

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALFENAS

GEORGE BRIAN DOS REIS

**INTERPRETANDO O ESPECTRO DE ABSORÇÃO DE DOIS
FÓTONS EM NANOCRISTAIS SEMICONDUTORES DE
 CuInS_2**

Poços de Caldas/MG

2017

GEORGE BRIAN DOS REIS

**INTERPRETANDO O ESPECTRO DE ABSORÇÃO DE DOIS
FÓTONS EM NANOCRISTAIS SEMICONDUTORES DE
 CuInS_2**

Dissertação apresentada no Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de Alfenas, como um dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Física. Área de Concentração: Física da Matéria Condensada.

Orientador: Prof. Dr. Marcelo Gonçalves Vivas

Poços de Caldas/MG

2017

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

R375i Reis, George Brian dos.

Interpretando o espectro de absorção de dois fótons em
nanocristais semicondutores de CuInS_2 / George Brian dos Reis. --
Poços de Caldas/MG, 2017.
79 f. –

Orientador(a): Marcelo Gonçalves Vivas.

Dissertação (Mestrado em Física) – Universidade Federal de
Alfenas, campus Poços de Caldas, 2017.
Bibliografia.

1. Nanocristais semicondutores. 2. Fótons – Absorção. 3.
Sistemas de varredura. I. Vivas, Marcelo Gonçalves. II. Título.

CDD – 530

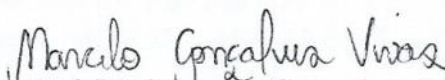
GEORGE BRIAN DOS REIS

**INTERPRETANDO O ESPECTRO DE ABSORÇÃO DE DOIS
FÓTONS EM NANOCRISTAIS SEMICONDUTORES DE
 CuInS_2**

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

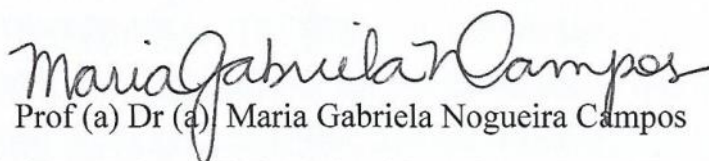
Área de Concentração: Física da Matéria Condensada.

Aprovada em: 19/12/ 2017.



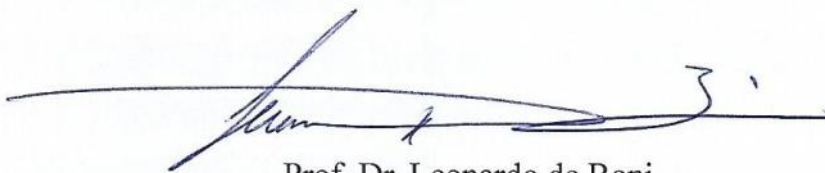
Prof. Dr. Marcelo Gonçalves Vivas

Instituição: Universidade Federal de Alfenas (UNIFAL-MG)



Prof (a) Dr (a) Maria Gabriela Nogueira Campos

Instituição: Universidade Federal de Alfenas (UNIFAL-MG)



Prof. Dr. Leonardo de Boni

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

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente à minha família pelo apoio, carinho, paciência e motivação, pelo suporte financeiro nesses anos de estudo acreditando na minha formação pessoal e acadêmica, e pela educação e ensinamentos transmitidos.

A todo serviço público de qualidade que me foi oferecido pela Universidade Federal de Alfenas, UNIFAL-MG, estrutura e qualidade dos laboratórios, salas de aula, biblioteca, assim como a todos os servidores, tanto terceirizados, técnicos ou professores pela dedicação e excelência nos serviços prestados.

Ao meu orientador Prof. Dr. Marcelo Gonçalves Vivas pela amizade, paciência e dedicação, por ser um excelente orientador e sempre acreditar nos seus orientandos, também pela oportunidade de trabalhar com alguém que, apesar de todos os imprevistos, acredita no futuro ciência e educação para todos.

Ao Programa de Pós-Graduação em Física da UNIFAL-MG, pela oportunidade de desenvolver um trabalho científico nesta instituição assim como todos os membros do programa, em especial a secretária Kênia Eliber Vieira por sempre estar disposta a atender e resolver os problemas dos integrantes do PPGF, também aos professores Dr. Cássius Anderson Miquel de Mello, Dr. Alencar José de Faria e Dr. Fernando Gonçalves Gardim que contribuíram enormemente na minha formação tanto em sala de aula quanto fora dela.

Aos amigos do mestrado, Pablo Schiavon Magalhães, Farley Silva Flausino, Danilo José De Lima, Maria Helena Passos Marques, Marcos Vinicius dos Santos, Marcelo Assis de Faria Ribeiro e Fabiano Gonçalves de Oliveira, pelas conversas nos intervalos, discussões engrandecedoras que acrescentaram muito na minha formação como pessoa.

A todos os membros do Grupo de Espectroscopia Óptica e Fotônica (GEO&F) da UNIFAL-MG *Campus* Poços de Caldas pelo apoio durante as apresentações e discussões científicas nos intervalos.

Ao Grupo de Fotônica do IFSC-USP pela ajuda nos laboratórios da instituição, utilização dos equipamentos e coleta de dados, e pelas discussões científicas que me engrandeceram muito como jovem pesquisador.

Ao grupo de pesquisa do Professor Marco Antônio Schiavon da Universidade Federal de São João del-Rei – UFSJ pela síntese da amostra estudada deste trabalho e disponibilizar dados referentes a esta.

Agradeço o Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano), CNPEM, Campinas, Brasil, por seu apoio na utilização do equipamento de microscopia eletrônica de transmissão.

A todos que, direta ou indiretamente, contribuíram, me ajudaram e me apoiaram na realização deste trabalho.

RESUMO

Nanocristais (NC) semicondutores (ou também conhecido como *Quantum Dots*) são descritos como nanomateriais que apresentam propriedades desejáveis do ponto de vista tecnológico uma vez que exibem forte efeito de confinamento quântico que gera efeitos ópticos dependentes do tamanho do nanocristal. Propriedades como absorção e fluorescência induzidas por um ou vários fótons são observados nestes materiais. Devido a essas características únicas, os nanocristais semicondutores geram grande interesse na comunidade científica e hoje são estudados devido a suas diversas aplicações, tais como células solares e/ou fotovoltaicas, monitores e dispositivos eletrônicos, biomarcadores, dispositivos fotônicos, entre outros. Assim, este trabalho tem como objetivo estudar as propriedades ópticas não-lineares do nanocristal semicondutor de CuInS_2 com foco na absorção de dois fótons utilizando a técnica Varredura-Z de femtossegundo e o modelo teórico de massa efetiva de quatro bandas parabólicas. O tamanho dos nanocristais foi estimado em $\bar{D} = 4,7 \pm 0,2 \text{ nm}$ com um regime de confinamento entre intermediário a forte. No espectro de A1F, foi obtido uma banda de absorção em 428 nm e emissão em 532 que foram comparados com a literatura para NCs de CuInS_2 , sendo constatado uma grande divergência de resultados. Para elucidar esta observação foi realizado medidas de EDX e verificou-se que esta diferença nas propriedades ópticas estavam relacionadas a estequiometria da amostra sintetizada neste trabalho ($\text{Cu}_{0,18}\text{In}_{0,42}\text{S}_2$). Com relação ao espectro de A2F, foram encontradas duas bandas de absorção permitidas por dois fótons entre 550 nm e 800 nm, além de uma região de engrandecimento ressonante próximo da região de A1F. A seção de choque de A2F obtida para este material foi de $(6,8 \pm 1.0) \times 10^2 \text{ GM}$ e $(4,5 \pm 0.7) \times 10^2 \text{ GM}$ para as bandas de 715 nm e outra em 620 nm, respectivamente. Estes resultados foram corroborados pelo modelo de massa efetiva de quatro bandas parabólicas. Para tanto, no modelo teórico de A1F e A2F foi introduzido uma correção fenomenológica devido a diferente estequiometria obtida para a amostra de CuInS_2 investigada neste trabalho. Neste trabalho também foi realizada um comparativo com outros trabalhos sobre A2F em CuInS_2 com a intenção de entender como as propriedades estruturais interferem na resposta óptica não-linear.

Palavras-chave: CuInS_2 . Absorção de dois fótons. Técnica Varredura-Z.

ABSTRACT

Nanocrystals (NCs) semiconductors (or quantum dots) are described as nanomaterials that present interesting optical properties due to the strong quantum confinement effect that generates features dependent on the size of the nanocrystal. Properties such as absorption and fluorescence induced by one or more photons are observed in these materials. Due to these unique characteristics, semiconductor nanocrystals generate great interest in the scientific community and are now studied due to their diverse applications, such as solar and / or photovoltaic cells, monitors and electronic devices, biomarkers, photonic devices, among others. Thus, this work aims to study the nonlinear optical response of the semiconductor nanocrystal of CuInS_2 focusing on the two-photon absorption. By using the femtosecond-Z-Scan technique and the theoretical model based on parabolic effective-mass approximation. The size of the nanocrystals was estimated 4.7nm. with confinement regime of the material considering between intermediate to strong. In addition, the 1PA spectrum was analyzed, obtaining absorption of the first exciton band at 428 nm and emission at 532. This result was compared with other results from the literature for CuInS_2 NCs with diameters of 4.7 nm. The results showed a great divergence. In order to elucidate this difference, measurements of energy dispersive X-ray spectroscopy were carried out, and it was verified that this difference in optical properties was related to the stoichiometry of the sample synthesized in this work ($\text{Cu}_{0.18}\text{In}_{0.42}\text{S}_2$). Thus, in the theoretical model of effective-mass was used a phenomenological correction, which proved appropriate for the determination of the absorption spectrum of the material. In this work a comparison was also made with other works on A2F in CuInS_2 with the intention of understanding how the structural properties interfere in the nonlinear optical response. With respect to the A2F spectrum, our results will show two 2PA allowed bands between 550 nm and 800 nm and a region of 2PA resonance enhancement effect. The 2PA cross-section obtained for this material was $(6.8 \pm 1.0) \times 10^2$ GM and $(4.5 \pm 0.7) \times 10^2$ GM for the bands at 715 nm and 620 nm, respectively. These results were corroborated by the effective-mass model of four parabolic bands. For this, in the theoretical model of 2PA was introduced a phenomenological correction (analogous to the linear effect) due to different stoichiometry obtained for the CuInS_2 sample investigated in this work.

Keywords: CuInS_2 . Two Photon Absorption. Z-Scan.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1** – Características dos NCs que dependem do tipo de confinamento e tamanho:
(a) Densidade de estados para nanoestruturas semicondutoras.
(b) Propriedades ópticas de NCs semicondutores em função do tamanho do NC.
- Figura 2** – Efeito do tamanho do NC semicondutor sobre o *bandgap* óptico do material.
- Figura 3** – Ilustração da estrutura do NC de CuInS₂ que se assemelha a estrutura do mineral Calcopitita.
- Figura 4** – Representação do índice de refração dependente da frequência da luz incidida sobre o material.
- Figura 5** – Representação do coeficiente de absorção linear dependente da frequência da luz incidida sobre o material.
- Figura 6** – Ilustração esquemática da Geração de Segundo Harmônico (GSH), e diagrama descrevendo os níveis de energia para GSH.
- Figura 7** – Geração de Segundo Harmônico em um material, onde se observa uma frente de onda com frequência ω , e após passar pelo material, há uma frequência 2ω .
- Figura 8** – Ilustração da Geração de Terceiro Harmônico (GTH), e diagrama descrevendo os níveis de energia para GTH.
- Figura 9** – Geração de Terceiro Harmônico em um material, onde se observa uma frente de onda com frequência ω e, após passar pelo material, há uma frequência 3ω .
- Figura 10** – Demonstração da fluorescência por de A2F (ponto na cubeta) e A1F (linha contínua na cubeta).
- Figura 11** – Ilustração representando como é a resposta de um limitador óptico de potência.
- Figura 12** – Microscopia de fluorescência excitada sendo utilizada em células de câncer de mama.
- Figura 13** – Utilização da A2F para aumentar a capacidade de armazenamento em discos ópticos.

- Figura 14** – A1F sendo representado pelas linhas sólidas e A2F por pontos para o NC de CdTe com diferentes tamanhos.
- Figura 15** – Representação da A2F encontrada pelos autores, sendo que as barras na vertical estão indicando onde há absorção.
- Figura 16** – Gráfico de absorção de um fóton (linha sólida entre 400-800 nm), absorção de dois fótons (linha sólida entre 800-1600 nm) e a seção de choque (pontos) das amostras de CuInS₂.
- Figura 17** – Ilustração representando um par elétron-buraco (éxciton).
- Figura 18** – Representação ilustrativa apresentando uma analogia do éxciton de Wannier-Mott com o átomo de hidrogênio.
- Figura 19** – Representação da aproximação parabólica do modelo de massa efetiva.
- Figura 20** – Ilustração da função esférica de Bessel para diferentes ordens de kr .
- Figura 21** – Diagrama representando as transições de energia do elétron para absorção de um fóton.
- Figura 22** – Níveis de energia discretos observados no espectro de absorção.
- Figura 23** – Esquema apresentado a estrutura das bandas de condução, *Split-off*, buraco leve e buraco pesado, em um semiconductor.
- Figura 24** – Representação das transições para materiais centrossimétricos e não centrossimétricos.
- Figura 25** – Ilustração do processo de emissão de raio-X para caracterizar a amostra em um EDX.
- Figura 26** – Resultado apresentado pela Espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDX).
- Figura 27** – Microscópio Eletrônico de Transmissão (MET):
 (a) Representação dos NCs obtida pelo MET dos NCs.
 (b) Imagem individual em alta resolução de um NC.
 (c) Histograma representando a distribuição dos NCs.
- Figura 28** – Técnica de varredura-Z. Observa-se que a medida que a amostra se movimenta através do plano focal, se obtém a transmitância no detector (Figura (a) e (e)). Na Figura f é apresentado a transmitância de energia normalizada, $T(z)$, em função da posição da amostra ao longo do eixo.

- Figura 29** – Espectro de absorção e emissão de NCs semicondutores de CuInS_2 .
- Figura 30** – Imagem feita por microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução na amostra de CuInS_2 .
- Figura 31** – Representação do tamanho do NC em relação à primeira excitação excitônica obtido experimentalmente por Matthew através de microscopia eletrônica de alta resolução.
- Figura 32** – Resultado da Espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDX) no NC de CuInS_2 .
- Figura 33** – Comparação do espectro de absorção teórico e experimental descrito pelo modelo de massa efetiva para a primeira transição.
- Figura 34** – Curva de absorção obtida experimentalmente com o ajuste realizado para corrigir a diferença entre os picos de energia.
- Figura 35** – Curva Varredura-Z obtida na realização do experimento. Linha continua representa a curva teórica e os pontos em círculo ou triângulo representam os pontos amostrados que forma a curva experimental.
- Figura 36** – Absorção de um fóton (A1F) e absorção de dois fótons (A2F) (linha com pontos quadrados) representadas em função do comprimento de onda, que varia de 350 nm a 850 nm.
- Figura 37** – Energia para as quatro primeiras transições em função do raio do NC obtidas a partir do modelo de massa efetiva de banda parabólica proposta por Fedorov com correção fenomenológica proposta neste trabalho.
- Figura 38** – Comparação entre o espectro de A2F experimental com o teórico previsto pelo modelo de massa efetiva de banda parabólica com energia modificada fenomenologicamente.
- Figura 39** – Representação do espectro de absorção de dois fótons considerando uma estrutura centrossimétrica (CS), não centrossimétrica (NCS) e total para A2F.

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

A1F	– Absorção de um fóton.
A2F	– Absorção de dois fótons.
<i>Bandgap</i>	– Banda proibida, ou seja, é quantidade de energia que é requerida para que o elétron transite da banda de valência para a banda de condução.
<i>Bulk</i>	– Massa, estrutura.
Cd	– Cádmio.
CS	– Centrossimétrico.
CdS	– Sulfeto de Cádmio.
CdSe	– Seleneto de Cádmio.
CdTe	– Telureto de Cádmio.
CIS	– CuInS ₂ – São nanocristais compostos de cobre, índio e sulfeto.
EDX	– Espectroscopia de raios X por dispersão em energia.
esf	– esférica
exp	– Experimental.
Ga	– Gálio.
GM	– Unidade Goeppert-Mayer: 1GM = 10 ⁻⁵⁰ cm ⁴ s fóton ⁻¹ .
hh	– Transição Buraco Pesado.
lh	– Transição Buraco Leve.
M	– Molar.
Na	– Sódio.
NC	– Nanocristal.
NCS	– Não-Centrossimétrico.
norm.	– normalizado.
OLED	– Diodo Emissor de Luz Orgânico.
Pb	– Chumbo.
<i>Quantum Dot</i>	– Ponto Quântico.
S	– Enxofre.
so	– Transição Spin-Orbita.
Te	– Telúrio.
VZ	– Varredura-Z ou Técnica de Varredura Z.

LISTA DE SÍMBOLOS

$\vec{P}$	– Polarização
t	– Tempo
ϵ_0	– Permissividade elétrica
$\tilde{\chi}^{(1)}$	– Susceptibilidade linear de primeira ordem
$\tilde{\chi}^{(2)}$	– Susceptibilidade linear de segunda ordem
$\tilde{\chi}^{(3)}$	– Susceptibilidade linear de terceira ordem
$\vec{E}$	– Campo elétrico
E	– Energia
N	– Densidade de moléculas
e	– Carga elétrica
m	– Massa do elétron
ω_0	– Frequência de oscilação natural do meio
ω	– Frequência de oscilação
i	– Número complexo
b	– Fator de amortecimento
n	– Índice de refração linear
α	– Coeficiente de absorção linear
c	– Velocidade da luz
Índice c	– Banda de condução
$\text{Re}\{\chi^{(1)}\}$	– Parte real da susceptibilidade elétrica
$\text{Im}\{\chi^{(1)}\}$	– Parte imaginária da susceptibilidade elétrica
n_0	– Índice de refração linear para baixas intensidades
n_2	– Índice de refração não-linear
I	– Intensidade do campo aplicado
α_0	– Coeficiente de absorção não-linear para baixas intensidades
β	– Coeficiente de absorção não-linear
σ	– Seção de choque
W_{01}	– Taxa de transição por absorção de dois fótons
$\hbar$	– Constante de Planck
h	– Buraco

F_e	– Força Coulombiana
F_c	– Força centrípeta
μ	– Massa reduzida efetiva
v	– Velocidade
π	– 3,1415
ϵ_r	– Permissividade relativa ou também Constante dielétrica
R	– Raio do NC
r	– Coordenada radial da partícula
m_e^*	– Massa efetiva reduzida do elétron
m_h^*	– Massa efetiva reduzida do buraco
L	– Momento angular
a_B	– Raio de Bohr
a_e	– Raio de Bohr para o elétron
a_h	– Raio de Bohr para o buraco
a_{exc}	– Raio de Bohr para o éxciton
V	– Energia potencial
∇^2	– Laplaciano
ψ	– Função de onda
n, l	– Números quânticos principal (n) e secundário (l)
k	– Vetor de onda
$R(r)$	– Coordenada radial da função de onda
$Y(\theta, \phi)$	– Coordenadas angular da função de onda
j_l	– Função esférica de Bessel de ordem l
j_{l+1}	– Função esférica de Bessel de ordem $l+1$
$k_{n,l}$	– Valor que descreve os zeros da Função esférica de Bessel
$E_{exciton}$	– Energia do éxciton
E_g	– Energia do <i>Band-gap</i>
E_e	– Energia do elétron
E_h	– Energia do buraco
P_{A1F}	– Probabilidade de ocorrer uma transição via A1F
δ	– Delta de Kronecker
$\hat{e}$	– Vetor de polarização
P_{nl}	– Elemento de matriz da transição excitônica

$\bar{\alpha}_{sph}$	– Coeficiente de absorção linear médio
σ	– Desvio padrão da função de Gauss
x_s	– Parâmetro adimensional
D	– Tamanho médio dos NCs
$\bar{R}$	– Raio médio dos NCs
σ_{A2F}^{esf}	– Seção de choque de A2F do modelo de Fedorov e Baranov
m_0	– Massa efetiva do elétron
$p_{c,h}$	– Elementos de matriz para transições via canal centrossimétrico
h_j	– Corresponde aos buracos, sendo $j = 1$ (buraco pesado), $j = 2$ (buraco leve), $j = 3$ (<i>Split-Off</i>)
F_{c,h_j}	– Função que descreve a transição de dois fótons
$R_{f;i}^{(h_j)}$	– Raio de transição
m_e	– Massa do elétron
m_{h_j}	– Massa do buraco para cada valor de j
E_i^c	– Energia do elétron inicial
E_f^c	– Energia do elétron final
$E_i^{h_j}$	– Energia inicial do buraco
$E_f^{h_j}$	– Energia final do buraco
l_f	– Número quântico orbital do elétron
l_i	– Número quântico orbital do buraco
Δ_{so}	– Energia da Banda <i>Split-Off</i>
$Q_{c,h}$	– Elementos de matriz para transições via canal não-centrossimétrico
Φ_{c,h_j}	– Canal de absorção de dois fótons para um material não-centrossimétrico
$\alpha(\lambda)$	– Coeficiente de absorção linear
$\varepsilon(\lambda)$	– Absortividade molar intrínseca do material
$\varepsilon(\lambda_e)$	– Absortividade molar no comprimento de onda de excitação
C	– Concentração
L	– Espessura da amostra
T	– Transmitância
$A(\lambda)$	– Absorbância
$F(\lambda)$	– Intensidade dos efeitos de fluorescência
ϕ_f	– Eficiência quântica
z_0	– Parâmetro de Rayleigh

$\bar{D}$	– Tamanho médio dos NCs
s	– Dispersão de tamanho
$E_{n,l}^{fen}$	– Energia de transição fenomenológica
$E_{n,l}^{CuInS_2}$	– Energia de transição
ρ	– Parâmetro de ajuste que depende da estequiometria do material

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	16
1.1	NANOCRISTAIS SEMICONDUTORES	16
1.2	SEMICONDUTOR CuInS_2	18
1.3	ÓPTICA NÃO-LINEAR	20
1.4	ABSORÇÃO DE DOIS FÓTONS EM NCs SEMICONDUTORES	28
2	OBJETIVOS	31
2.1	OBJETIVO GERAL	31
2.2	OBJETIVO ESPECÍFICOS	31
3	FUNDAMENTOS TEÓRICOS	32
3.1	PROPRIEDADES ÓPTICAS	32
3.1.1	Éxciton	32
3.1.2	Regime de Confinamento	34
3.1.3	Modelo de Massa Efetiva e Aproximação Parabólica	35
3.2	ABSORÇÃO DE 1 E 2 FÓTONS EM NC SEMICONDUTORES	41
4	MATERIAIS E MÉTODOS	49
4.1	SÍNTESE	49
4.2	CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DO NC DE CuInS_2	49
4.3	CARACTERIZAÇÃO ÓPTICA LINEAR	52
4.4	TÉCNICA DE VARREDURA-Z	54
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	58
5.1	PROPRIEDADES ÓPTICAS LINEARES	58
5.2	PROPRIEDADES ÓPTICAS NÃO-LINEARES: A2F	64
5.2.1	A2F: Resultados Experimentais e Teóricos	64
5.2.2	Comparação do Modelo de Massa Efetiva e Dados da Literatura	69
6	CONSIDERAÇÕES GERAIS	71
7	CONCLUSÕES	72
8	TRABALHOS FUTUROS	73
	REFERÊNCIAS	74

1 INTRODUÇÃO

O estudo de semicondutores têm se tornado cada vez mais interessante nos últimos anos pois há inúmeras aplicações para estes materiais, desde dispositivos ópticos ou eletrônicos até mesmo aplicações biológicas. Neste contexto, os nanocristais semicondutores são grandes alvos de investigações científicas, tanto na sua composição química quanto na sua estrutura.

