A. Sukhov, N. Tabiryan, and B. Y. Zel’Dovich, “The orientational mechanism of nonlinearity and the self-focusing of he-ne laser radiation in nematic liquid crystal mesophase (theory and experiment),” *Optics Communications*, vol. 37, p. 280, 1981.
- [11] E. Santamato and Y. Shen, “Field-curvature effect on the diffraction ring pattern of a laser beam dressed by spatial self-phase modulation in a nematic film,” *Optics letters*, vol. 9, p. 564, 1984.
- [12] H.-J. Zhang, J.-H. Dai, P.-Y. Wang, and L.-A. Wu, “Self-focusing and self-trapping in new types of kerr media with large nonlinearities,” *Optics letters*, vol. 14, p. 695, 1989.

- [13] C. M. Nascimento, M. A. Alencar, S. Chávez-Cerda, M. G. da Silva, M. R. Meneghetti, and J. M. Hickmann, “Experimental demonstration of novel effects on the far-field diffraction patterns of a gaussian beam in a kerr medium,” *Journal of Optics A: Pure and Applied Optics*, vol. 8, p. 947, 2006.
- [14] W. Wan, S. Jia, and J. W. Fleischer, “Dispersive superfluid-like shock waves in nonlinear optics,” *Nature Physics*, vol. 3, p. 46, 2007.
- [15] A. B. Villafranca and K. Saravanamuttu, “Diffraction rings due to spatial self-phase modulation in a photopolymerizable medium,” *Journal of Optics A: Pure and Applied Optics*, vol. 11, p. 125, 2009.
- [16] M. Le Berre, E. Ressayre, A. Tallet, K. Tai, H. M. Gibbs, M. Rushford, and N. Peyghambarian, “Continuous-wave off-resonance rings and continuous-wave on-resonance enhancement,” *JOSA B*, vol. 1, p. 591, 1984.
- [17] L. Deng, K. He, T. Zhou, and C. Li, “Formation and evolution of far-field diffraction patterns of divergent and convergent gaussian beams passing through self-focusing and self-defocusing media,” *Journal of Optics A: Pure and Applied Optics*, vol. 7, p. 409, 2005.
- [18] X. Yang, S. Qi, C. Zhang, K. Chen, X. Liang, G. Yang, T. Xu, Y. Han, and J. Tian, “The study of self-diffraction of mercury dithizonate in polymer film,” *Optics communications*, vol. 256, p. 414, 2005.
- [19] V. Pilla, E. Munin, and M. R. Gesualdi, “Measurement of the thermo-optic coefficient in liquids by laser-induced conical diffraction and thermal lens techniques,” *Journal of Optics A: Pure and Applied Optics*, vol. 11, p. 105, 2009.
- [20] A. N. Iwazaki, V. Pilla, V. M. Dias, E. Munin, and A. A. Andrade, “Self-induced phase modulation for thermo-optical characterization of annatto extracted using different solvents,” *Applied Spectroscopy*, vol. 65, p. 1393, 2011.
- [21] V. Pilla, S. R. de Lima, A. A. Andrade, A. C. Silva, and N. O. Dantas, “Fluorescence quantum efficiency of cdse/cds magic-sized quantum dots functionalized with carboxyl or hydroxyl groups,” *Chemical Physics Letters*, vol. 580, p. 130, 2013.
- [22] M. Bruchez, M. Moronne, P. Gin, S. Weiss, and A. P. Alivisatos, “Semiconductor nanocrystals as fluorescent biological labels,” *science*, vol. 281, p. 2013, 1998.
- [23] P. N. Prasad, *Nanophotonics*. John Wiley & Sons, 2004.
- [24] N. Sounderya and Y. Zhang, “Use of core/shell structured nanoparticles for biomedical applications,” *Recent Patents on Biomedical Engineering*, vol. 1, p. 34, 2008.
- [25] V. Pilla, *Espectroscopia não linear em cristais fluoretos e polianilina*. PhD thesis, Universidade de São Paulo, 2001.

- [26] C. Kittel and D. F. Holcomb, "Introduction to solid state physics," *American Journal of Physics*, vol. 35, p. 547, 1967.
- [27] A. C. A. Silva, S. W. da Silva, P. C. Morais, and N. O. Dantas, "Shell thickness modulation in ultrasmall cdse/cds x se1-x/cds core/shell quantum dots via 1-thioglycerol," *ACS nano*, vol. 8, p. 1913, 2014.
- [28] V. Pilla, L. P. Alves, M. T. Pacheco, and E. Munin, "Radiative quantum efficiency of cdse/zns core-shell colloidal solutions: Size-dependence," *Optics Communications*, vol. 281, p. 5925, 2008.
- [29] A. C. A. Silva, *Pontos quânticos semicondutores sintetizados via soluções coloidais aquosas: estudos e aplicações nanobiotecnológicas*. PhD thesis, 2014.
- [30] V. Neves, *Quantum Dots de PbSe*. PhD thesis, Universidade de Aveiro, 2007.
- [31] L. Deng, K. He, T. Zhou, and C. Li, "Formation and evolution of far-field diffraction patterns of divergent and convergent gaussian beams passing through self-focusing and self-defocusing media," *Journal of Optics A: Pure and Applied Optics*, vol. 7, p. 409, 2005.
- [32] J. C. da Silva Filho, *Estudo dos parâmetros termo-óticos do vidro fosfato PANK: Nd³⁺ em função da temperatura*. PhD thesis, Dissertação (Mestrado) - Instituto de Física, Universidade Federal de Uberlândia, 2017.
- [33] M. Nalina, S. J. Ribeiroa, D. Manzanía, R. R. Gonçalvesb, G. Poirierc, F. Castro, C. J. Cassangesc, C. R. Mendonçae, L. de Bonie, L. Misogutie, *et al.*, "Materiais vítreos e luz: Parte 2," *Quim. Nova*, vol. 39, p. 340, 2016.
- [34] J. Shen, R. D. Lowe, and R. D. Snook, "A model for cw laser induced mode-mismatched dual-beam thermal lens spectrometry," *Chemical physics*, vol. 165, p. 385, 1992.
- [35] T. Catunda, M. Baesso, Y. Messaddeq, and M. A. Aegerter, "Time-resolved z-scan and thermal lens measurements in er⁺³ and nd⁺³ doped fluoroindate glasses," *Journal of non-crystalline solids*, vol. 213, p. 225, 1997.
- [36] E. T. Inc, *Nanomaterials*. Catalog V7, 2005.
- [37] J. Solé, L. Bausa, and D. Jaque, *An introduction to the optical spectroscopy of inorganic solids*. John Wiley & Sons, 2005.
- [38] P. Brochard, V. Grolier-Mazza, and R. Cabanel, "Thermal nonlinear refraction in dye solutions: a study of the transient regime," *JOSA B*, vol. 14, p. 405, 1997.
- [39] J. Georges and T. Paris, "Influence of the soret effect on the analytical signal in cw-laser thermal lens spectrometry of micellar solutions," *Analytica chimica acta*, vol. 386, p. 287, 1999.