1.1 NANOCRISTAIS SEMICONDUCTORES

Nanocristais (NCs) quânticos (do inglês, *quantum dots*) são materiais semicondutores suficientemente pequenos (com raios entre 1 e 10 nm) que passam a apresentar propriedades *quantum*-mecânicas, em especial àquelas relacionadas ao confinamento de éxcitons (interação Coulombiana entre um par elétron-buraco) nas três dimensões espaciais [1, 2]. A Figura 1 (a) ilustra os diferentes tipos de estruturas quânticas que são classificadas de acordo com o número de dimensões confinadas. Se apenas uma dimensão está confinada, a estrutura é chamada de poço quântico (**PQ**), do inglês, *quantum well*. Se duas dimensões são confinadas, isto é, se há apenas um grau de liberdade para os elétrons, a estrutura é chamada de fio quântico (**FQ**), ou *quantum wire*. Por fim, se todas as dimensões estão confinadas a estrutura é chamada de nanocristal (**NC**) quântico, ou também *quantum dots* [3].

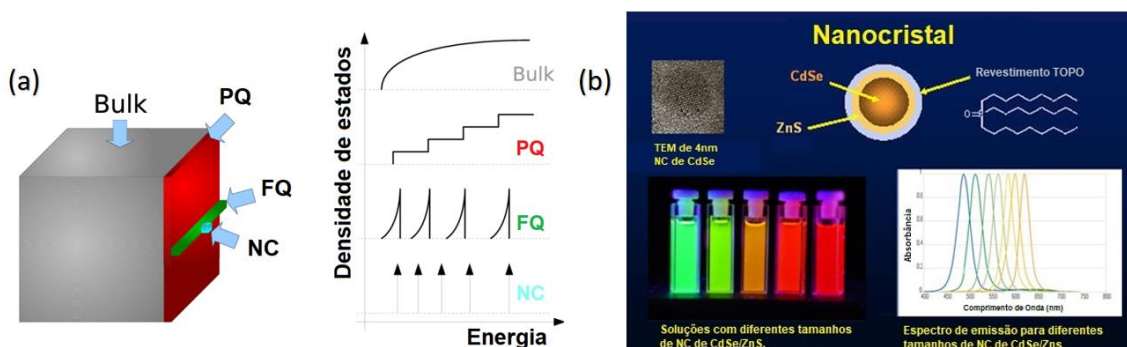


Figura 1 - Características dos NCs que dependem do tipo de confinamento e tamanho:

(a) Densidade de estados para nanoestruturas semicondutoras.

(b) Propriedades ópticas de NCs semicondutores em função do tamanho do NC.

Fonte: Adaptado de [4] e [5].

As propriedades eletrônicas de NCs semicondutores estão entre àquelas do *bulk* de um semicondutor e àquelas de átomos individuais. Portanto, suas características eletrônicas estão intimamente relacionadas ao tamanho e a estrutura cristalina do NC.

Como consequência, o *gap* de energia de NCs semicondutores é inversamente proporcional ao seu tamanho, ou seja, $E_g = \frac{1}{D}$, sendo D o tamanho. Por exemplo, a frequência de emissão de um NC aumenta à medida que seu tamanho diminui, resultando em um deslocamento espectral do vermelho para o azul na luz emitida (ver Figura 1 (b)). Consequentemente, a excitação e emissão desses materiais podem ser sintonizadas apenas controlando o tamanho do NC. Este efeito pode ser claramente observado na Figura 2 que mostra como a banda proibida ou o *bandgap* óptico do material aumenta com a diminuição do tamanho do NC [6].

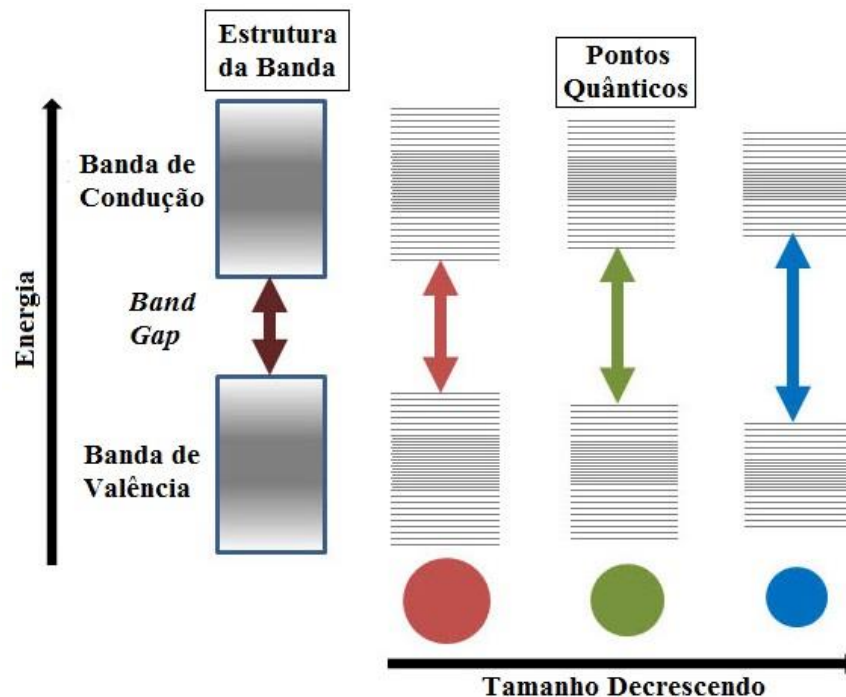


Figura 2 - Efeito do tamanho do NC semicondutor sobre o *bandgap* óptico do material.
Fonte: [6].

As propriedades ópticas e eletrônicas de NCs semicondutores podem ser controladas pelo material constituinte, tamanho médio do NC, por sua distribuição de tamanho e pela modificação da superfície química. Por causa dessas propriedades, NCs semicondutores são materiais promissores para os mais diversos campos da ciência como, por exemplo: no campo da **Fotônica** [7]. Eles podem atuar como chaves ultrarrápidas de sinais ópticos, limitadores de potência óptica e lasers de corantes; eles são usados como sensores, OLEDs e em dispositivos optoeletrônicos no campo da **Engenharia**; e na **Biologia**, além de serem importantes fluoróforos para microscopia óptica de alta resolução, detecção de células cancerígenas, entre outros [8]. Neste contexto, a síntese,

caracterização e desenvolvimento de novos métodos para investigação de propriedades ópticas e eletrônicas desses materiais são de extrema importância para o desenvolvimento da ciência contemporânea [7].

NCs semicondutores fluorescentes de CuInS_2 consistem em uma alternativa comercial para o desenvolvimento de novas tecnologias com elementos menos tóxicos em relação aos tradicionais Cd e Pb [9]. CuInS_2 possuem um alto coeficiente de absorção óptica ($\alpha > 10^5 \text{ cm}^{-1}$) e uma alta eficiência quântica de fluorescência. Portanto, NCs de CuInS_2 apresentam um grande potencial para várias aplicações compreendendo a energia solar, catálise, biomedicina, óptica não-linear, etc. [10].

1.2 SEMICONDUTOR CuInS_2

Nas últimas décadas, cientistas de todo o mundo concentraram suas pesquisas em desenvolvimento de materiais e equipamentos a fim de se produzir energia mais limpa e com menos custos de produção. A energia fotovoltaica chamou atenção por possuir uma fonte inesgotável de energia e de grande interesse ambiental, pois gera pouco ou nenhum dano ao meio ambiente quando comparado a outras fontes de energia utilizadas atualmente [11].

As pesquisas se concentram em desenvolver materiais economicamente viáveis e com alta eficiência energética, tornando-a altamente competitiva frente a outras fontes energéticas convencionais. Esse tipo de energia utiliza células solares que convertem a luz solar captada em energia elétrica, podendo ser um dispositivo eletrônico semicondutor, metal, entre outros [11, 12, 13].

Os NCs semicondutores são grandes candidatos a essas novas tecnologias, pois apresentam características únicas como, por exemplo, elevada eficiência quântica de fluorescência, controle do tamanho do NC pela síntese, são quimicamente estáveis, [14], além de várias aplicações tecnológicas em diversos campos da ciência, desde a óptica quântica à detecção biológica [15]. Alguns fatores dos NCs são importantes, como o tamanho, que pode ser ajustado de acordo com a aplicação, assim como a composição e estrutura [16].

Vários NCs já foram estudados e caracterizados, como por exemplo, CdSe , CdTe , CdS , PbSe , [14, 17, 18] entre outros. Apesar de haver inúmeros materiais semicondutores já pesquisados, muitos apresentam metais considerados tóxicos para as pessoas ou meio ambiente, como Cd, Pb, Te [8], etc. Assim, se torna necessário o

desenvolvimento de outros elementos, dentre eles CuInS_2 e CuInSe_2 , que são grandes candidatos a serem utilizados como meio ativos em células solares pois apresentam bom desempenho na conversão de energia solar em elétrica [12, 16, 19].

O NC de CuInSe_2 necessita de atenção em relação a sua síntese, pois além de ser necessário utilizar outros elementos, como o Ga, Na e S para aumentar a eficiência, o que torna o processo mais difícil e caro. Além disso, neste material, há a presença do elemento Se que é tóxico em grandes quantidades ($> 400\mu\text{g}$) em células biológicas, o que causa uma desvantagem para este tipo de NC [11].

Para o NC de dissulfeto de índio e cobre, CuInS_2 ou simplesmente CIS2, as expectativas são boas, com a troca de Se por S, o custo de produção diminui e evita uma etapa crítica na produção de CuInSe_2 . Além disso, o NC CuInS_2 tem sido melhorado continuamente nas últimas décadas, uma vez que sua estrutura já é conhecida, sendo semelhante ao mineral calcopirita (ver Figura 3), chegando a eficiências de 11 a 12% [11], já sendo reportado 13% de eficiência [16]. O tipo de rede cristalina do CuInS_2 não confere ao material nenhum centro de inversão, sendo considerado um semiconductor não-centrossimétrico [20].

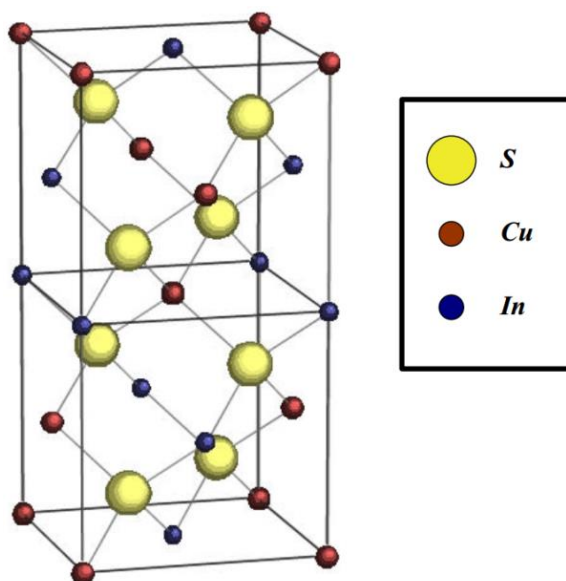


Figura 3 - Ilustração da estrutura do NC de CuInS_2 que se assemelha a estrutura do mineral Calcopirita.

Fonte: [11].

NC CuInS_2 apresentam também propriedades optoeletrônicas interessantes, uma vez que possui uma banda larga de absorção que se adequa bem ao espectro solar, possui um coeficiente de absorção alto, efeitos de confinamento quânticos que são dependentes

do tamanho do NC, que podem ser controlados pela síntese com o ajuste da temperatura e tempo de reação, o que modifica a absorção e emissão [16].

Outra grande vantagem dos dispositivos fabricados com CuInS₂ ou CIS₂ está na boa estabilidade fotoquímica e baixo consumo de energia [21]. Por serem não tóxicos, os NC CIS estão sendo intensamente investigados, pois possuem boa biocompatibilidade além de possuírem um comprimento de onda fotoluminescente no espectro do vermelho para o infravermelho (com diâmetros maiores que 4 nm), sendo ideal para bioimagem, pois o espalhamento pelo tecido biológico é bem menor que na região do visível, não causando danos no tecido [15, 21].

1.3 ÓPTICA NÃO-LINEAR

Neste tópico será apresentado como a interação da luz na matéria causa fenômenos que, como consequência, modificam as propriedades ópticas de um material, sendo que tais fenômenos dependem da intensidade do campo óptico aplicado [22, 23]. Considerando que as cargas se comportam como osciladores harmônicos amortecidos, um momento de dipolo por unidade de volume, ou polarização do meio $\vec{P}$, é gerado quando o material responde a incidência de um campo elétrico $\vec{E}$. Se este campo for muito menor que o campo interatômico ($\sim 10^8$ V/cm) [7, 24], a polarização pode ser descrita como uma função proporcional ao campo:

$$\vec{P}(t) = \epsilon_0 \tilde{\chi}^{(1)} \cdot \vec{E}(t) \quad (1)$$

sendo ϵ_0 a permissividade elétrica e $\tilde{\chi}$ a susceptibilidade linear. $\tilde{\chi}$ é um tensor, de forma que as polarizações e os campos podem não ser paralelos. Entretanto, neste trabalho vamos considerar apenas meios isotrópicos, no qual $\tilde{\chi}$ é um escalar, isto é, $\chi_{ij} = \chi \delta_{ij}$.

Para um campo elétrico fraco, a Eq. (1) encontra-se no regime da óptica linear e a susceptibilidade elétrica desta equação é dita de primeira ordem, $\chi^{(1)}$, estando relacionada com o índice de refração linear (Figura 4) e o coeficiente de absorção linear (Figura 5) do material, ou seja n e α [24, 25], dados por:

$$\chi^{(1)} = \frac{N e^2 / m \epsilon_0}{\omega_0^2 - \omega^2 - i \omega b} \quad (2)$$

Sendo b um fator de amortecimento. $\chi^{(1)}$ se relaciona com o índice de refração linear através da expressão:

$$n = 1 + \left(\frac{N e^2}{2 m \epsilon_0} \right) \frac{(\omega_0^2 - \omega^2)}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + (\omega b)^2} \quad (3)$$

Com a seguinte representação gráfica:

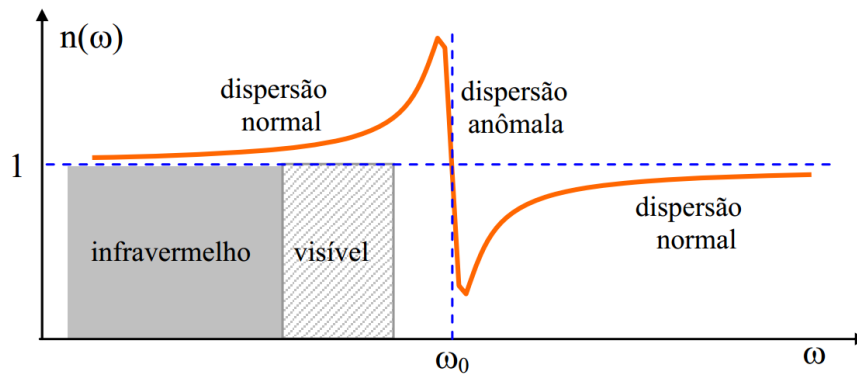


Figura 4 - Representação do índice de refração dependente da frequência da luz incidida sobre o material.

Fonte: [25].

E com o coeficiente de absorção linear pela expressão:

$$\alpha(\omega) = \left(\frac{N e^2}{m c \epsilon_0} \right) \frac{\omega^2 b}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + (\omega b)^2} \quad (4)$$

Sendo representada graficamente por:

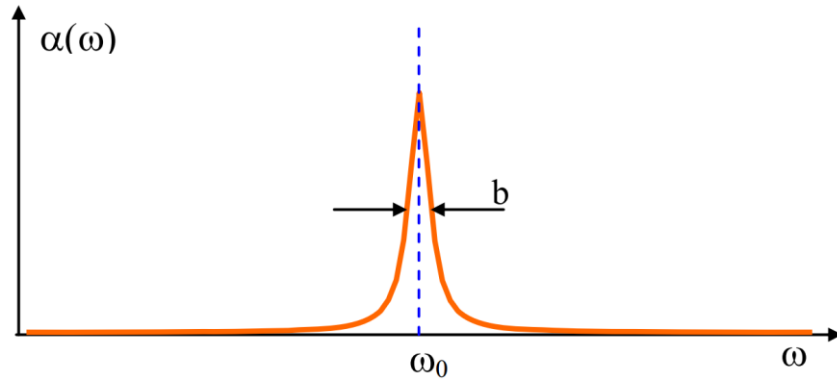


Figura 5 - Representação do coeficiente de absorção linear dependente da frequência da luz incidida sobre o material.

Fonte: [25].

Assim, n e α estão relacionados com as partes real e imaginária, ou seja:

$$\begin{aligned} n &= 1 + \frac{1}{2} \text{Re} \{ \chi^{(1)} \} \\ \alpha &= \frac{1}{2} \text{Im} \{ \chi^{(1)} \} \end{aligned} \quad (5)$$

Considerando que o campo eletromagnético que está interagindo com a matéria é da ordem do campo interatômico, mas ainda bem menor [7], ou seja, a luz insidida no meio é muito intensa, as cargas elétricas do material começam a ser perturbadas de forma não-linear devido às vibrações sentidas pela presença de campo forte [24]. Assim, a resposta óptica do meio já não será somente linear e como resposta, a susceptibilidade elétrica passa a ser função do campo, apresentando outros termos de mais alta ordem, onde a polarização poderá ser descrita por uma série de potências do campo elétrico como [23]:

$$\vec{P}(t) = \epsilon_0 \left[\tilde{\chi}^{(1)} \cdot \vec{E}(t) + \tilde{\chi}^{(2)} : \vec{E}^2(t) + \tilde{\chi}^{(3)} : \vec{E}^3(t) + \dots \right] \quad (6)$$

em que $\chi^{(2)}$ é a susceptibilidade não-linear, e sua magnitude representa a intensidade dos processos de segunda ordem, sendo responsável pela geração de segundo harmônicos (GSH) e retificação óptica, $\chi^{(3)}$ é a susceptibilidade não-linear responsável pelos

processos de terceira ordem que descrevem os fenômenos de geração de terceiro harmônico (GTH), absorção de dois fótons e índice de refração não-linear [7, 22].

Assim o índice de refração não-linear (n_2) e o coeficiente de absorção não-linear (β) possuem uma dependência da intensidade do campo aplicado e podem ser escritos como [26]:

$$n = n_0 + n_2 I \quad (7)$$

$$\alpha = \alpha_0 + \beta I \quad (8)$$

Esta alteração causada pela alta intensidade é considerada instantânea e está relacionada com a parte real observada. Assim, n_2 pode ser calculado através de:

$$n_2 = \frac{3}{2n_0^2 \epsilon_0 c} \text{Re}\{\chi^{(3)}\} \quad (9)$$

O coeficiente de absorção não-linear está relacionado com a parte imaginária da susceptibilidade [27], ou seja:

$$\beta = \frac{3\omega}{2n_0^2 \epsilon_0 c^2} \text{Im}\{\chi^{(3)}\} \quad (10)$$

Além disso, o coeficiente β é um parâmetro que está relacionado com a seção de choque da A2F através de:

$$\sigma = \frac{\hbar\omega}{N} \beta \quad (11)$$

Sendo N da densidade de moléculas.

Outro fator importante do coeficiente β é que este é utilizado para calcular a quantidade de elétrons que são excitados do estado fundamental para o estado de maior energia, ou seja, a taxa de transição por absorção de dois fótons [28], sendo que esta taxa pode ser obtida experimentalmente e é dada por:

$$W_{01} = \frac{\beta I^2}{(\hbar \omega)^2} \quad (12)$$

Esses termos de segunda e terceira ordem, ou mesmo de ordem mais elevada, aparecem em decorrência do campo eletromagnético aplicado mais intenso, sendo que o termo de segunda ordem, dá origem a uma contribuição livre da frequência e outra contribuição em 2ω , o que propõe que, quando há uma material não-linear, um campo com o dobro da frequência é gerado pelo meio como ilustrado na Figura 6 [22].

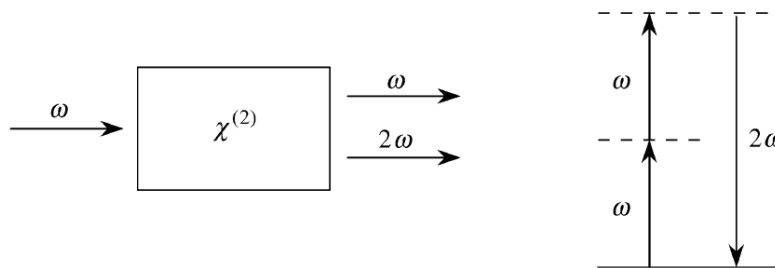


Figura 6 - Ilustração esquemática da Geração de Segundo Harmônico (GSH), e diagrama descrevendo os níveis de energia para GSH.

Fonte: [22].

Assim, a interação não-linear no material no qual é gerado um segundo harmônico, pode ser entendida em termos da mecânica quântica em que no processo, dois fótons de frequência ω são aniquilados e um fóton de frequência 2ω é criado. A Figura 7 ilustra este fenômeno observado no laboratório.

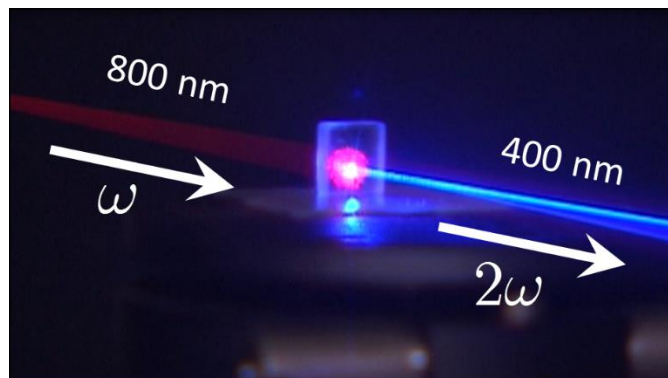


Figura 7 - Geração de Segundo Harmônico em um material, onde se observa uma frente de onda com frequência ω , e após passar pelo material, há uma frequência 2ω .

Fonte: [29].

Na Figura 8, observa-se que o termo de terceira ordem apresenta respostas correspondente nas frequências ω e 3ω , sendo que ω descreve a contribuição não-linear com a mesma frequência do campo incidente, o que conduz a uma contribuição não-linear para o índice de refração e do coeficiente de absorção (absorção de dois fótons), e 3ω está relacionado com a geração de terceiro harmônico [22].

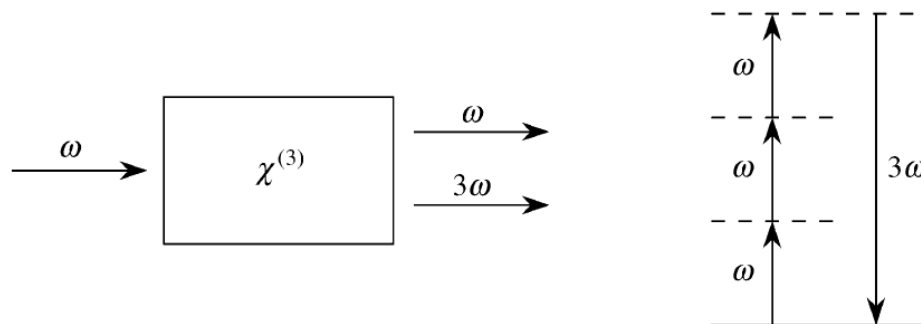


Figura 8 - Ilustração da Geração de Terceiro Harmônico (GTH), e diagrama descrevendo os níveis de energia para GTH.

Fonte: [22].

A geração do terceiro harmônico em um material pode ser visualizada na Figura 9, onde se observa a incidência de um laser com frequência ω e após passar pelo material, o laser possui frequência 3ω .

Nota-se que houve a geração de terceiro harmônico neste material. Isto é, três fótons de frequência ω são aniquilados e um fóton de frequência 3ω é criado [22].

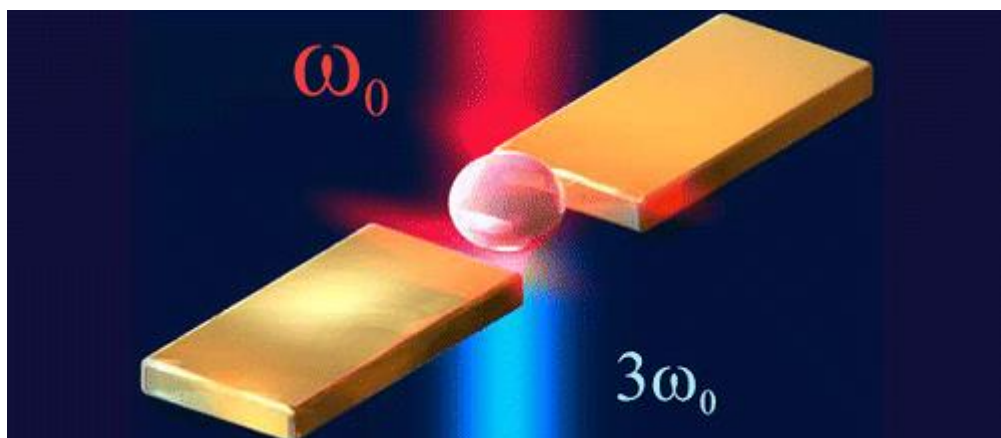


Figura 9 - Geração de Terceiro Harmônico em um material, onde se observa uma frente de onda com frequência ω e, após passar pelo material, há uma frequência 3ω .

Fonte: [30].

Com relação a resposta em ω , a A2F é o processo mais investigado devido as suas diversas aplicações. O processo de absorção de dois fótons (A2F) é um fenômeno óptico não-linear no qual dois fótons, não necessariamente de mesma frequência, são absorvidos por átomos, moléculas ou gases no mesmo evento quântico (Figura 10) [31]. Neste caso, os fótons sobrepostos espaço-temporalmente promovem uma transição eletrônica para um nível de energia real correspondente a soma em energia dos fótons individuais [32].

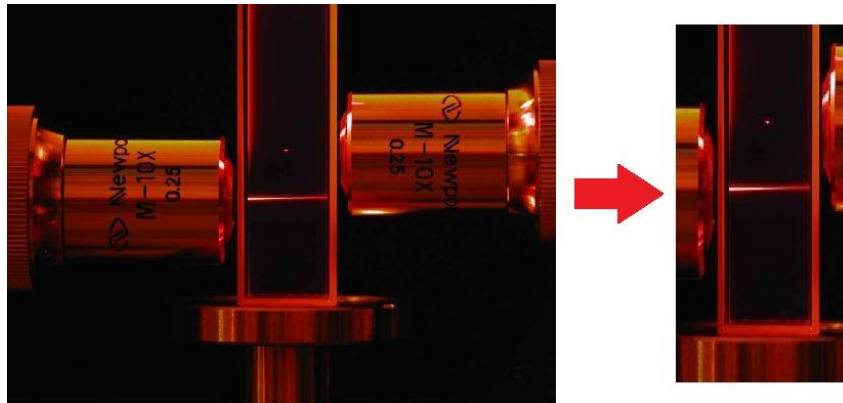


Figura 10 - Demonstração da fluorescência por de A2F (ponto na cubeta) e A1F (linha contínua na cubeta).

Fonte: [31].

A2F possui duas características intrínsecas intimamente associadas a novas tecnologias, são elas: (i) a excitação acontece, em geral, na região do infravermelho próximo, no qual o dano e o espalhamento do material são muito menores do que na região do ultravioleta e visível e (ii) possui uma dependência quadrática com a intensidade. Estas características geram o que é chamado de confinamento espacial da excitação ou confinamento tridimensional, como ilustrado na Figura 10, que serve como base para as mais variadas aplicações tecnológicas [7, 28, 31], como por exemplo:

Limitação de potência óptica: São dispositivos que reduzem a transmissão de luz no material (Figura 11), mantendo-a constante a partir de certo valor.

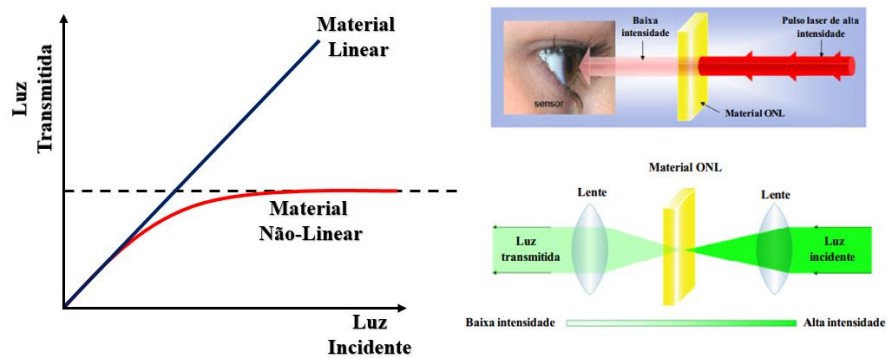


Figura 11 - Ilustração representando como é a resposta de um limitador óptico de potência.

Fonte: [7].

Nesse tipo de dispositivo, materiais com alta seção de choque de absorção de dois e três fótons, são utilizadas com o intuito de absorver a luz com alta intensidade e diminuir a intensidade transmitida, podendo ser utilizado em filtros de luz, óculos protetores, entre outros [7, 33, 34].

Microscopia de fluorescência excitada por A2F: Esta técnica permite obter imagens com alta resolução e profundidade em tecidos, células, tumores, etc. como pode ser visto na Figura 12. Este processo utiliza um corante fluorescente que só é excitado na região do infravermelho, o que possibilita uma maior profundidade de penetração do feixe no tecido. Assim, para uma excitação, será necessário absorver dois fótons pelo corante, o que resultará na emissão de luz visível [7].

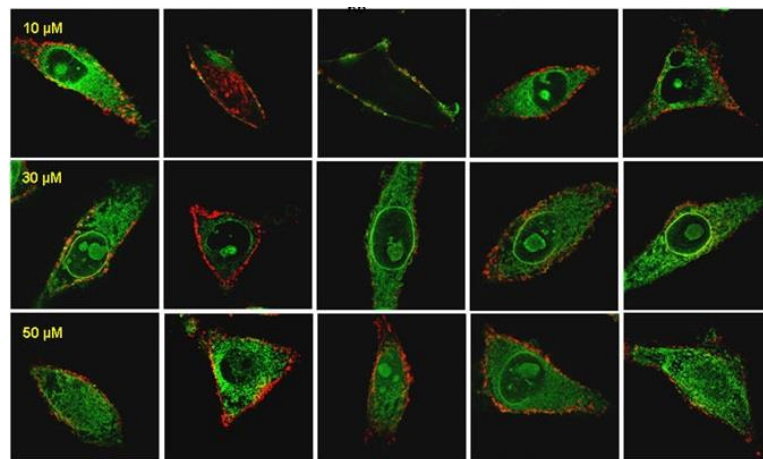


Figura 12 - Microscopia de fluorescência excitada sendo utilizada em células de câncer de mama.

Fonte: [35].

Armazenamento óptico tridimensional: Trata-se da utilização da técnica de absorção de dois fótons para armazenamento de dados em dispositivos ópticos regraváveis, onde a vantagem está no armazenamento tridimensional, que pode aumentar

de 100 a 1000 vezes a capacidade de retenção de dados em discos ópticos (Figura 13). Nessa técnica, a luz é focalizada em uma objetiva com alta abertura numérica, concentrando a potência da luz incidente em um pequeno ponto nesse volume [7].

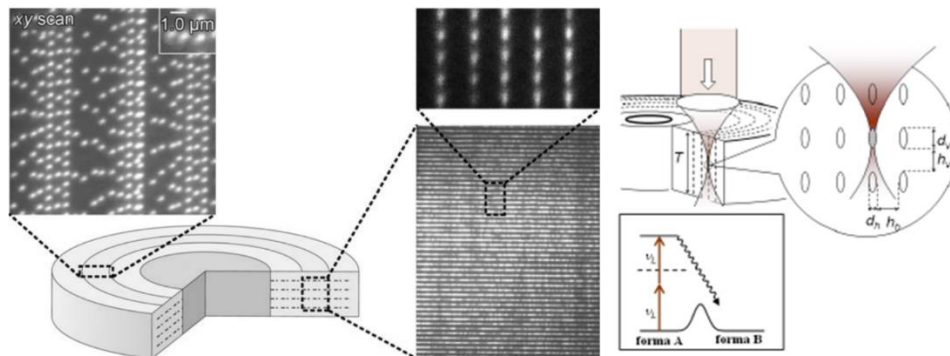


Figura 13 - Utilização da A2F para aumentar a capacidade de armazenamento em discos ópticos.

Fonte: Adaptado de [3] e [7].

1.4 ABSORÇÃO DE DOIS FÓTONS EM NCs SEMICONDUTORES

Do ponto de vista da óptica não-linear, a A2F em NCs já foi investigada por vários outros autores. Dentre eles, Vivas e colaboradores [18] reportaram os canais de transição de dois fótons em diferentes tamanhos de nanocristais de CdTe, sendo estes com 2,5, 3,0 e 3,3 nm. O regime de confinamento encontrado pelos autores foi classificado como muito forte, com bandas de A2F em torno de 700-1000 nm para um diâmetro de 2,5 nm; e 840 a 1100 nm para os tamanhos de 3,0 e 3,5 nm.

Além disso, a seção de choque de A2F está entre 2000 GM e 9000 GM e, segundo os autores, foram observados transições eletrônicas permitidas no espectro de A1F ocorrendo no espectro de A2F, como pode ser visto na Figura 14. Foi concluído que estas transições ocorreram em decorrência do relaxamento das regras de seleção devido o material ser não-centrossimétrico [18].

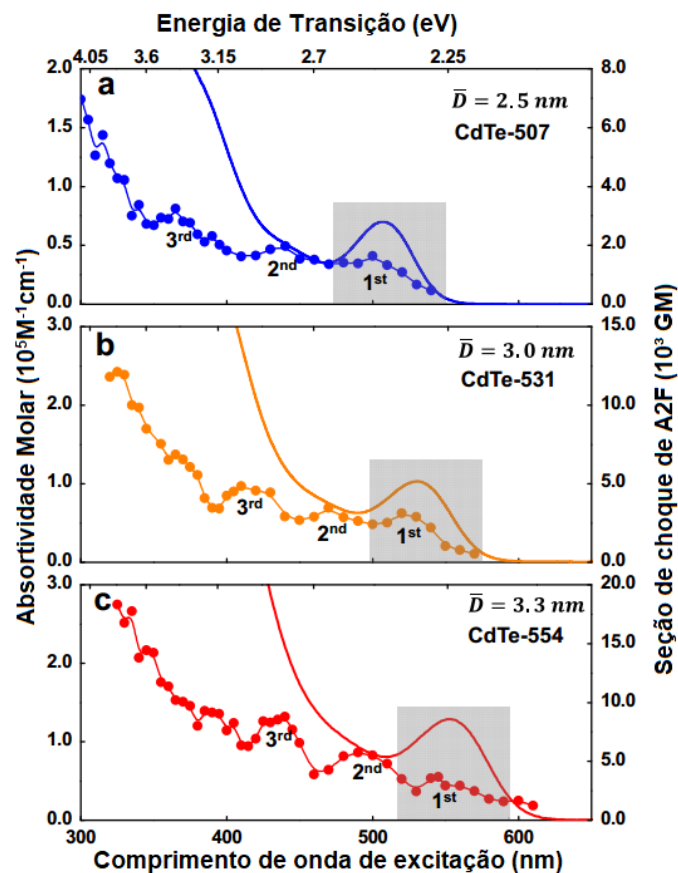


Figura 14 - A1F sendo representado pelas linhas sólidas e A2F por pontos para o NC de CdTe com diferentes tamanhos.

Fonte: Adaptado de [18].

Além disso, Vivas e colaboradores [36] também investigaram o espectro de A2F em NCs de ZnS. Nesse trabalho eles sintetizaram o material com tamanho médio de 3,8 nm e dispersão de 20 %, sendo possível encontrar uma seção de choque de A2F de aproximadamente 200 GM, relacionado a transições de baixa energia, entre 4,15 e 4,35 eV, e transições de dois fótons ocorrendo em bandas de maiores energias, como 4,68 e 5,25 eV, apresentando uma seção de choque de 400 a 560 GM, em comprimentos de onda que variam entre 490 a 550 nm, como pode ser visto na Figura 15.

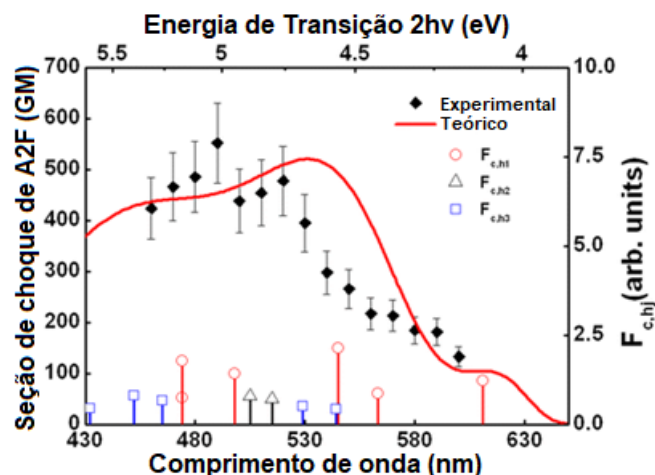


Figura 15 - Representação da A2F encontrada pelos autores, sendo que as barras na vertical estão indicando onde há absorção.

Fonte: Adaptado de [36].

Outros autores que investigaram as propriedades de NC [37] apresentam um trabalho em que foram estudados os NCs de CuInS_2 que, segundo os autores, apresentaram tamanhos de 2,7 nm, 3,0 nm e 3,5 nm, além de bandas de A2F para comprimentos de onda entre 700 e 1600 nm, como pode ser observado na Figura 16. Os autores observaram uma banda de A2F entre 800 e 900 nm com seção de choque de A2F entre 500 e 6000 GM. Além disso, há uma banda de absorção não-linear em torno de 1200 nm para todas as 3 amostras que, segundo os autores, é decorrente de vários fatores, dentre eles absorção de impurezas [37].

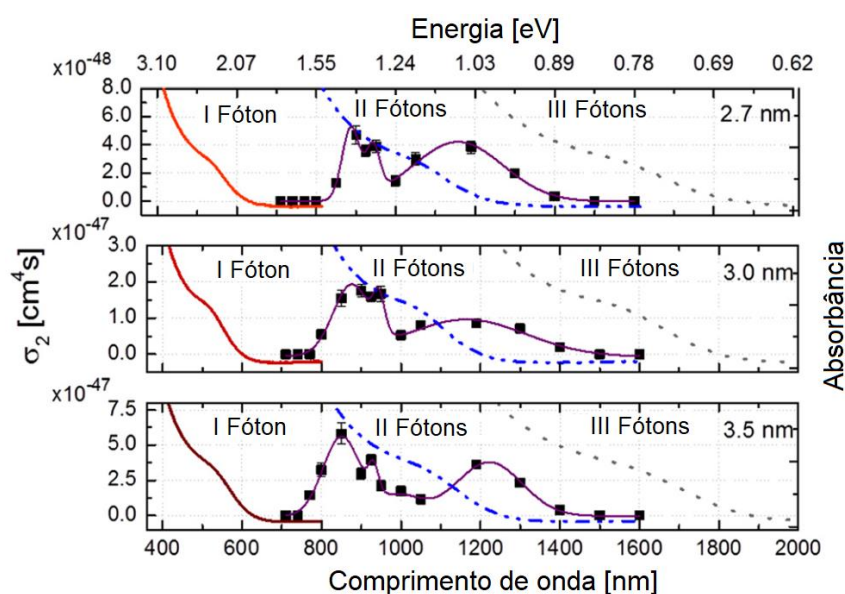


Figura 16 - Gráfico de A1F (linha sólida entre 400-800 nm), A2F (linha sólida entre 800-1600 nm) e a seção de choque (pontos) das amostras de CuInS_2 . I

Fonte: Adaptado de [37].

2 OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho é investigar as propriedades ópticas e estruturais do nanocristal de CuInS_2 .

2.1 OBJETIVO GERAL

Investigar a relação estrutura e absorção de dois fótons em NCs semicondutores de CuInS_2 através da técnica de Varredura-Z de femtossegundos resolvida em frequência e o modelo de massa efetiva de quatro bandas parabólicas.

2.2 OBJETIVO ESPECÍFICOS

Como objetivo específico, temos:

- a) Caracterização das propriedades ópticas e estruturais dos NCs CuInS_2 ;
- b) Investigar o espectro de A2F de NCs de CuInS_2 ;
- c) Simular o espectro de A2F através do modelo de massa efetiva de 4 bandas parabólicas;
- d) Incluir no modelo de massa efetiva o canal de A2F para NCs não-centrossimétricos.

3 FUNDAMENTOS TEÓRICOS

3.1 PROPRIEDADES ÓPTICAS

3.1.1 Éxciton

A partir dos espectros ópticos de um material, como reflexão ou absorção, é possível observar a estrutura eletrônica de um material. Tais fenômenos são causados pela interação da luz com a matéria, o que resulta na absorção de um fóton e cria um par ligado entre o elétron e um buraco. Este par ligado é mantido pela atração eletrostática, semelhante a um átomo de hidrogênio, onde há um próton e um elétron. Assim, o par elétron-buraco, denominado **éxciton** (ver Figura 17), é criado sempre que o fóton possui a energia necessária de transição (E_g), ou seja, $\hbar\omega = E_g$. Além disso, ele pode transportar energia e se locomover pela rede cristalina do semiconductor, embora não transporte carga, pois é eletricamente neutro [17].

Assim, quando a luz é absorvida pelo material, um elétron que está no estado de menor energia (banda de valência) é excitado para um estado mais elevado, denominado banda de condução em semicondutores. Quando há a recombinação do par elétron-buraco, ou seja, o elétron e o buraco são aniquilados, há criação de um fóton com a mesma energia do éxciton, sendo esse fenômeno denominado emissão excitônica fluorescente.

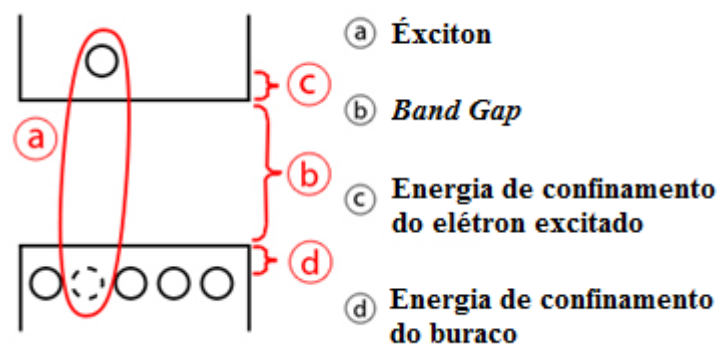


Figura 17 - Ilustração representando um par elétron-buraco (éxciton).

Fonte: Adaptado de [38] e [39].

Uma maneira de encontrar a energia de ligação do par elétron-buraco é aferir a energia de transição óptica da banda de valência do semiconductor, pela diferença de energia utilizada para criar um éxciton (par elétron-buraco). Além disso, há dois tipos de éxciton, os chamados éxcitons de Frenkel, que considera a distância entre o elétron e o

buraco pequena, mas com uma energia de ligação maior, e também há os éxcitons de Mott e Wannier, que ao contrário dos éxcitons de Frenkel, este considera que o elétron e o buraco estão longe e, conseqüentemente, a energia de ligação é menor [40, 41].

A partir da definição de éxciton, pode-se definir o raio de Bohr para este sistema, ou seja, pode-se definir a menor distância entre o elétron e o buraco no semiconductor. Considerando que há uma atração Coulombiana entre o elétron e o buraco, dada por:

$$F_e = \frac{1}{4\pi\epsilon_r\epsilon_0} \frac{e^2}{r^2}, \quad (13)$$

e uma força centrípeta:

$$F_c = \mu \frac{v^2}{r}, \quad (14)$$

Temos:

$$\mu v^2 = \frac{1}{4\pi\epsilon_r\epsilon_0} \frac{e^2}{r}, \quad (15)$$

sendo μ a massa reduzida efetiva ($\mu = \frac{m_e^* m_h^*}{m_e^* + m_h^*}$), v a velocidade, ϵ_r a constante dielétrica do material, ϵ_0 a constante dielétrica do vácuo e r a distância entre o elétron e o buraco. Além disso, se tratando do modelo semi-clássico de Bohr, onde a energia é quantizada, o momento angular é dado por:

$$L = \mu v r, \quad (16)$$

em que seu menor valor é $\hbar$, logo temos que:

$$a_B = \frac{4\pi\epsilon_r\epsilon_0\hbar^2}{\mu e^2}, \quad (17)$$

que é a expressão que descreve o Raio de Bohr para um éxciton em um material semiconductor [42].

3.1.2 Regime de Confinamento

Aqui será utilizado o Raio de Bohr para escrever uma descrição dos diferentes tipos de confinamento a partir da distância de separação elétron-buraco e entender como o tamanho do NC semiconductor influencia no efeito gerado pelo ponto quântico. Quando se trabalha com NCs semicondutores, há uma convenção em escrever três tipos de raios de Bohr, sendo eles: um raio para o elétron (a_e), um raio para o buraco (a_h) e um raio para o par elétron-buraco, ou seja, o éxciton (a_{exc}) [43].

Tratando-se do éxciton, considerando que a superfície de energia é dita constante para o elétron e também para o buraco, além de serem esféricas, uma analogia com o átomo de hidrogênio pode ser feita, pois há uma interação Coulombiana entre o elétron e o buraco, como pode ser visto na Figura 18.

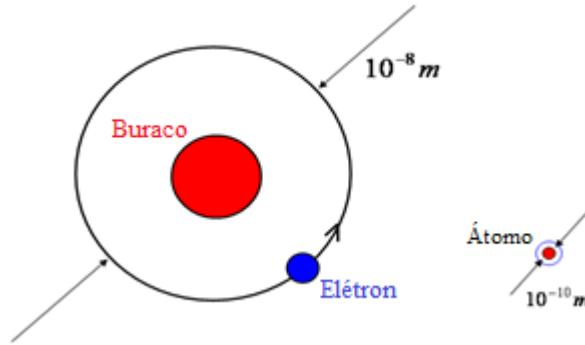


Figura 18 - Representação ilustrativa apresentando uma analogia do éxciton de Wannier-Mott com o átomo de hidrogênio.

Fonte: Adaptado de [44].

Para realizar o cálculo do Raio de Bohr, convém encontrar o valor de μ para a_e e a_h , ou seja, encontrar a massa efetiva do elétron, que será chamada de m_e e a massa efetiva do buraco m_h . Assim, quando o raio do NC é muito menor que o raio do elétron, do buraco e do éxciton, há um confinamento forte [43], ou seja:

$$R < a_e, a_h, a_{exc}$$

Mas, quando o raio do NC é maior que o raio do elétron e do buraco, mas menor que o raio do éxciton, há um confinamento fraco [43], ou seja:

$$a_e, a_h < R < a_{exc}$$

E, por último, quando o raio do NC está entre o raio do elétron e do buraco, há um confinamento intermediário [43], ou seja:

$$a_h < R < a_e, a_{exc}$$

3.1.3 Modelo de Massa Efetiva e Aproximação Parabólica

Descrito, de forma qualitativa, os diferentes tipos de regimes de confinamento do elétron, buraco e éxciton, uma descrição mais quantitativa se faz necessário, onde se utilizará um modelo mais simples que descreve bem esses fenômenos. Considere uma partícula com massa m em uma região esférica de raio R confinada no espaço e que apresenta uma energia E [45, 46, 47], onde o potencial é dado por:

$$V(r, \theta, \varphi) = \begin{cases} 0, & r < R \\ \infty, & r \geq R \end{cases} \quad (18)$$

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

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi(\vec{r}) + V(\vec{r}) = E \psi(\vec{r}), \quad (19)$$

Na região de confinamento o potencial V é zero, assim, a Eq. (19) fica:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi(\vec{r}) = E \psi(\vec{r}) \quad (20)$$

Para resolução desta expressão, será utilizado coordenadas esféricas, tal que o Laplaciano assume a forma:

$$\nabla^2 = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin(\theta)} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin(\theta) \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2(\theta)} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \quad (21)$$

Multiplicando (20) por r^2 e rearranjando os termos, temos:

$$-\hbar^2 \nabla^2 \psi r^2 = 2mE\psi r^2 \quad (22)$$

Agora, substituindo (22) em (21), e fazendo algumas manipulações, temos:

$$\begin{aligned} -\hbar^2 \left[\frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) + \frac{1}{\sin(\theta)} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin(\theta) \frac{\partial \psi}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2(\theta)} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \phi^2} \right] \\ = 2mr^2 E\psi \end{aligned} \quad (23)$$

Separando os termos em r e θ :

$$-\hbar^2 \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) - 2mr^2 E\psi - \hbar^2 \left[\frac{1}{\sin(\theta)} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin(\theta) \frac{\partial \psi}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2(\theta)} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \phi^2} \right] = 0 \quad (24)$$

Observa-se que os termos que estão dentro dos colchetes é o mesmo que o quadrado do momento angular, ou seja:

$$L^2 = -\hbar^2 \left[\frac{1}{\sin(\theta)} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin(\theta) \frac{\partial \psi}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2(\theta)} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \phi^2} \right] \quad (25)$$

Substituindo (25) em (24), temos:

$$-\hbar^2 \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) - 2mr^2 E\psi - L^2 \psi = 0 \quad (26)$$

Mas $L^2 \psi$ possui um autovalor igual a:

$$L^2 \psi = \hbar^2 l(l+1) \psi \quad (27)$$

Assim:

$$-\hbar^2 \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) - 2mr^2 E \psi - \hbar^2 l(l+1) \psi = 0 \quad (28)$$

Agora, rearranjando os termos para ser possível separar a função de onda em coordenadas radial e angular, temos que:

$$\frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) - l(l+1) \psi = -\frac{2mr^2 E \psi}{\hbar^2} \quad (29)$$

Fazendo;

$$k = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} E} \quad (30)$$

De onde se observa uma aproximação parabólica, como pode ser observado na Figura 19, tal que:

$$E = \frac{\hbar^2}{2m} k^2, \quad (31)$$

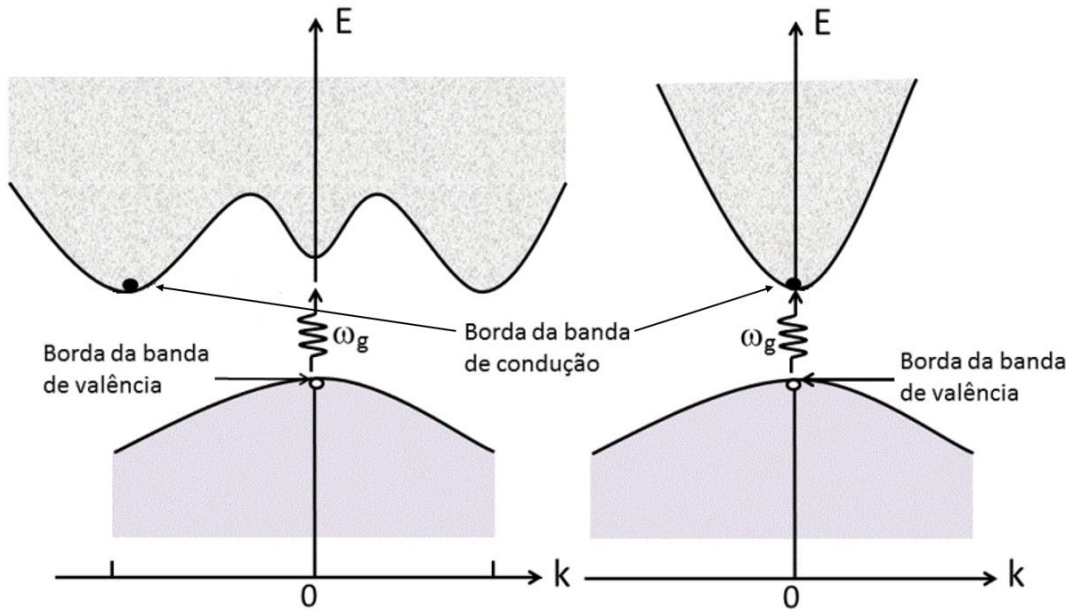


Figura 19 - Representação da aproximação parabólica do modelo de massa efetiva.

Fonte: Adaptado de [41].

Logo:

$$\frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) + \psi [k^2 r^2 - l(l+1)] = 0 \quad (32)$$

Agora, a função de onda separada em coordenadas radial e angular é dada por $R(r)$ e $Y(\theta, \phi)$ onde será assumido $R(r) = u(r)/r$. Assim, temos que:

$$\psi(r, \theta, \phi) = R(r)Y(\theta, \phi) = \frac{u(r)}{r} Y(\theta, \phi) \quad (33)$$

Calculando as derivadas em (32):

$$\frac{\partial \psi}{\partial r} = \left[u(r)' r^{-1} + u(r)(-r^{-2}) \right] Y(\theta, \phi) = \frac{u'}{r} Y - \frac{u}{r^2} Y \quad (34)$$

$$r^2 \frac{\partial \psi}{\partial r} = r^2 \left[\frac{u'}{r} Y - \frac{u}{r^2} Y \right] = -uY + u' r Y \quad (35)$$

$$\frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) = -u' Y + u'' r Y + u' Y = u'' r Y \quad (36)$$

Substituindo a derivada da Eq. (36) na Eq. (32), temos:

$$u'' r Y + \frac{uY}{r} [k^2 r^2 - l(l+1)] = 0 \quad (37)$$

Dividindo por Y :

$$u'' r + \frac{u}{r} [k^2 r^2 - l(l+1)] = 0 \quad (38)$$

E por r :

$$u'' + u \left[k^2 - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] = 0 \quad (39)$$

Realizando a seguinte substituição, temos:

$$z = kr \Rightarrow dz = kdr \Rightarrow dr = \frac{dz}{k} \quad (40)$$

e,

$$u = \sqrt{z} \phi(z) \quad (40)$$

Substituindo em (39), temos:

$$k^2 \frac{d^2 u}{dz^2} + \sqrt{z} \phi(z) \left[k^2 - k^2 \frac{l(l+1)}{z^2} \right] = 0 \quad (41)$$

Calculando a derivada em (41):

$$\frac{du}{dz} = \frac{1}{2} z^{-1/2} \phi(z) + \sqrt{z} \phi(z)' \quad (42)$$

$$\frac{d^2 u}{dz^2} = -\frac{1}{4} z^{-3/2} \phi(z) + \frac{1}{2} z^{-1/2} \phi(z)' + \frac{1}{4} z^{-1/2} \phi(z)' + \sqrt{z} \phi(z)'' \quad (43)$$

Logo:

$$\frac{d^2 u}{dz^2} = \sqrt{z} \phi(z)'' + z^{-1/2} \phi(z)' - \frac{z^{-3/2}}{4} \phi(z) \quad (44)$$

Substituindo (44) em (41) e rearranjando:

$$\sqrt{z}\phi(z)'' + z^{-1/2}\phi(z)' - \frac{z^{-3/2}}{4}\phi(z) + \sqrt{z}\phi(z)\left[1 - \frac{l(l+1)}{z^2}\right] = 0 \quad (45)$$

Multiplicando tudo por $\sqrt{z}$ para simplificar a equação, temos:

$$z\phi(z)'' + \phi(z)' - \frac{\phi(z)}{4z} + z\phi(z)\left[1 - \frac{l(l+1)}{z^2}\right] = 0 \quad (46)$$

E finalmente por z :

$$z^2\phi(z)'' + z\phi(z)' + \phi(z)\left[z^2 - \left(\frac{1}{4} + l(l+1)\right)\right] = 0 \quad (47)$$

Mas, há uma correspondência em que:

$$\left(l + \frac{1}{2}\right)^2 = \frac{1}{4} + l(l+1) \quad (48)$$

Logo:

$$z^2\phi(z)'' + z\phi(z)' + \phi(z)\left[z^2 - \left(l + \frac{1}{2}\right)^2\right] = 0 \quad (49)$$

Fazendo;

$$n_a = \left(l + \frac{1}{2}\right) \quad (50)$$

Temos:

$$z^2\phi(z)'' + z\phi(z)' + \phi(z)\left[z^2 - n_a^2\right] = 0 \quad (51)$$

Resolvendo a Eq. (51), encontra-se a equação diferencial de Bessel de ordem $l + 1/2$, que tem como resultado:

$$R(kr) = \sqrt{\frac{1}{2\pi R^3}} \frac{j_l(kr)}{j_{l+1}(kR)}, \quad (52)$$

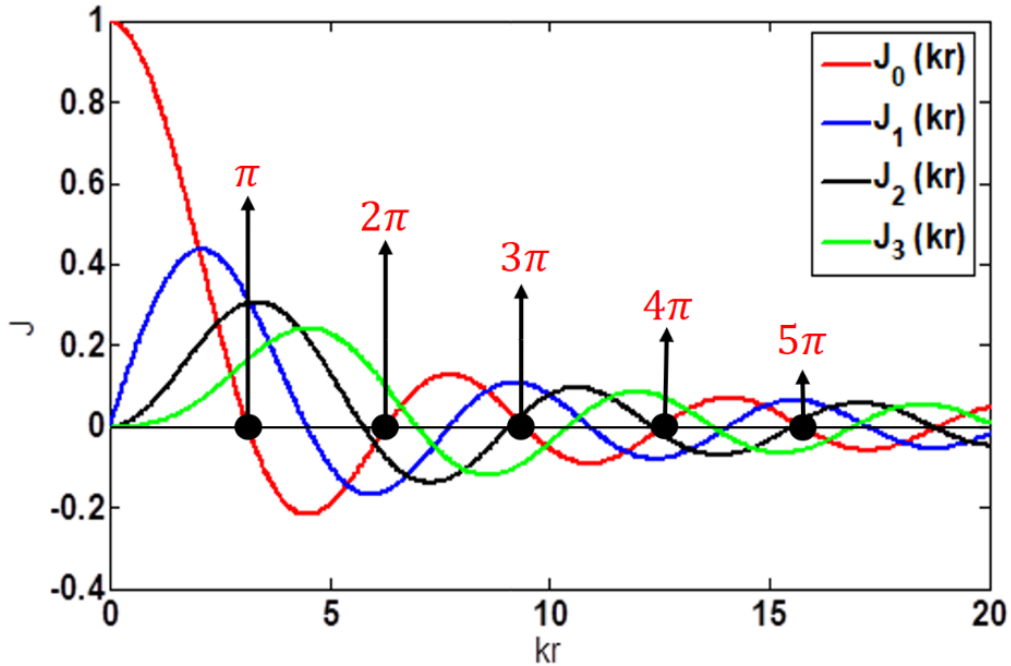


Figura 20 - Ilustração da função esférica de Bessel para diferentes ordens de kr .

Fonte: Próprio autor.

Sendo k o vetor de onda, r a parte radial e aplicando as condições de contorno, $R(kr)_{r=R} = 0$, temos:

$$kR = k_{n,l} \Rightarrow E = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{k_{n,l}}{R} \right)^2, \quad (53)$$

onde utiliza-se $m = m_e^*$ para a massa efetiva do elétron, e $m = m_h^*$ para a massa efetiva do buraco. Assim, a energia total de transição será dada por:

$$E_{exciton} = E_g + E_e + E_h = E_g + \frac{\hbar^2}{2\mu R^2} k_{n,l}^2. \quad (54)$$

sendo μ a massa reduzida do éxciton.

3.2 ABSORÇÃO DE 1 E 2 FÓTONS EM NC SEMICONDUTORES

Quando uma fonte de luz incide sobre um meio material com uma dada frequência ω , e com a energia necessária para excitar um elétron da banda de valência

para a banda condução, é dito que houve uma absorção linear por um fóton, ou seja, o elétron deixa a banda de valência e é excitado para a banda de condução, e, como já mencionado, o lugar em que se encontrava o elétron, é ocupado por um buraco [48].

A simetria do material é de fundamental importância para entender a ocorrência dos fenômenos de absorção, pois a absorção de fótons ocorrerá de maneira diferente para materiais simétricos e/ou não simétricos [49]. A transição eletrônica, além de depender da mudança de simetria, depende da multiplicidade de spin, pois uma transição é dita proibida por spin se o estado inicial e final contem multiplicidade diferentes de spin. Assim, as propriedades ópticas são descritas pela mecânica quântica, estando sujeitas as regras de seleção e paridade.

Segundo o modelo de massa efetiva, as possíveis transições do elétron devem conservar os números quânticos n e l , segundo as funções de Bessel. A partir da Teoria de Perturbação dependente do tempo da mecânica quântica, pode-se encontrar a probabilidade de ocorrer uma transição da banda de valência para a de condução [45], através da expressão:

$$P_{AIF}(t) = \left(\frac{eE}{m\hbar} \right)^2 2\pi t \sum_{n,l} |\hat{e} \cdot \mathbf{P}_{nl}|^2 (2l+1) \delta(\omega_{exciton} - \omega), \quad (55)$$

sendo m a massa do elétron, e a carga, $\hbar$ a constante de Planck, $\omega_{exciton}$ a frequência relacionada a transição excitônica E o campo elétrico, e por fim, $P_{n,l} = \langle \psi_{n,l}^e | e\vec{r} | \psi_{n,l}^h \rangle$ descrevendo o elemento de matriz da transição excitônica.

Na Figura 21, observa-se a transição eletrônica dependente do estado de mesma paridade, o que representa as bandas no espectro de absorção de um fóton, onde as transições se dão do estado S para o estado S e do estado P para o estado P, sendo que o elétron pode ser representado por s, p, d ou f, dependendo do caso, e o buraco, de mesma forma [18].

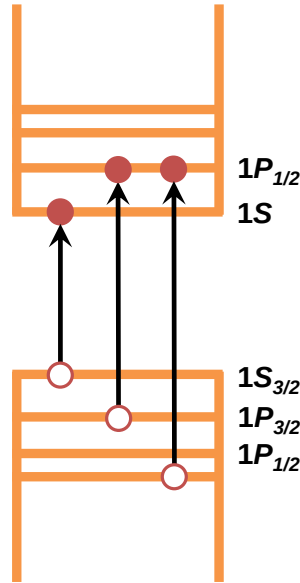


Figura 21 - Diagrama representando as transições de energia do elétron para absorção de um fóton. Fonte: [18].

Desenvolvendo a Eq. (55), pode-se obter o coeficiente de absorção linear médio para uma distribuição de tamanhos de NCs dentro da aproximação de banda parabólica no modelo de massa efetiva como:

$$\bar{\alpha}_{esf} = \frac{A}{\sqrt{2\pi}} \frac{1}{\bar{R}} \left(\frac{\mu}{\hbar^2} \right) \sum_{n,l} \frac{(2l+1)}{\sigma k_{n,l}^2} |P_{nl}|^2 \left\{ \exp \left[-\frac{\left((k_{n,l}/x_s) - 1 \right)^2}{2\sigma^2} \right] \right\}, \quad (56)$$

em que $A = \frac{2e^2}{m^2 \sqrt{\epsilon_r \epsilon_0} c \omega}$, sendo e a carga do elétron, m a massa do elétron, ϵ_r a constante dielétrica do material, ϵ_0 a permissividade do vácuo, c a velocidade da luz, ω a frequência do fóton, σ o desvio padrão da função de Gauss, dado por $\sigma = D/\bar{R}$, sendo D o tamanho médio e $\bar{R}$ o raio médio dos NCs, P o elemento de matriz, e $x_s = (\hbar\omega - E_G)/(\hbar^2 / 2\mu R^2)$ um parâmetro adimensional.

Na Figura 22 (a) pode-se observar o efeito de confinamento em um NC semiconductor, onde as setas estão indicando as transições permitidas e a menor energia necessária para transição eletrônica, e, além disso, as linhas tracejadas estão representando as funções de onda correspondente a cada nível de energia. Na Figura 22 (b), observa-se o espectro de absorção dos NC semicondutores.

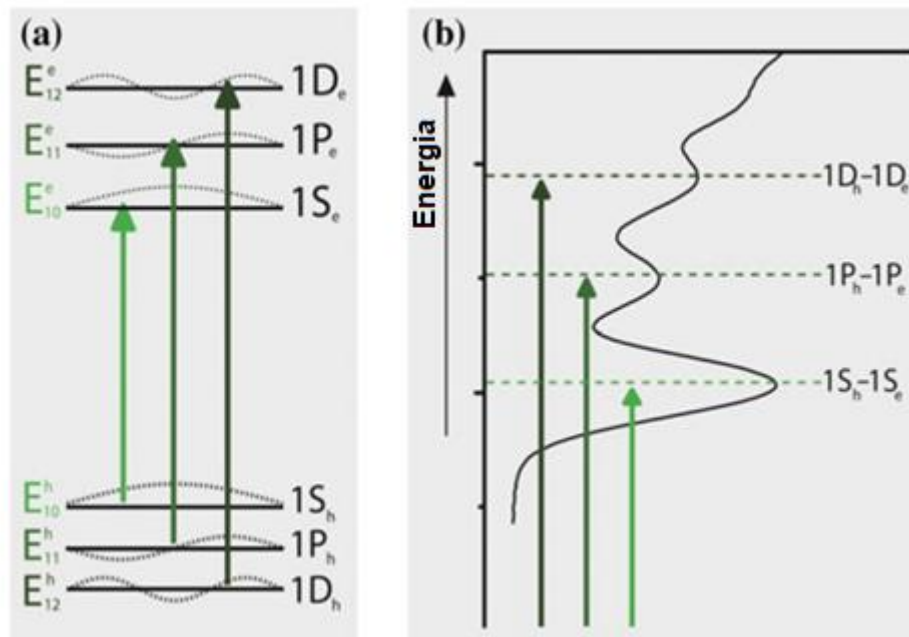


Figura 22 - Níveis de energia discretos observados no espectro de absorção.

Fonte: Adaptado de [17].

O processo de absorção de dois fótons está associado a processos ópticos de mais alta ordem, ou seja, decorrentes da óptica não-linear. Nesse tipo de transição, dois ou mais fótons que estão sobrepostos favorecem a transição do elétron para outro nível, sendo que a energia deste nível corresponde a soma de energia dos dois fótons separados. Como esse tipo de efeito é de difícil visualização, somente foi possível verificar sua veracidade após o invento e aplicação do laser, em meados de 1960, sendo que, a absorção de dois fótons (A2F) foi reportada pela primeira vez em 1961 por Kaiser e Garrett [50].

Outro fator importante sobre A2F está na taxa de transição, pois está aumentando com o quadrado da intensidade do laser, ou seja, do número de fótons que estão incidindo sobre o material. Assim, essa dependência com a intensidade é de fundamental importância para a absorção de dois fótons ou mais, devido ao confinamento espacial da excitação, pois há diversas aplicações, como por exemplo, microscopia de absorção de dois fótons, limitação óptica de potência, microfabricação por fotopolimerização, entre outras [7].

Buscando uma melhor compreensão sobre o espectro de absorção de dois fótons, será utilizado agora um modelo teórico com uma aproximação parabólica de massa efetiva para semicondutores proposto inicialmente por Fedorov e Baranov [51]. Neste modelo, utiliza-se novamente a Teoria de Perturbação dependente do tempo considerando um efeito de confinamento forte 3D, e supõe-se que os elétrons e buracos possuem uma

interação Coulombiana muito pequena. Além disso, estão em um poço com um potencial esférico com raio R e com paredes infinitamente altas.

A seção de choque de dois fótons no modelo de Fedorov e Baranov pode ser calculado por [36]:

$$\sigma_{A2F}^{esf}(2\omega) = \frac{2\pi\hbar\omega^2}{\varepsilon_r} \left(\frac{8\pi e^2 \hbar}{3c\omega^2 m_0} \right)^2 |p_{c,h}|^2 \sum_{j=1}^3 \langle F_{c,h_j} \rangle, \quad (57)$$

sendo $\hbar$ a constante de Planck dividida por 2π , ω a frequência de excitação dos fótons, m_0 a massa do elétron livre, c a velocidade da luz no vácuo, ε_r a constante dielétrica do material, ε_0 a permissividade do vácuo e e a carga do elétron, e, F_{c,h_j} corresponde a função que descreve a transição de dois fótons [36], dada por:

$$\langle F_{c,h_j} \rangle = \frac{1}{2(2\hbar\omega - E_{h_j})} \sum_{f,i} \left(l_f \delta_{l_f, l_{i+1}} + l_i \delta_{l_f, l_{i-1}} \right) T_{f;i}^{c,h_j} \frac{k_f^2 k_i^2}{(k_f^2 - k_i^2)} \frac{f(R_{f;i}^{(h_j)})}{R_{f;i}^{(h_j)}}, \quad (58)$$

e,

$$T_{f;i}^{c,h_j} = \left| \frac{1}{m_e} \frac{1}{E_i^c - E_f^c + \hbar\omega - i\hbar\gamma_i^c} + \frac{1}{m_{h_j}} \frac{1}{E_i^{h_j} - E_f^{h_j} + \hbar\omega + i\hbar\gamma_i^{h_j}} \right|^2, \quad (59)$$

onde pode-se observar que: os índices i e f na Eq. (58) e Eq. (59) estão representando os estados iniciais e finais do elétron e $R_{f;i}^{(h_j)}$ representa o raio de transição (para maiores detalhes sobre esse raio de transição, consultar a referência [51]. Além disso, j é uma soma sobre as três bandas, ou sub-bandas de valência, em que (h_1) são buracos pesados, (h_2) são buracos leve e (h_3) são bandas *Split-off* [51]. Um diagrama ilustrativo do modelo de quatro bandas de Fedorov e Baranov é mostrado na Figura 23.

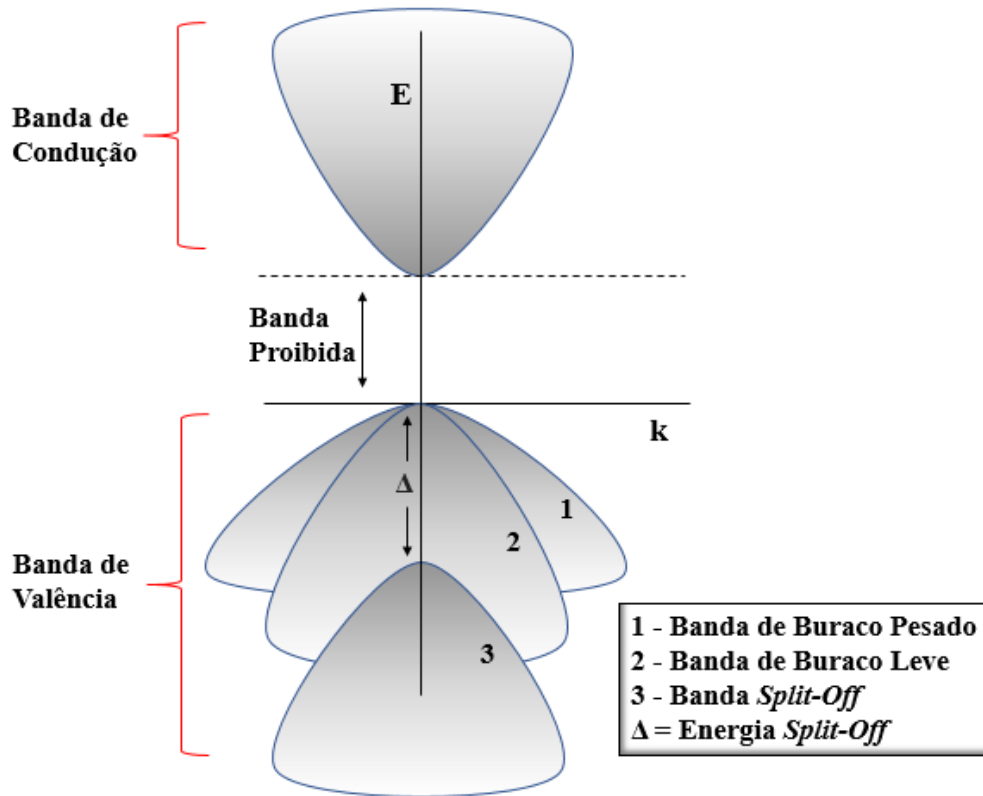


Figura 23 - Esquema apresentado a estrutura das bandas de condução, *Split-off*, buraco leve e buraco pesado, em um semiconductor.

Fonte: Próprio autor.

Observa-se que no termo da somatória da Eq. (53), somente é possível realizar o cálculo da transição eletrônica quando o número quântico orbital do elétron l_f e do buraco l_i satisfazem a relação $\Delta l = l_f - l_i = \pm 1$, sendo esta dependente das regras de seleção para A2F em NCs centrossimétricos. Para este tipo de NC, são encontrados átomos devidamente distribuídos na rede cristalina de forma a possuírem um centro de inversão e as regras da mecânica quântica são inflexíveis e opostas, assim, a A1F e A2F devem satisfazer as seguintes relações, respectivamente: $\Delta l = l_f - l_i = 0$ e $\Delta l = l_f - l_i = \pm 1$ [36, 51].

Quando se tem um NC não-centrossimétrico, há uma flexibilização das regras de seleção da mecânica quântica, assim, onde só havia transições de A2F em paridades distintas como, por exemplo, $s \rightarrow p$, $p \rightarrow d$, $p \rightarrow s$ e $d \rightarrow p$, agora pode ocorrer transições eletrônicas no qual o número quântico orbital é o mesmo como, por exemplo, $s \rightarrow s$ e $p \rightarrow p$, em outras palavras, $\Delta l = l_f - l_i = 0$ [36, 51].

A banda de valência possui três sub-bandas, sendo elas, a sub-banda *split-off*, a banda buraco pesado e a banda buraco leve. Neste modelo, os níveis de energia para o elétron (E_β^c) e para os buracos (leve, pesado e *split-off*) são dados por [51]:

$$E_\beta^c = \frac{\hbar^2 k_{n,l}^2}{2R^2 m_c}, \quad (60)$$

$$E_\beta^{h_j} = -E_{h_j} - \frac{\hbar^2 k_{n,l}^2}{2R^2 m_{h_j}}, \text{ com} \quad (61)$$

$$E_{h_1, h_2} = E_g, \quad (62)$$

e,

$$E_{h_3} = E_g + \Delta_{SO}, \quad (63)$$

Em que Δ_{SO} é o gap de energia devido à interação spin-órbita e $\beta = n, l$.

No modelo de Fedorov e Baranov [51] também é observado que quando há uma quebra de simetria no material devido a forma, estrutura, massa efetiva ou polarização da luz, podem ocorrer transições de multi-fótons onde somente era permitido por um fóton. Assim, foi necessário acrescentar o canal de absorção de dois fótons quando se investiga um material não-centrossimétrico como o CuInS₂, que pode ser calculado por [51]:

$$\sigma_{A2F}^{esf}(2\omega) = \frac{2\pi\omega N}{15\varepsilon_r} \left(\frac{4\pi e^2 \hbar}{c\hbar^2 \omega^2 m_0} \right)^2 |Q_{c,h}|^2 \left(\frac{\hbar\omega}{N} \right) \sum_{j=1}^3 \langle \Phi_{c,h_j} \rangle, \quad (64)$$

Sendo:

$$\langle \Phi_{c,h_j} \rangle = \frac{1}{2\Delta_{h_j}} \sum_{f,i} (2l_0 + 1) R_{f,i}^{(h_j)} f(R_{f,i}^{(h_j)}), \quad (65)$$

Em que $Q_{c,h}$ são os elementos de matriz para as transições via canal não-centrossimétrico em que $\Delta l=0$. Essas transições em NCs não-centrossimétricos podem ser observadas na

Figura 24, onde se observa transições de mesma paridade para A1F, paridades distintas para A2F em materiais centrossimétricos e mesma paridade para materiais não centrossimétricos.

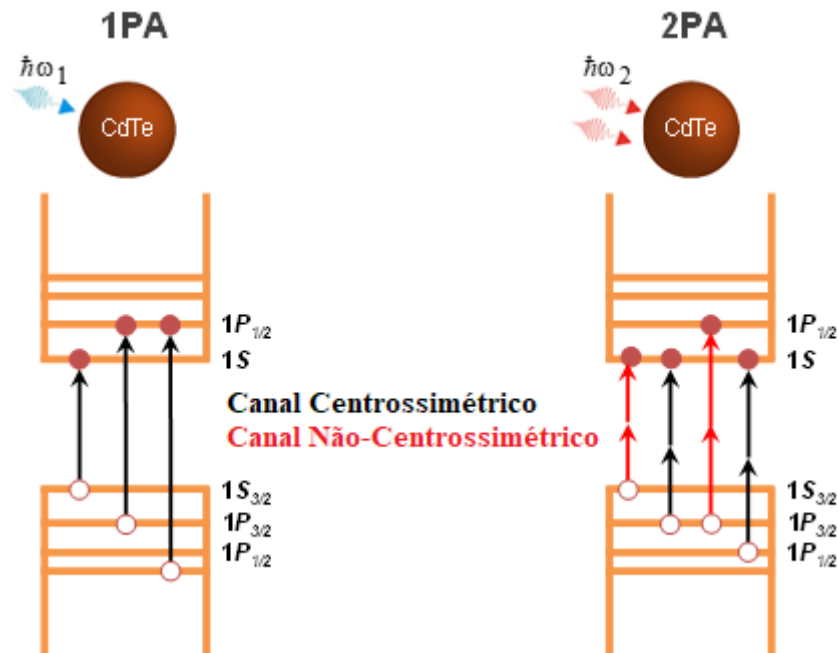


Figura 24 - Representação das transições para materiais centrossimétricos e não centrossimétricos.

Fonte: Adaptado de [18].

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste tópico, será descrito e apresentado os materiais, equipamentos e métodos utilizados para realizar o estudo e caracterização do NC de CuInS_2 .

4.1 SÍNTESE

A síntese do NC semicondutor de CuInS_2 que foi estudado neste trabalho foi realizada pelo grupo de pesquisa do Professor Marco Antônio Schiavon da Universidade Federal de São João del-Rei – UFSJ. Para maiores detalhes, consultar as referências [52] [53].

4.2 CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DO NC DE CuInS_2

Para a caracterização estequiométrica do nanocristal semicondutor de CuInS_2 , foi utilizado a técnica de Espectroscopia de raios X por dispersão em energia (*Energy-Dispersive X-Ray Spectroscopy* - EDX) realizada novamente pelo grupo de pesquisa do Professor Marco Antônio Schiavon da Universidade Federal de São João del-Rei - UFSJ, no Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano) na cidade de Campinas.

Essa técnica consiste em determinar a composição de qualquer elemento químico em um material utilizando raios-X que são emitidos pela amostra quando esta recebe um feixe de partículas carregadas como, por exemplo, elétrons. Uma vez que o feixe de partículas com determinada energia bombardeia o material, os elétrons dos átomos presente na amostra são excitados e deixam a posição que estavam, ficando ali um vazio/buraco. Este buraco é então preenchido por outro elétron que estava em um nível de energia mais alto e assim, há a emissão de raio-X que equilibra a diferença de energia entre os estados do elétron [54]. Este processo é ilustrado na Figura 25 [55].

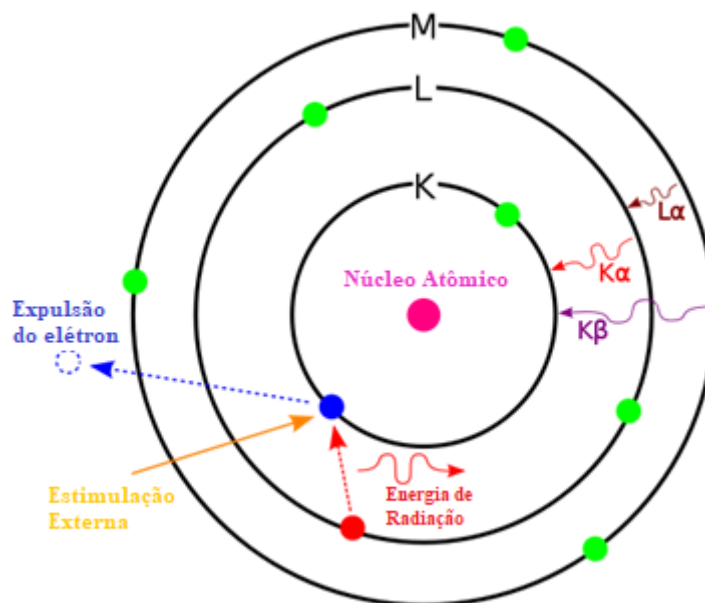


Figura 25 - Ilustração do processo de emissão de raio-X para caracterizar a amostra em um EDX.
Fonte: Adaptado de [55].

A emissão de raio-X é detectada pelo aparelho e a porcentagem atômica de cada elemento é determinada [42]. Este detector relaciona a quantidade de raios-X emitidos pela amostra em relação à sua energia, sendo este um dispositivo de estado sólido de silício derivado de lítio. No momento em que o raio-X atinge o dispositivo, é criado um pulso de carga que é proporcional à energia do raio-X. Este impulso é transformado em tensão utilizando um pré-amplificador e depois enviado para outro aparelho que analisará cada pulso. Assim, a contagem dos pulsos que são transformados em tensão determina a composição do material [42, 54].

A técnica de EDX é frequentemente utilizada com um microscópio eletrônico de transmissão (MET ou TEM). Cada elemento químico possui uma assinatura (energia), ou seja, possui uma característica única de emissão de raio-X. Assim, o EDX consegue medir a quantidade de raios-X emitidos em relação à energia incidida [56] como pode ser visualizado na Figura 26.

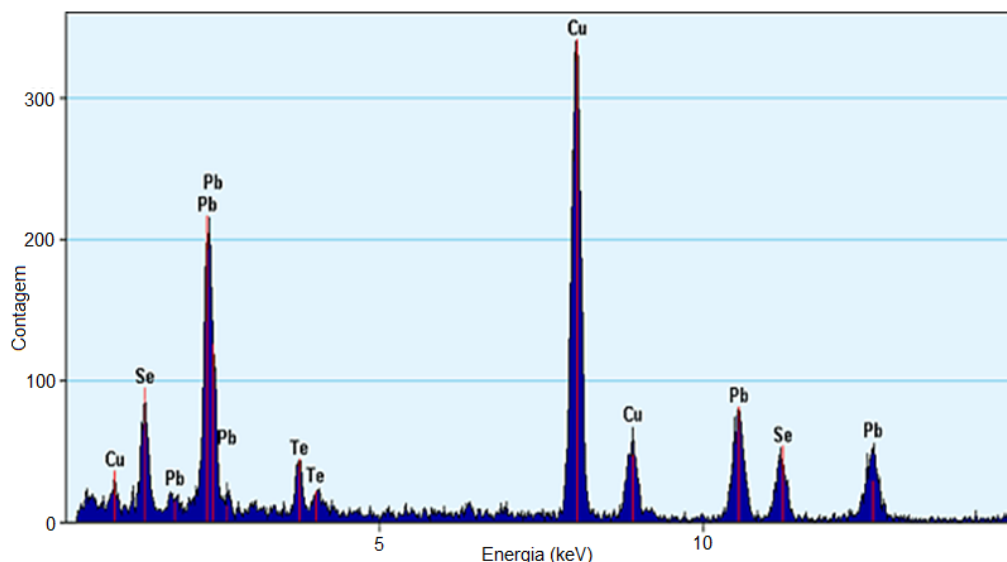


Figura 26 - Resultado apresentado pela Espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDX).

Fonte: Adaptado de [56].

Além disso, para obter a distribuição de tamanhos dos nanocristais semicondutores de CuInS_2 , utilizou-se um microscópio eletrônica de transmissão (MET). Este equipamento consiste em um sistema de iluminação que gera um feixe de elétrons que possuem alta energia cinética que é transmitida a amostra através de uma lente objetiva especial e fornecem informações com um alto grau de ampliação, chegando a um milhão de vezes [57, 58], permitindo visualizar e analisar moléculas orgânicas, como o DNA, RNA, algumas proteínas, além da morfologia, estrutura cristalina e defeitos do material [57, 59]. A Figura 27 mostra uma imagem típica de microscopia eletrônica de transmissão na qual se pode ver na parte (a) as regiões contendo os NCs, na parte (b) os planos cristalinos dos NCs e na parte (c) a dispersão de tamanho da amostra a ser investigada.

Além disso, há um sistema a vácuo que remove todo o ar e impurezas, como moléculas de gás que se encontram na coluna microscópica evitando que a imagem formada seja prejudicada.

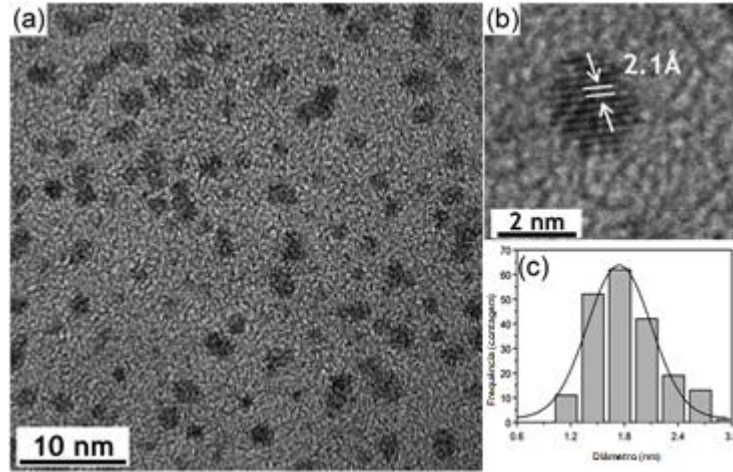


Figura 27 - Microscópio Eletrônico de Transmissão (MET):
 (a) Representação dos NCs obtida pelo MET dos NCs.
 (b) Imagem individual em alta resolução de um NC.
 (c) Histograma representando a distribuição dos NCs.

Fonte: Adaptado de [60].

4.3 CARACTERIZAÇÃO ÓPTICA LINEAR

Para se obter o espectro de absorção linear da amostra de CuInS_2 , foi utilizado um espectrofotômetro Shimadzu UV-1800. Neste equipamento é utilizado dois feixes de luz sendo que um feixe atravessa a amostra enquanto o outro não. Ao final da análise, o equipamento compara a intensidade dos dois feixes produzindo a curva espectrométrica [61]. Essa variação da intensidade é calculada pela lei de Beer [62]:

$$\frac{dI}{dz} = -\alpha(\lambda) I(t), \quad (66)$$

sendo $\alpha(\lambda)$ o coeficiente de absorção linear, I_0 a intensidade do outro feixe, ou seja, do feixe que não passou pela amostra. Resolvendo a Eq. (66), temos que:

$$I_T = I_0 e^{-\alpha(\lambda)L}, \quad (67)$$

em que I_T é a intensidade transmitida, L é a espessura da amostra e $\alpha(\lambda) = \varepsilon(\lambda)C$, em que $\varepsilon(\lambda)$ é a absorvidade molar intrínseca do material e C é a concentração. Em geral,

em um experimento como este o que se mede é a transmitância (I/I_0) ou absorvância ($-\log(T)$) da amostra em função do comprimento de onda, isto é:

$$T = e^{-\varepsilon(\lambda)CL} \quad (68)$$

$$A(\lambda) = \varepsilon(\lambda)CL \quad (69)$$

Após o elétron ser excitado para o estado de maior energia, este possui caminhos diferentes para regressar ao estado fundamental. Tais caminhos podem ser por meios radiativos, ou seja, por relaxação com emissão de luz, fluorescência ou fosforescência. Além disso, há caminhos não radiativos para o retorno do elétron, como por exemplo, relaxação sem emissão de luz, acoplamento elétron-fônon, entre outros.

O processo de fluorescência possui diversas aplicações em dispositivos optoeletrônicos e fotônicos, sendo que a intensidade deste efeito, $F(\lambda)$, está relacionado diretamente com sua eficiência quântica, ϕ_f , além da concentração do soluto e intensidade de bombeio, ou seja:

$$F(\lambda) = k \left[\varepsilon(\lambda_e)CL\phi_f I_0 \right] \quad (70)$$

sendo $\varepsilon(\lambda_e)$ a absorvância molar no comprimento de onda de excitação, k é uma constante que depende da geometria utilizada para coleta de fótons e dos fotodetectores e L é o caminho óptico.

Esta relação entre a eficiência quântica e a intensidade do material pode ser medida utilizando um material como referência a partir dos espectros de absorção e emissão com baixa densidade óptica, sendo que neste trabalho, foi utilizado Sulfato de Quinina com eficiência quântica de aproximadamente 1%. As equações abaixo apresentam a relação entre a eficiência quântica de fluorescência de um material já caracterizado com outro que se pretende investigar.

$$\phi_{f,X} = \phi_{f,P} \frac{F_X}{F_P} \frac{f_P(\lambda_{ex})}{f_X(\lambda_{ex})} \frac{n_X^2}{n_P^2}, \quad (71)$$

sendo

$$F = (hc)^{-1} \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} I(\lambda_{ex}, \lambda_{em}) \lambda_{em} d\lambda_{em} \quad (72)$$

e

$$f(\lambda_{ex}) = 1 - 10^{-A(ex)}. \quad (73)$$

Os índices na Eq. (70), X e P, correspondem ao material investigado e o material usado como referência [63].

4.4 TÉCNICA DE VARREDURA-Z

A técnica de varredura Z, ou simplesmente Varredura-Z, foi desenvolvida em 1990 por um grupo de cientistas chefiados pelo Professor Eric Van Stryland [64], sendo um método com uma alta sensibilidade, o que proporciona uma rápida análise de processos ópticos não-lineares tanto refrativos quanto absorptivos, como, por exemplo, absorção de multi-fótons, coeficiente de absorção não-linear e índice de refração não-linear, em diversos tipos de materiais. Essa técnica, além de permitir fazer todas essas análises, é utilizada para determinar a seção de choque de A2F por uma relação simples obtida pela variação da transmitância observada em relação ao coeficiente de absorção não-linear, sendo que não há necessidade de ajustes teóricos complexos.

Nessa técnica, utiliza-se um laser com um único feixe gaussiano focalizado em um material onde se mede a potência incidida em relação ao percurso de deslocamento da amostra [7], ou seja, esta medida é determinada pela posição da amostra considerando o plano focal e, mede-se o quanto de potência total foi transmitida pela amostra que está se movendo ao longo do eixo.

Com o objetivo de suprimir os efeitos lineares encontrados, divide-se a potência transmitida em um determinado ponto de deslocamento z pela potência transmitida quando a amostra se encontra distante do foco. Assim, o resultado observado é uma curva da transmitância normalizada, ou seja, $T(z) = P(z)/P(z_\infty)$, que é dada em função da posição z da amostra.

Considerando que a absorção não-linear (dois fótons no presente caso), do meio material é dependente do campo eletromagnético da luz incidente, ou seja, a absorção depende da intensidade deste campo, pode-se escrever:

$$\alpha(I) = \alpha_0 + \beta I, \quad (74)$$

em que I refere-se a intensidade do feixe ou intensidade de excitação, α_0 o coeficiente de absorção linear e β o coeficiente de absorção não-linear.

Quando, no ponto focal a intensidade do feixe é máxima, considerando a absorção de dois fótons (valor positivo de β), a transmitância do feixe é mínima, ou seja, a medida que a amostra se desloca no plano focal e aproxima do foco, a irradiância aumenta e a transmitância diminui devido a absorção não-linear. Assim, realizando o monitoramento da mudança da transmitância do feixe em relação a posição da amostra em deslocamento, gera-se uma assinatura de varredura-Z absorptiva, como pode ser observado na Figura 28 [65].

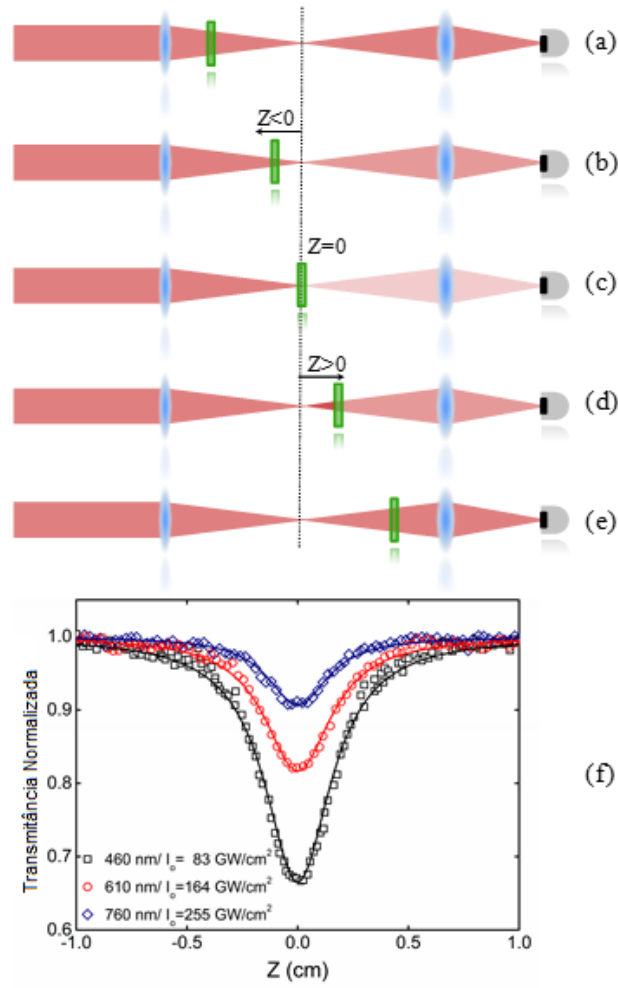


Figura 28 - Técnica de varredura-Z. Observa-se que a medida que a amostra se movimenta através do plano focal, se obtém a transmitância no detector (Figura (a) e (e)). Na Figura f é apresentado a transmitância de energia normalizada, $T(z)$, em função da posição da amostra ao longo do eixo.

Fonte: Adaptado de [65].

Para encontrar a energia total transmitida no processo de A2F, ou transmitância de energia normalizada, considera-se um perfil gaussiano para o pulso e realiza uma integral ao longo do tempo, que é dada pela seguinte expressão:

$$T(z) = \frac{1}{\sqrt{\pi} q_0(z, 0)} \int_{-\infty}^{\infty} (\ln(1 + q_0(z, 0)e^{t^2})) dt \quad (75)$$

com,

$$q_0 = \beta I_0 L \left(1 + \left(z^2 / z_0^2 \right) \right)^{-1} \quad (76)$$

sendo L é o comprimento da amostra, z_0 parâmetro de Rayleigh, z a posição da amostra, β é um parâmetro de ajuste experimental e I_0 a intensidade do pulso no plano focal.

Para encontrar o valor de $T(z)$, é necessário saber a largura temporal do pulso, a espessura efetiva da amostra e a irradiância do feixe laser, para assim obter o valor de $q_0(z,t)$ e posteriormente o coeficiente de absorção. Além disso, a seção de choque da A2F, $\sigma_{A2F} = \hbar\omega\beta/N$, sendo $\hbar\omega$ a energia de excitação do fóton e N o número de moléculas por cm^3 , expresso em Göppert-Mayer (GM), que é determinado através absortividade molar do material [7].

Na realização deste experimento, utilizou-se um laser de Ti:safira da marca Clark-MXR. Este laser emite pulsos de 775 nm amplificados, possui uma largura temporal de 150 femtosegundos além de uma taxa de repetição de 1KHz. Quando este pulso é direcionado a um amplificador paramétrico da marca TOPAS-Quantronix que gera radiação laser entre 460 nm a 2200 nm [7].

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Todos os resultados obtidos para o NC semiconductor de CuInS_2 a fim de caracterizar suas propriedades ópticas e estruturais, são descritos a seguir:

5.1 PROPRIEDADES ÓPTICAS LINEARES

Os resultados expressos a seguir, representam a interação da luz-matéria e os efeitos ópticos lineares encontrados na amostra do NC semiconductor CuInS_2 . A Figura 29 está apresentando o espectro de absorção (linha contínua) e fluorescência (quadrados) de um fóton para o CuInS_2 disperso em água destilada. Observa-se que há uma banda larga de absorção com o pico em torno de 428 nm associado com a primeira transição excitônica $1S_{3/2}(e) \rightarrow 1S(h)$. Já no espectro de fluorescência observamos uma larga emissão em torno de 532 nm evidenciando um considerável deslocamento de Stokes (700 meV), que pode ser considerado adequado em algumas aplicações, pois não há reabsorção do material e pode ser atribuído a níveis de defeito, como por exemplo, impurezas, interação elétron-fônon, vacância de oxigênio ou deformação da rede cristalina [66, 67].

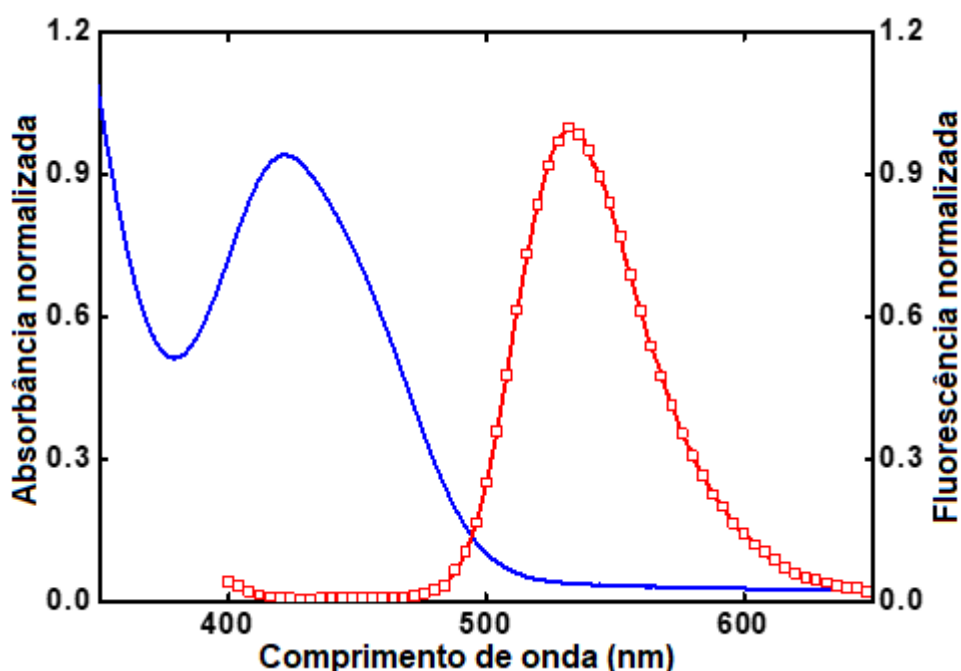


Figura 29 - Espectro de absorção e emissão de NCs semicondutores de CuInS_2 .

Fonte: Próprio autor.

Como já mencionado, as propriedades ópticas de NCs estão intimamente associadas ao seu tamanho e simetria. Dessa forma, na Figura 30, é mostrada a imagem de microscopia eletrônica de transmissão para a amostra de CuInS_2 investigada neste

trabalho, na qual pode-se observar que os NCs possuem uma forma relativamente esférica.

Utilizando o *software* ImageJ, obteve-se um tamanho médio do NC de $\bar{D} = 4,7 \pm 0,2 \text{ nm}$. Dessa forma, pode-se obter a dispersão de tamanho dessas amostras como sendo, $s = \frac{\sigma}{\bar{D}} = \frac{0,2}{4,7} = 4,3\%$, que é considerada uma amostra monodispersa ($\leq 7\%$) [68, 69].

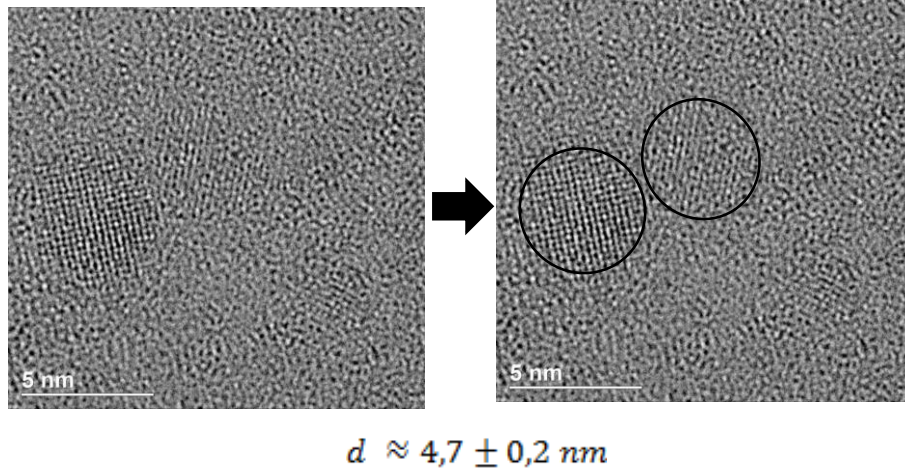


Figura 30 - Imagem feita por microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução na amostra de CuInS_2 .

Fonte: Próprio autor.

A partir do resultado mostrado na Figura 30 para o tamanho médio de $4,7 \pm 0,2 \text{ nm}$, e, a partir das definições do regime de confinamento descrito anteriormente, em que se utiliza o raio de Bohr para o elétron, buraco e para o éxciton, foi possível enquadrar o regime de confinamento em que os NCs deste material se encontram como sendo um regime de confinamento intermediário para forte, uma vez que, como mostrado na Tabela 1, $\bar{R} < a_e, a_{h2}, a_{exc}$ e maior que $\bar{R} > a_{h1}, a_{h3}$

Tabela 1 - Valores encontrados do Raio de Bohr para o elétron, buraco e éxciton.

Raio de Bohr	Valor (nm)
$\bar{R}$	2,35
a_e	3,64
a_{hh}	1,42
a_{lh}	2,43
a_{so}	0,80
a_{exc}	4,09

Obs: As massas efetivas são: $m_e^*=0.16 m_0$; $m_{h1}^*=0.41 m_0$; $m_{h2}^*=0.41 m_0$ e $m_{h3}^*=0.73 m_0$ [42, 70].

Fonte: Próprio autor.

Matthew Booth [42] recentemente investigou via microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (do inglês *high-resolution transmission electron microscopy* - HRTEM), a relação entre a dependência do tamanho dos NCs de CuInS_2 , ou seja, seu diâmetro, em relação ao comprimento de onda do pico de absorção correspondente a primeira transição excitônica (λ_{E_1}), para uma amostra com estequiometria 1:1:2. A Figura 31 apresenta os resultados obtidos por este autor [42].

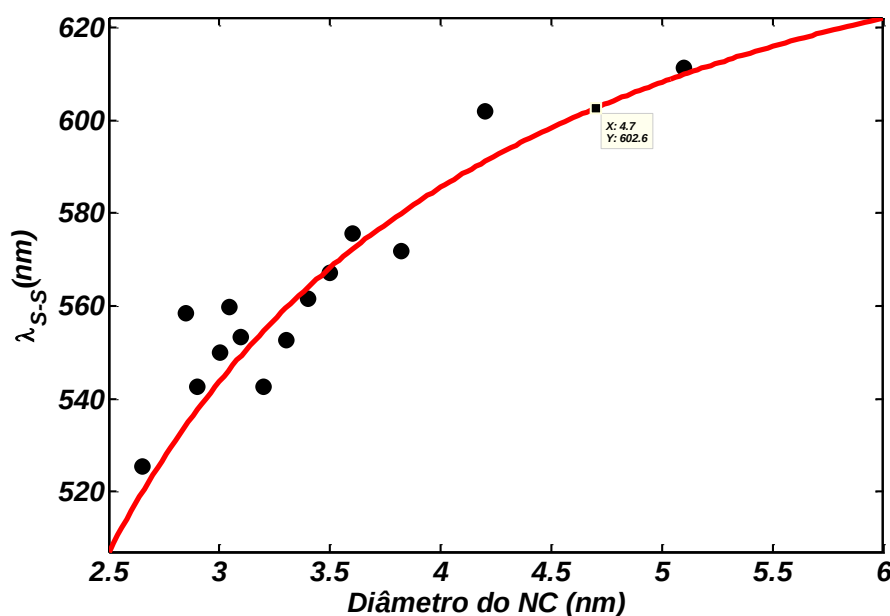


Figura 31 - Representação do tamanho do NC em relação à primeira excitação excitônica obtido experimentalmente por Matthew através de microscopia eletrônica de alta resolução [42].

Fonte: Adaptado de [42].

O ajuste obtido a partir dos dados coletados é apresentado na Eq. (77), sendo esta uma equação empírica que relaciona o tamanho médio do NC semiconductor com o comprimento de onda do pico de excitação [42].

$$\lambda_{E_1} = 670 - (588 \pm 96) \bar{D}^{(-1.4 \pm 0.1)}, \quad (77)$$

sendo d o diâmetro do NC.

Como pode ser observado, para um diâmetro de 4,7 nm como aquele obtido para a amostra em estudo neste trabalho, o valor do comprimento de onda referente ao primeiro pico de absorção deveria ser em torno de 603 nm, mas o pico de absorção encontrado experimentalmente (ver Figura 29) foi de 428 nm.

Para elucidar esta diferença, foram realizadas medidas de espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDX) na amostra de CuInS_2 , em que foram encontrados os elementos químicos que estão apresentados na Figura 32. Por outro lado, há várias outras substâncias que aparecem na análise da amostra como, por exemplo, cobre (Cu), oxigênio (O) ou sódio (Na), que são decorrentes do processo de síntese do NC de CuInS_2

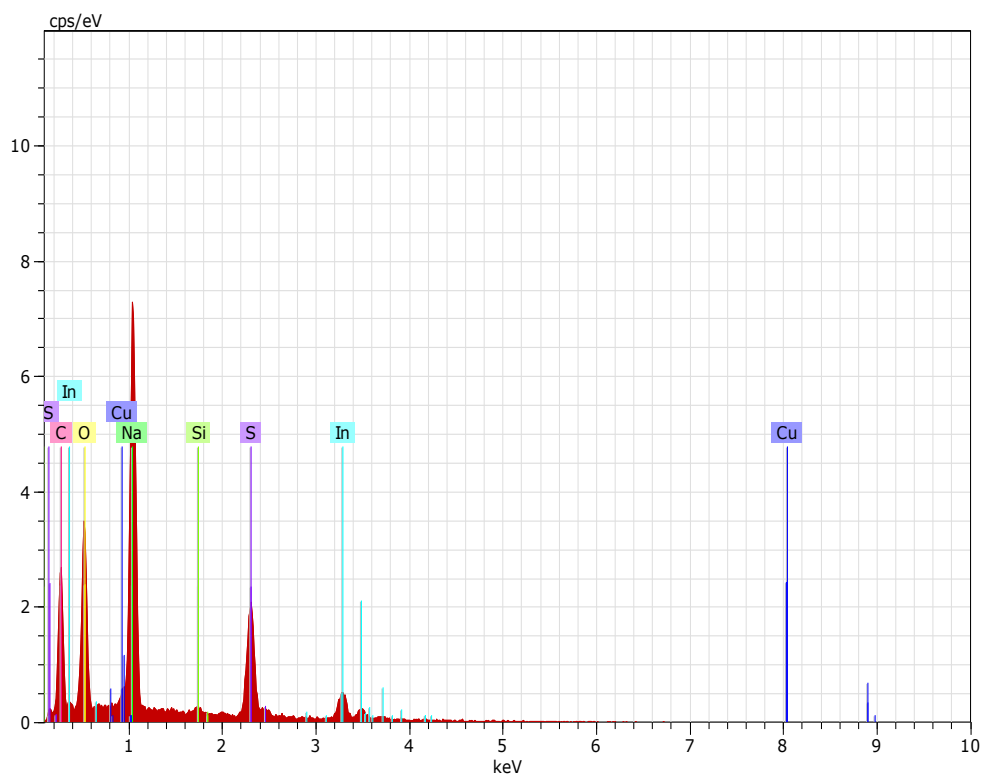


Figura 32 - Resultado da Espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDX) no NC de CuInS_2 .

Fonte: Próprio autor.

Além disso, a partir da análise da Figura 32, pode-se chegar a seguinte estequiometria, apresentada na Tabela 2, para a amostra de CuInS₂.

Tabela 2 - Estequiometria normalizada encontrada na amostra de CuInS₂ utilizada para o desenvolvimento deste trabalho.

Elementos	Cu, norm	In, norm	S, norm
Frações (CIS 2)	0,091	0,21	1

Fonte: Próprio autor.

Como pode ser observado, obteve-se a seguinte estequiometria para o NC: $Cu_{0,18}In_{0,42}S_2$. Este resultado explica a grande diferença encontrada nos espectros de absorção para a amostra estudada neste trabalho e aquela obtida por Matthew [42].

As amostras de CuInS₂ que foram utilizadas no trabalho realizado por Matthew Booth [42], indicavam uma estequiometria de 1:1:2, o que em princípio, gera uma estrutura eletrônica mais compatível com a teoria de massa efetiva, pois a estequiometria é dependente da síntese e, consequentemente, a concentração de cada material da amostra ditará os resultados obtidos nas análises.

Portanto, no CuInS₂ em estudo neste trabalho, os níveis de energia do NC sintetizado devem ter sido alterados devido à mudança na estequiometria, o que modifica a estrutura eletrônica do material. A fim de verificar esta proposição, utilizou-se a Eq. (56) que descreve o espectro de absorção dentro do modelo de massa efetiva para a primeira transição excitônica ($1S_{3/2}(e) \rightarrow 1S(h)$, $k_{n,l} = \pi$) e comparou-se com os dados experimentais como apresentado na Figura 33.

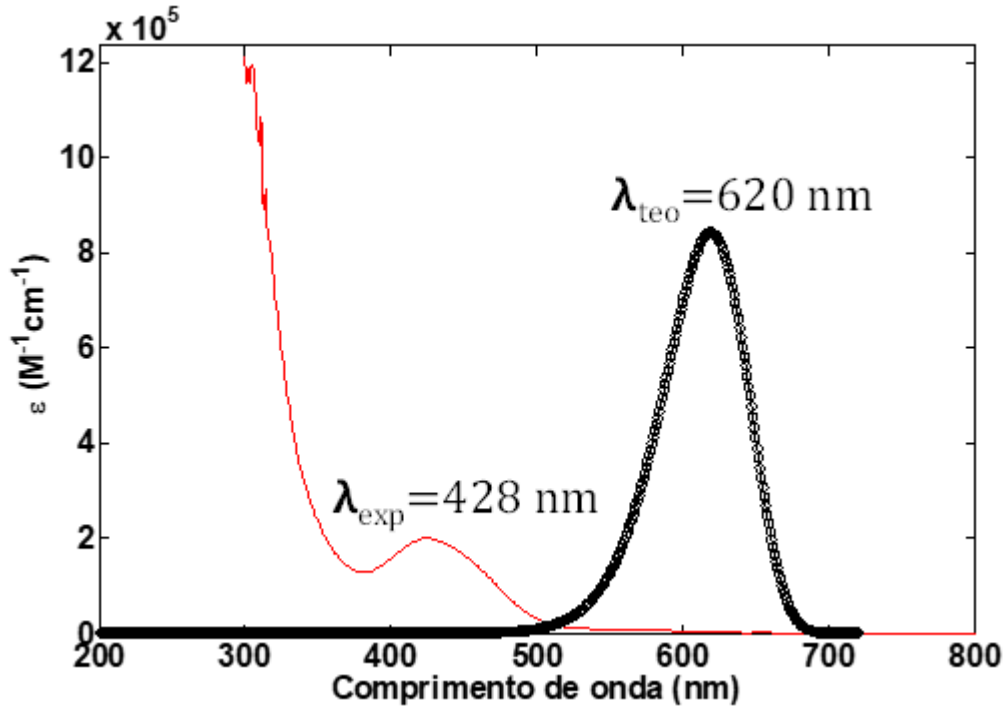


Figura 33 - Comparação do espectro de absorção teórico e experimental descrito pelo modelo de massa efetiva para a primeira transição.

Fonte: Próprio autor.

Este resultado foi obtido utilizando o modelo de massa efetiva para a amostra de CuInS₂ em que se observa que a curva de absorção obtida experimentalmente esta deslocada para menores comprimentos de onda, ou seja, maiores energias, o que configura que a estequiometria da amostra realmente interfere nos resultados esperados teoricamente, ou resultados obtidos com amostras com concentrações 1:1:2 para os NCs de CuInS₂. Ao mesmo tempo, este modelo descreve adequadamente os dados reportados via microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM), pois $\lambda_{teo} = 620nm$ e $\lambda_{Exp} = 603 \pm 20nm$. Para solucionar este problema envolvendo os diferentes resultados experimentais e teóricos encontrados neste trabalho, foi proposta uma energia de transição fenomenológica descrita como:

$$E_{n,l}^{fen} = E_{n,l}^{CuInS_2} \left[1 + \rho(a_{exc} / \bar{R}) \right], \quad (78)$$

$$E_{n,l}^{CuInS_2} = E_g + \frac{\hbar^2}{2\mu R^2} k_{n,l}^2, \quad (79)$$

em que $\bar{R}$ é o raio médio ($R = 2,35$ nm) do NC, a_{exc} é o raio do éxciton para o CuInS_2 , e ρ é um parâmetro de ajuste que depende da estequiometria do NC. Neste contexto, esta nova energia (Figura 34) corrige a discrepância observada devido a diferença estequiométrica. Isto se faz necessário porque não há trabalhos na literatura que descreve os autovalores de energia em função da estequiometria para este NC.

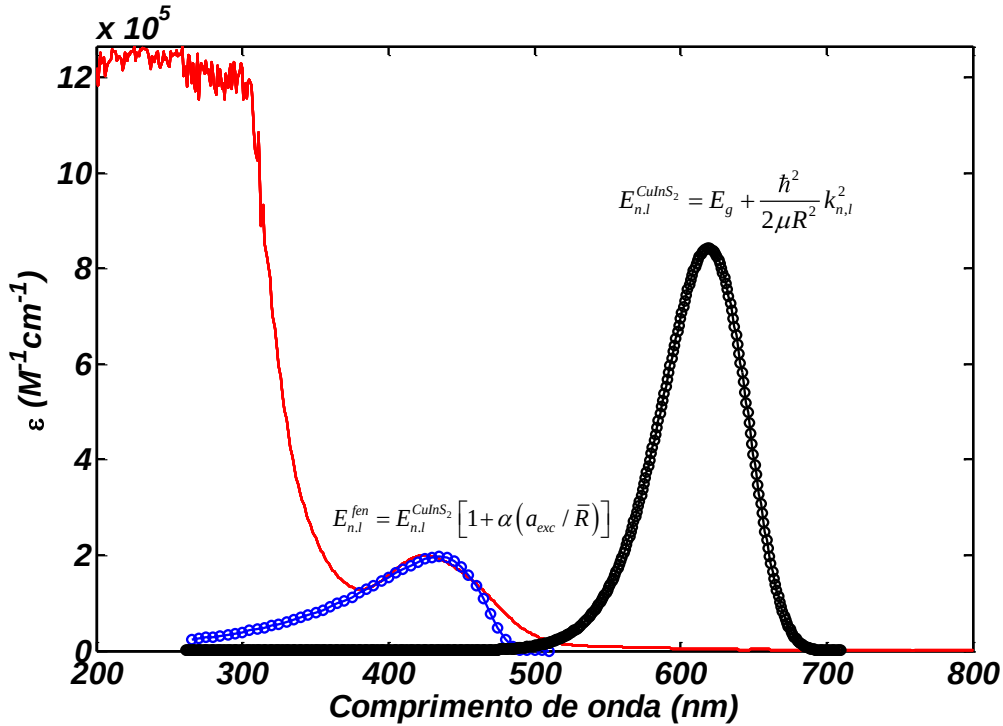


Figura 34 - Curva de absorção obtida experimentalmente com o ajuste realizado para corrigir a diferença entre os picos de energia.

Fonte: Próprio autor.

5.2 PROPRIEDADES ÓPTICAS NÃO-LINEARES: A2F

5.2.1 A2F: Resultados Experimentais e Teóricos

Inicialmente foram realizados experimentos de A2F através da técnica de variação da transmitância conhecida como Varredura-Z amplamente utilizada para este fim. A Figura 35 apresenta curvas experimentais de VZ (círculos e triângulos) para dois diferentes comprimentos de onda (530 nm e 620 nm) e seus respectivos ajustes teóricos obtidos a partir da resolução numérica da Eq. (75). Estes experimentos foram realizados utilizando pulsos de femtossegundos (150 fs) e baixa taxa de repetição (1 KHz). Pode-se observar que a medida que a amostra se desloca pelo eixo z, e se aproxima do foco, a transmitância diminui, porque a intensidade do feixe laser é máxima e,

consequentemente, são gerados efeitos não-lineares no material, ou seja, há absorção de dois fótons, uma vez que não há absorção linear nesta região espectral.

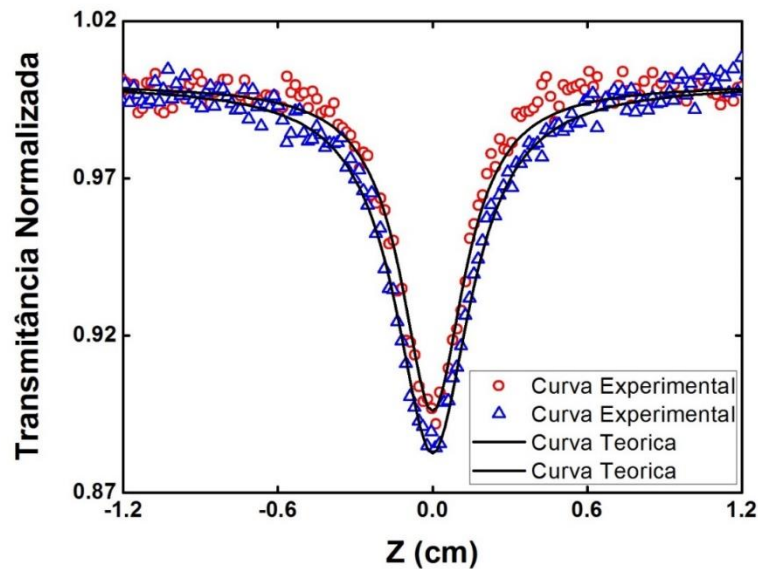


Figura 35 - Curva Varredura-Z obtida na realização do experimento. Linha contínua representa a curva teórica e os pontos em círculo ou triângulo representam os pontos amostrados que forma a curva experimental.

Fonte: Próprio autor.

Os espectros de absorção de um fóton (linha contínua azul) e dois fótons (linha contínua com pontos amostrados, quadrados, em vermelho) podem ser observados na Figura 36, em que, para a absorção de dois fótons, pode-se ver que há pelo menos três regiões de absorção, indicando bandas permitidas por A2F, que compreendem a região entre 550 nm e 800 nm.

Mais especificamente, observa-se uma região abaixo de 600 nm na qual a absorção de dois fótons aumenta monotonicamente devido à aproximação da energia do fóton de excitação com a região de absorção linear do material (curva azul). Esta região é conhecida como engrandecimento ressonante via estado real intermediário e, pode, dependendo do material, aumentar o efeito por mais de 50 vezes. Além disso, observou-se duas bandas permitidas por A2F, uma centrada em 715 nm e outra em 620 nm, com seções de choque de A2F de $(6,8 \pm 1.0) \times 10^2$ GM e $(4,5 \pm 0.7) \times 10^2$ GM, respectivamente. Para uma melhor compreensão a respeito dessas duas bandas de A2F, utilizou-se o modelo de massa efetiva de quatro bandas parabólicas proposta por Fedorov e Baranov [51].

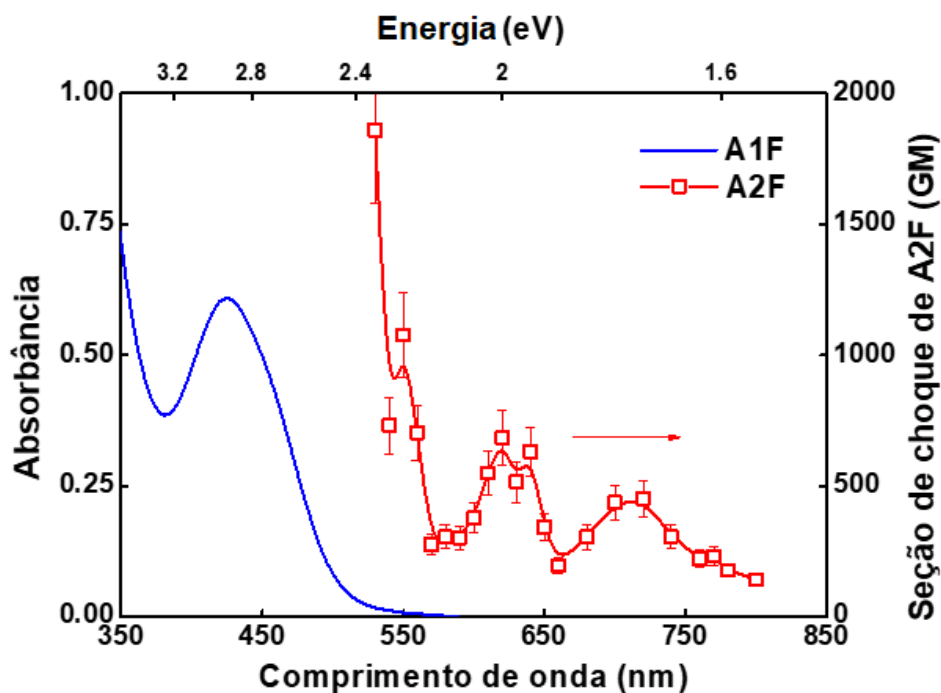


Figura 36 - Absorção de um fóton (A1F) e absorção de dois fótons (A2F) (linha com pontos quadrados) representadas em função do comprimento de onda, que varia de 350 nm a 850 nm.

Fonte: Próprio autor.

A Figura 37 (a) mostra as quatro primeiras transições dos buracos pesado, leve e “*split-off*” para a banda de condução em função do raio do NC. As quatro primeiras transições analisadas estão inseridas na legenda da Figura 37. Como pode ser visto, assim como no espectro de um fóton (espectro linear), é previsto teoricamente transições de mais baixa energia (> 800 nm) para o espectro não-linear para o NC CuInS₂ com raio de 2,35 nm, mas isso não é observado ao longo do espectro de A2F experimental. Dessa forma, foi introduzido a mesma equação para a energia de transição fenomenológica, agora para as transições dos três buracos (Equações 60-63).

Como resultado, obteve-se a Figura 37 (b), em que mostra que na região investigada no espectro A2F (550 nm à 800 nm) apenas as transições do canal centrossimétrico $1P_{1/2}(hh, lh, so) \rightarrow 1S_{3/2}(e)$ e $1S_{1/2}(hh, lh, so) \rightarrow 1P_{3/2}(e)$ são observadas.

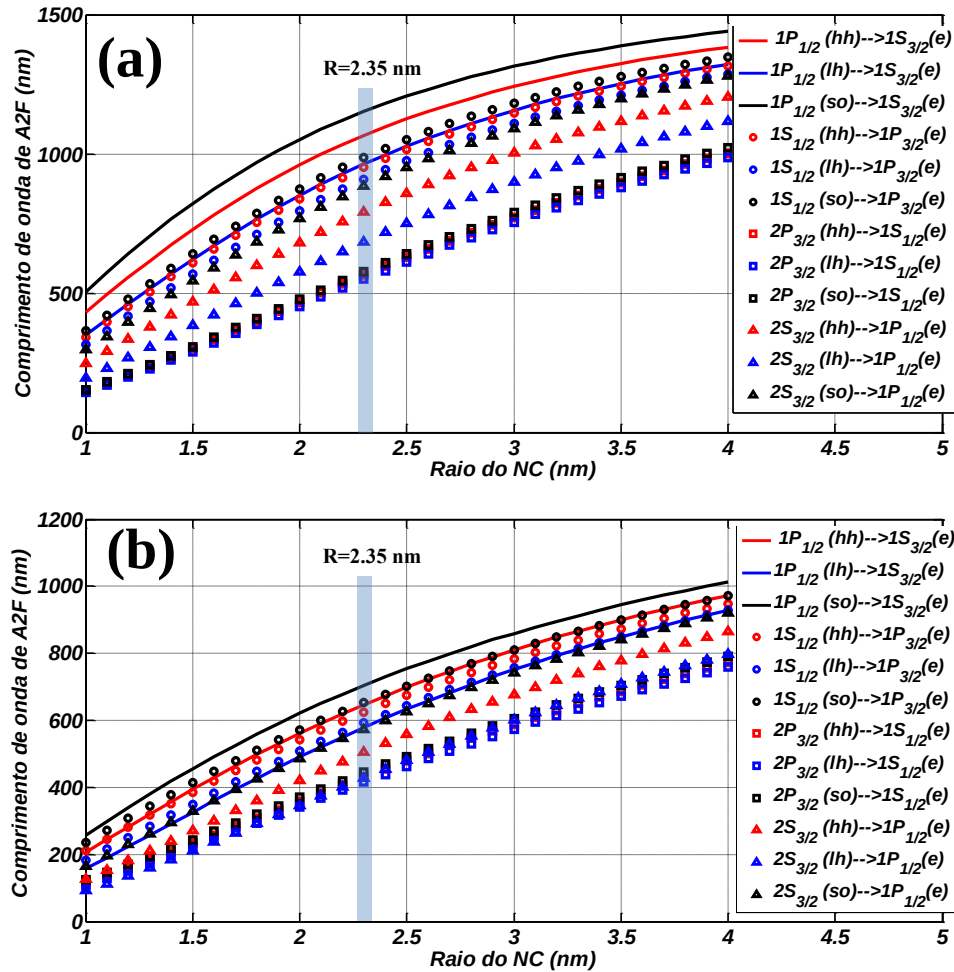


Figura 37 - Energia para as quatro primeiras transições em função do raio do NC obtidas a partir do modelo de massa efetiva de banda parabólica proposta por Fedorov com correção fenomenológica proposta neste trabalho.

Fonte: Próprio autor.

Na Figura 38 é apresentado a mesma curva experimental obtida do material de CuInS_2 com a simulação do modelo de massa efetiva para A2F considerando os canais de transição centrossimétricos e não-centrossimétrico. O primeiro aspecto a destacar é que o modelo de massa efetiva descreve bem as posições espectrais das bandas permitidas por A2F bem como a amplitude da banda permitida por A2F observada experimentalmente em 720 nm. Esta banda de A2F é devido unicamente a transição $1P_{1/2}(h_{so}) \rightarrow 1S_{3/2}(e)$ e pode-se dizer que se trata de uma banda de A2F “pura”, isto é, ela respeita as regras de seleção para A2F, $\Delta l = \pm 1$.

Outro ponto a destacar no espectro de A2F é que as transições do canal não-centrossimétrico possuem baixa amplitude (, , ). Além disso, uma banda de A2F de baixa intensidade em torno de 880 nm é observada, sendo esta correlacionada com a

banda de absorção de mais baixa energia no espectro de absorção linear (~ 430 nm). Do ponto de vista experimental, não foi observado esta banda porque sua amplitude é muito baixa (< 50 GM) e, dessa forma, fica difícil realizar o experimento da técnica de Varredura Z uma vez que a taxa sinal/ruído diminui muito. Uma tentativa de contornar este problema seria aumentar a concentração, contudo, este procedimento gera grandes espalhamentos, ocasionando um grande erro na determinação da seção de choque de A2F.

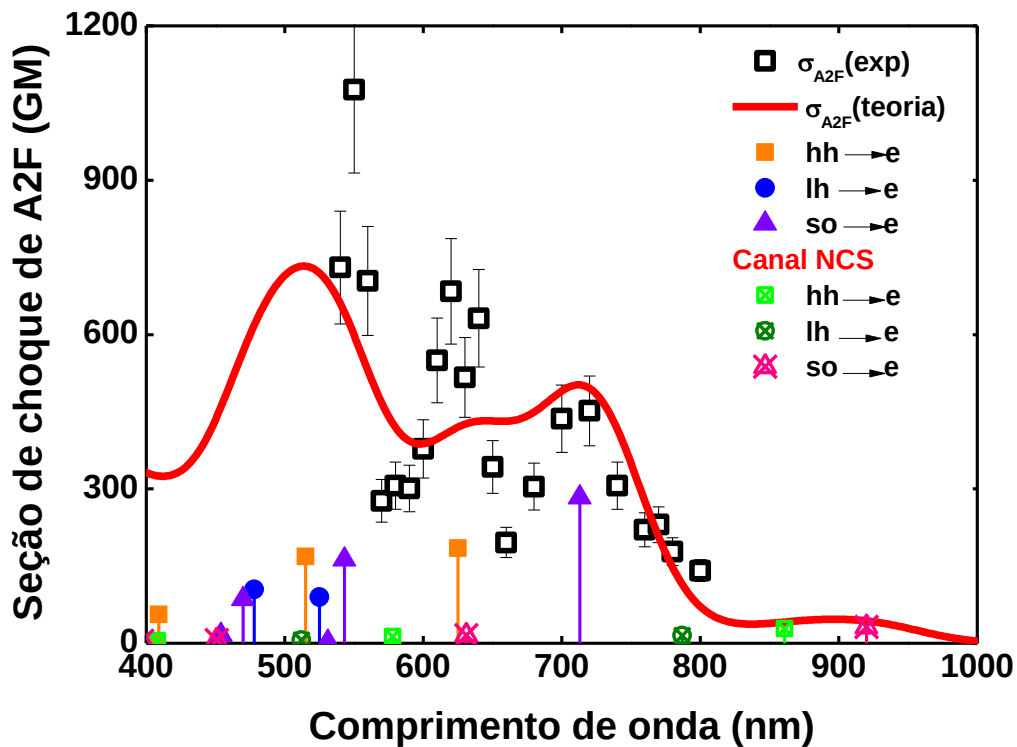


Figura 38 - Comparação entre o espectro de A2F experimental com o teórico previsto pelo modelo de massa efetiva de banda parabólica com energia modificada fenomenologicamente.

Fonte: Próprio autor.

Comparando os resultados do experimento com o que é previsto teoricamente pelo modelo de Fedorov, nota-se que o modelo não descreve bem a amplitude da banda de A2F em torno de 620 nm. Isso acontece, muito provavelmente, porque o modelo utilizado neste trabalho, ou seja, o Modelo de Massa Efetiva não descreve o efeito chamado de *overlapping* das bandas de valência, ou seja, quando ocorre a troca, ou mistura, entre buraco leve e buraco pesado na banda de valência [64].

Esse fenômeno pode ser descrito pela Teoria ou Modelo $k \cdot p$ de Kane. Essa teoria é baseada em um modelo mais robusto do que o de massa efetiva. Devido ao *overlapping*, as massas efetivas não podem ser mais consideradas constantes, sendo

agora, dependentes da energia [64]. Em geral para uma descrição completa do NCs é necessário usar um modelo de 8 bandas [64].

Esse modelo oferece uma descrição mais completa, considera que não há uma banda parabólica perfeita ou mesmo uma aproximação e que há misturas de banda para os buracos leve e pesado, embora não seja possível obter resultados analíticos para A2F. Para este caso, o Modelo de Kane considera que a A2F pode ser descrita por transições interbanda e intrabanda [64].

Outro ponto a ser abordado é que o modelo teórico não descreve o efeito de engrandecimento ressonante observado na região abaixo de 600 nm, isto é, a grande A2F na região abaixo de 600 nm. De fato, o modelo de massa efetiva não possui uma ressonância na região de um fóton, isto é, em $\omega_{exc} = \omega_{A1F} (1S_{3/2}(h) \rightarrow 1S_{1/2}(e))$.

5.2.2 Comparação do Modelo de Massa Efetiva e Dados da Literatura

Um dos primeiros trabalhos sobre A2F em NCs de CuInS₂ foi feito por Cichy e colaboradores [37]. Nesse trabalho como já mencionado, os autores investigam o espectro de A2F de amostras de NCs de CuInS₂ contendo diferentes tamanhos, isto é, 2,7 nm, 3,0 nm e 3,5 nm. É importante destacar que autores reportaram o espectro de A2F com pouca resolução, algo em torno de $\Delta\lambda_{méd} = 35nm$. Outro ponto é que os autores não reportam as transições responsáveis pelo processo de A2F nas amostras. Além disso, não é descrito se o material é centrossimétrico ou não-centrossimétrico e como isso pode ou não causar alguma modificação nos resultados observados experimentalmente.

Na Figura 39, é possível observar a curva obtida no trabalho dos autores, Cichy e colaboradores [37], sendo representado pelos quadrados vazios. Como pode ser observado na Figura 39, os autores obtiveram duas bandas permitidas por A2F, sendo uma centrada em 900 nm e a outra em 1200 nm, em que esta última os autores associam a impurezas. Contudo, a banda em 1200 nm pode estar associada a transições permitidas por A2F via canal não-centrossimétrico. Para entender melhor a resposta óptica não-linear desse material com o que já foi apresentado na literatura, realizou-se algumas simulações com o modelo de massa efetiva. O resultado da simulação é mostrado pela curva vermelha e as barras verticais indicam as transições via A2F com canal centrossimétrico (A2F) e não-centrossimétrico (A1F). Como pode ser visualizado, as curvas diferem-se muito da encontrada pelo autor, uma vez que mesmo incluindo um canal não-centrossimétrico, isto é, transições permitidas por A1F também são acessadas via A2F, a absorção em 1220 nm

não ocorre. De fato, os resultados devem estar associados a impurezas e também a grandes erros experimentais durante a execução da técnica de Varredura-Z.

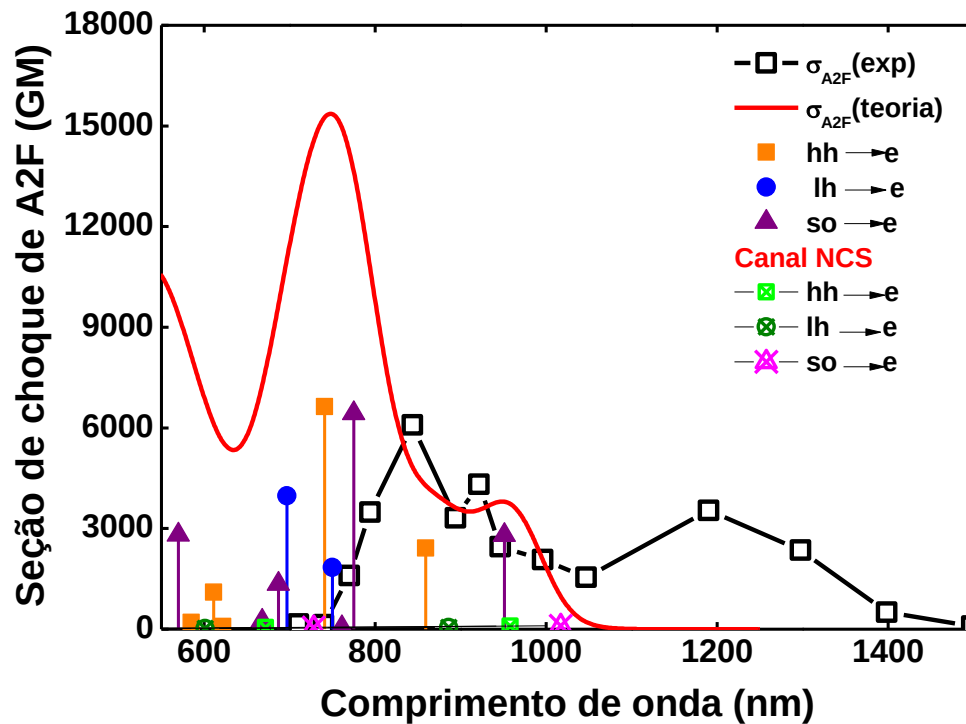


Figura 39 - Representação do espectro de absorção de dois fótons considerando uma estrutura centrossimétrica (CS), não centrossimétrica (NCS) e total para A2F.

Fonte: Próprio autor.

Outra questão importante a ser elucidada aqui é que a seção de choque de A2F para os NCs com diâmetro de 2.7 nm são da ordem de 400 GM enquanto os NCs com diâmetro de 3.5 nm apresentam A2F em torno de 5000 GM [37]. Portanto, houve um aumento de mais de 10 vezes na seção de choque de A2F com um aumento de apenas 23 % do tamanho do NC. Em geral, a seção de choque de A2F se mantém constante quando normalizada pelo volume do NC. Mas neste trabalho [37] observou-se que a seção de choque normalizada pelo volume passa de 4,85 GM/nm³ para 27,8 GM/nm³. De novo, estas análises mostram que houve erros consideráveis na execução dos experimentos.

6 CONSIDERAÇÕES GERAIS

Neste trabalho foram estudadas as propriedades ópticas dos nanocristais semicondutores de CuInS_2 , sendo analisado o espectro de absorção de 1 fóton e 2 fótons utilizando um modelo teórico de massa efetiva proposto por Fedorov e Baranov em que se considera três bandas de valência, denominadas banda de buraco pesado (hh), banda de buraco leve (lh) e banda *Split-off* (so), e uma banda de condução, a fim de tentar descrever os fenômenos observados no espectro deste material.

A distribuição média dos NCs de CuInS_2 , ou seja, o tamanho dos NCs, foi estimado em $\bar{D} = 4,7 \pm 0,2 \text{ nm}$ com a ajuda de um microscópio eletrônico de transmissão realizada no Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano). Com o tamanho do NCs em mãos, foi possível encontrar o regime de confinamento desse material, sendo classificado como intermediário a forte, uma vez que apresenta um raio médio $\bar{R} < a_e, a_{h2}, a_{exc}$ e $\bar{R} > a_{h1}, a_{h3}$.

No espectro de A1F, a banda de absorção se encontra em 428 nm, estando associado a primeira transição excitônica e a banda de emissão em 532 nm. Esses resultados foram comparados com a literatura no qual se observou uma grande diferença entre os resultados experimentais obtidos e os previstos na teoria, que previa uma absorção em torno de 603 nm. Essa discrepância de resultados foi associada a estequiometria do material, uma vez que a concentração destes NCs é fortemente dependente da síntese. Isso ficou evidenciado quando se utilizou a técnica de espectroscopia de raio-X em que se encontrou a estequiometria de $\text{Cu}_{0,18}\text{In}_{0,42}\text{S}_2$ para este material. Para corrigir este problema, foi proposto uma energia de transição fenomenológica que descreveu bem esta diferença de resultados.

No que tange a A2F, utilizou-se a Técnica de Varredura-Z de femtossegundos entre 550 nm e 800 nm. Os resultados apontaram duas bandas de A2F além de uma região de engrandecimento ressonante próximo da região de A1F. A seção de choque de A2F para este material é baixa, estando em $(6,8 \pm 1.0) \times 10^2 \text{ GM}$ e $(4,5 \pm 0.7) \times 10^2 \text{ GM}$, para as bandas de 715 nm e outra em 620 nm, respectivamente. Assim como no espectro de A1F, a energia de transição fenomenológica foi utilizada no espectro de A2F, uma vez que teoricamente era previsto transições de mais baixa energia ($> 800 \text{ nm}$) para este material com raio de 2,35 nm, o que não foi encontrado experimentalmente. Essa equação também apresentou uma boa correção para as transições de A2F.

7 CONCLUSÕES

Por fim, o espectro de A2F deste material foi analisado considerando canais de transição centrossimétricos e não-centrossimétricos baseado no modelo de massa efetiva proposto por Fedorov e Baranov, o qual descreveu bem algumas transições, mas não descreve alguns fenômenos, como efeitos de engrandecimento ou mistura de bandas de buraco leve, pesado e *Split-Off*, também chamado de *overlapping*, que pode estar associado a amplitude das bandas e/ou transições de A2F quando se aproxima da banda de A1F.

8 TRABALHOS FUTUROS

Para uma melhor descrição dos efeitos encontrados neste material (CuInS_2), , como por exemplo, *overlapping* ou engrandecimento ressonante, recomenda-se utilizar um modelo mais completo e mais descritivo que o Modelo de Massa Efetiva de Bandas Parabólicas proposto por Fedorov e Baranov. Um modelo sugerido, que aborda mais características de nanocristais semicondutores, é o Modelo $k \cdot p$ de Kane que considera oito bandas. Além disso, recomenda-se sintetizar nanocristais de CuInS_2 com diferentes tamanhos, para se obter uma resposta mais abrangente.

REFERÊNCIAS

- [1] BERNARDES, L. M. C. **Células solares sensibilizadas por pontos quânticos**. 2015. 27f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Química) - Universidade Federal de São João del-Rei, São João del-Rei, 2015.
- [2] BOURZAC, K. Quantum dots go on display. **Nature**, v. 493, p. 283, Jan. 2013.
- [3] PAWLICKI, M. et al. Two-photon absorption and the design of two-photon dyes. **Angewandte Chemie-International Edition**, v. 48, p. 3193-3369, 20 Apr. 2009.
- [4] 33RDSQUARE. MIT Researchers improves quantum dot creation method. **33rdsquare**, 2013. Disponível em: <<https://goo.gl/nVnweL>>. Acesso em: 29 jan. 2017.
- [5] SKEREN, T. **Quantum nanostructures: theoretical analysis and modeling**. 2008. 87f. Thesis (Doctorate in Physics) - Faculty of Nuclear Sciences and Physical Engineering, Czech Technical University in Prague, Prague, 2008.
- [6] SIGMA-ALDRICH. Quantum dots. **Sigma-Aldrich**, 2017. Disponível em: <<http://migre.me/wH65u>>. Acesso em: 19 out. 2017.
- [7] VIVAS, M. G. **Relação entre a estrutura molecular e as propriedades de absorção de multi-fótons em compostos orgânicos π -conjugados**. 2011. 162f. Tese (Doutorado em Física) - Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2011.
- [8] MANSUR, H. S. Quantum dots and nanocomposites. **WIREs Nanomed Nanobiotechnol**, v. 2, p. 113-129, Apr. 2010.
- [9] SO, D.; PRADHANA, S.; KONSTANTATOS, G. Solid-state colloidal CuInS₂ quantum dot solar. **Nanoscale**, p. 16776–16785, Aug. 2016.
- [10] LEACH, A. D. P.; MACDONALD, J. E. Optoelectronic properties of CuInS₂ nanocrystals and their origin. **Journal of Physical Chemistry Letters**, p. 572–583, Jan. 2016.
- [11] GARCÍA, J. Á. **Characterisation of CuInS₂ films for solar cell applications by Raman Spectroscopy**. 2002. 254f. Thesis (Doctorate in Physics) - Electronics Department, University of Barcelona, Barcelona, 2002.
- [12] EBERHARDT, J. et al. Excitonic luminescence of polycrystalline CuInS₂ solar cell material under the influence of strain. **Journal of Applied Physics**, v. 102, Jena, Aug. 2007.
- [13] WU, K. et al. Quasi-type II CuInS₂/CdS core/shell quantum dots. **Chemical Science**, p.1238-1244, Nov. 2015.

- [14] CHAVES, C. R. **Síntese, silanização e caracterização de pontos quânticos de CdTe/CdS e CdS/Cd(OH)₂ para aplicações em sistemas biológicos**. 2011. 135f. Tese (Doutorado em Física) - Centro de Ciências Exatas e da Natureza, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2011.
- [15] PEER, A. et al. Photoluminescence enhancement of CuInS₂ quantum dots in solution coupled to plasmonic gold nanocup array. **Advanced Science News**, p. 1-8, Sept. 2017.
- [16] ZHONG, H. et al. Controlled synthesis and optical properties of colloidal ternary chalcogenide CuInS₂ nanocrystals. **Chemistry of Materials**, v. 20, p. 6434-6443, Sept. 2008.
- [17] KOOLE, R. et al. Size effects on semiconductor nanoparticles. **Springer-Verlag Berlin Heidelberg**, p. 13-51, Oct. 2014.
- [18] VIVAS, M. G. et al. Observation of distinct two-photon transition channels in CdTe quantum dots in a regime of very strong confinement. **Materials**, v.10, Mar. 2017.
- [19] LI, C. et al. Large stokes shift and high efficiency luminescent solar concentrator incorporated with CuInS₂/ZnS quantum dots. **Scientific Reports - Nature**, Dez. 2015.
- [20] BABA-KISHI, K. Z. Use of Kikuchi line intersections in crystal symmetry determination: application to chalcopyrite structure. **ScienceDirect**, Colchester - Inglaterra, v. 36, p. 355-360, Sept. 1991.
- [21] ARSHAD, A. et al. Aqueous synthesis of tunable fluorescent, semiconductor CuInS₂ quantum dots for bioimaging. **Arabian Journal of Chemistry**, Oct. 2016.
- [22] BOYD, R. W. **Nonlinear optics**. 3. ed. Rochester: Academic Press, 2007.
- [23] SILVA, D. L. S. **Controle coerente do processo de absorção de dois fótons em compostos orgânicos**. 2009. 146f. Tese (Doutorado em Física) - Instituto de Física de São Carlos, USP, São Carlos, 2009.
- [24] SILVA, K. J. R. D. **Medidas de não-linearidades utilizando a Técnica de Varredura-Z aplicada a Mistura Ácido Oleico e Beta-Caroteno**. 2011. Dissertação (Mestrado em Física) - Instituto de Ciências Exatas e Naturais, Universidade Federal do Pará, Belém, 2011.
- [25] ZILIO, S. C. **Óptica moderna: fundamentos e aplicações**. São Carlos: Edusp, 2009.
- [26] SOUZA, T. G. B. D. **Caracterização espectroscópica da dinâmica eletrônica em moléculas de porfirina**. 2015. 111f. Dissertação (Mestrado em Física) - Instituto de Física de São Carlos, USP, São Carlos, 2015.

- [27] SANTOS, F. D. A. **Estudo de propriedades ópticas de moléculas de chalconas**. 2015. 62f. Dissertação (Mestrado em Física) - Departamento de Física, Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão, 2015.
- [28] SILVA, D. L. D. **Otimização de pulsos ultracurtos via absorção de dois fótons**. 2005. 123f. Dissertação (Mestrado em Física) - Instituto de Física de São Carlos, USP, São Carlos, 2005.
- [29] KEMLIN, V. Second harmonic generation. [20--]. Disponível em: <<http://migre.me/wH6aA>>. Acesso em: 19 out. 2017.
- [30] METZGER, B. et al. Doubling the efficiency of third harmonic generation by positioning ITO nanocrystals into the hot-spot of plasmonic gap-antennas. **Nano Letters**, p. 2867-2872 14, Apr. 2014.
- [31] AZOOPTICS. Advantages of two-photon excited fluorescence microscopy (TPM). **AZoOptics**, 2014. Disponível em: <<https://www.azooptics.com/Article.aspx?ArticleID=951>>. Acesso em: 03 nov. 2017.
- [32] GOEPPERT-MAYER, M. Elementary processes with two quantum transitions. **Annalen der Physik**, p. 466-479, 2009.
- [33] LIN, T.-Z. et al. Two-photon absorption and optical power limiting properties in femtosecond regime of novel multi-branched chromophores based on tri-substituted olefinic scaffolds. **Journal of Materials Chemistry**, p.7075-7080, 2009.
- [34] WESTLUND, R. **Nonlinear absorbing platinum(ii) acetylides for optical power limiting applications**. 2008. 73f. Thesis (Doctorate in Physics) - KTH Chemical Science and Engineering. Stockholm, 2008.
- [35] WANG, C. et al. Cell surface binding, uptaking and anticancer activity of L-K6, a lysine/leucine-rich peptide, on human breast cancer MCF-7 cells. **Scientific Reports**, 2017.
- [36] VIVAS, M. G. et al. Two-photon absorption of ZnS quantum dots: interpreting the nonlinear spectrum. **The Journal of Physical Chemistry**, p. 8530–8535, São Carlos, Mar. 2013.
- [37] CICHY, B. et al. Third-order nonlinear optical response of CuInS₂ quantum dots—Bright probes for near-infrared biodetection. **Applied Physics Letters**, v. 102, 2013.
- [38] LAPPETITO, L. Quantum dots : a true “particle in a box” system. **Physics Open Lab**, 2015. Disponível em: <<http://physicsopenlab.org/2015/11/20/quantum-dots-a-true-particle-in-a-box-system/>>. Acesso em: 19 out. 2017.
- [39] DRIEL, V. **Quantum dot**, 2011. Disponível em: <<http://migre.me/wH6nU>>. Acesso em: 19 out. 2017.

- [40] KITTEL, C. **Introdução a física do estado sólido**. 8. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2006.
- [41] BAUTISTA, J. E. Q. **Estudo das propriedades ópticas não lineares de éxitons em pontos quânticos**. 2013. 58f. Dissertação (Mestrado em Física) - Instituto de Física, Universidade Federal de Alagoas, Maceió, 2013.
- [42] BOOTH, M. **Synthesis and characterization of CuInS₂ quantum dots**. 2014. 164f. Thesis (Doctorate in Physics) - School of Physics & Astronomy, The University of Leeds, Leeds, 2014.
- [43] KLIMOV, V. I. Semiconductor and metal nanocrystals: synthesis and electronic and optical properties, 2005. Disponível em: <<http://migre.me/wvoiC>>. Acesso em: 19 out. 2017.
- [44] KAVOKIN, A. V. et al. **Microcavities - series on semiconductor science and technology**. 2. Ed. Oxford: University Press, 2007.
- [45] FERREIRA, D. L.; ALVES, J. L. A. The effects of shape and size nonuniformity on the absorption spectrum of semiconductor quantum dots. **Nanotechnology**, v. 15, p. 975-981, 2004.
- [46] KUNO, M. **Introduction to nanoscience and nanotechnology: a workbook**. South Bend: University of Notre Dame, 2014.
- [47] SILVA, J. D. C. E. **Confinamento quântico em hetero-estruturas semicondutoras de baixa dimensionalidade**. 2008. 134f. Tese (Doutorado em Física) - Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2008.
- [48] GOMES, V. T. R. P. **Microfabricação por fotopolimerização via absorção de dois fótons**. 2009. 105f. Dissertação (Mestrado em Física) - Instituto de Física de São Carlos, USP, São Carlos, 2009.
- [49] JAFFE, J. E.; ZUNGER, A. Electronic structure of the ternary chalcopyrite semiconductors CuAlS₂, CuGaS₂, CuInS₂, CuAlSe₂, CuGaSe₂, and CuInSe₂. **Physical Review B**, Boulder; Golden, v. 28, Mar. 1983.
- [50] KAISER, W.; GARRETT, C. G. B. Two-photon excitation in CaF₂: Eu²⁺. **Physical Review Letters**, New Jersey, v. 7, p. 229-231, 1961.
- [51] FEDOROV, A. V.; BARANOV, A. V. Two-photon transitions in systems with semiconductor quantum dots. **Physical Review B**, v. 54, p. 8627-8632, 1996.
- [52] BOOTH, M. et al. Determining the concentration of CuInS₂ quantum dots from the size-dependent molar extinction coefficient. **Chemistry of Materials**, Leeds, 2012.

- [53] RAPHAEL, E.; JARAB, D. H.; SCHIAVON, M. A. Optimizing photovoltaic performance in CuInS₂ and CdS quantum dot-sensitized solar cells by using an agar-based gel polymer electrolyte. **RSC Advances - Royal Society of Chemistry**, São João del-Rei, p. 6492-6500, 19 jan. 2017.
- [54] MEE-INC. Energy dispersive x-ray spectroscopy (EDS). **Materials Evaluation and Engineering**, 2014. Disponível em: <<http://www.mee-inc.com/hamm/energy-dispersive-x-ray-spectroscopyeds/>>. Acesso em: 12 nov. 2017.
- [55] GOLDSTEIN, J. **Energy-dispersive x-ray spectroscopy**. 2012. Disponível em: <<https://goo.gl/WZqSkB>>. Acesso em: 15 nov. 2017.
- [56] NREL. X-Ray and energy-loss spectroscopy. **National Renewable Energy Laboratory (NREL)**, 2017. Disponível em: <<https://www.nrel.gov/materials-science/xray-energy-loss.html>>. Acesso em: 27 nov. 2017.
- [57] BITTENCOURT, S. R. **Microscópio eletrônico de transmissão**. São Paulo: Laboratório de Neurofisiologia da Universidade Federal de São Paulo (UNIFESP), 2008. Disponível em: <<http://www.neurofisiologia.unifesp.br/eletronica.htm>>. Acesso em: 29 nov. 2017.
- [58] MATSUKUMA, A. Y. et al. Microscopia eletrônica: varredura e transmissão - MEV e MET. **Central Analítica - USP**, 2007. Disponível em: <http://ca.iq.usp.br/novo/paginas_view.php?idPagina=16>. Acesso em: 20 out. 2017.
- [59] OLIVEROS, M. E. M. **Produção e caracterização analítico/estrutural/propriedades de nanocompósitos Cu-MWCNT**. 2012. Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais), Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2012.
- [60] LINEHANA, K.; DOYLE, H. Solution reduction synthesis of amine terminated carbon quantum dots. **RSC Advances**, p. 12094-12097, 2014.
- [61] LENZ, G. **Métodos fotométricos**. Porto Alegre: UFRGS, 1997.
- [62] NEETHLING, P. **Determining non-linear optical properties using the Z-scan technique**. Stellenbosch: University of Stellenbosch, 2005.
- [63] LAKOWICZ, J. R. **Principles of fluorescence spectroscopy**. 3. ed. Baltimore: Springer, 2006.
- [64] PADILHA, J. L. A. **Estudo de fenômenos ópticos ultra-rápidos lineares e não-lineares em pontos quânticos semicondutores**. 2006. 184f. Tese (Doutorado em Física) - Instituto de Física Gleb Wataghin, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2006.
- [65] GUPTA, V. P. **Molecular and laser spectroscopy: advances and applications**. Amsterdam: Elsevier, 2017.

- [66] SILVA, A. C. A. **Pontos quânticos semicondutores sintetizados via soluções coloidais aquosas: estudo e aplicações nanobiotecnológicas**. 2014. 125f. Tese (Doutorado em Física) - Instituto de Física, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2014.
- [67] REINA, N. J. F. **Estrutura eletrônica em materiais bidimensionais: dicalcogenetos de metal de transição (TMDs) e bicamada de sílica (SiO₂)**. 2016. 66f. Dissertação (Mestrado em Física) - Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2016.
- [68] NEVES, A. Á. R. **Nanocristais coloidais de semicondutores II-VI e IV-VI**. 2002. 94f. Dissertação (Mestrado em Física) - Instituto de Física Gleb Wataghin, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2002.
- [69] ALMEIDA, M. P. S. **Síntese e caracterização de nanopartículas de maguemita recobertas com sílica funcionalizada com grupos amina**. 2008. 70f. Dissertação (Mestrado em Química) - Instituto de Química, Universidade Federal de Goiás, Goiânia, 2008.
- [70] SHABAEV, A.; MEHL, M. J.; EFROS, A. L. Energy band structure of CuInS₂ and optical spectra of CuInS₂ nanocrystals. **Physical Review B**, July 2015.