



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

Instituto de Física "Gleb Wataghin"

GABRIEL NAGAMINE

REVELANDO A ESTRUTURA ELETRÔNICA DE NANOMATERIAIS ATRAVÉS DE  
ESPECTROSCOPIA ÓPTICA AVANÇADA

Campinas-SP

2017

GABRIEL NAGAMINE

REVELANDO A ESTRUTURA ELETRÔNICA DE NANOMATERIAIS ATRAVÉS DE  
ESPECTROSCOPIA ÓPTICA AVANÇADA

*Dissertação apresentada ao Instituto de Física  
“Gleb Wataghin” da Universidade Estadual  
de Campinas como parte dos requisitos para a  
obtenção do título de Mestre em Física*

Orientador: Lázaro Aurélio Padilha Júnior

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À VERSÃO  
FINAL DA DISSERTAÇÃO DEFENDIDA PELO  
ALUNO GABRIEL NAGAMINE, E ORIENTADA  
PELO PROF. DR. LÁZARO AURÉLIO PADILHA  
JÚNIOR.

CAMPINAS

2017

**Agência(s) de fomento e nº(s) de processo(s):** CAPES, 1547612/2015; FAPESP, 13/16911-2

**ORCID:** <http://orcid.org/0000-0002-4830-7357>

Ficha catalográfica  
Universidade Estadual de Campinas  
Biblioteca do Instituto de Física Gleb Wataghin  
Lucimeire de Oliveira Silva da Rocha - CRB 8/9174

N131r Nagamine, Gabriel, 1992-  
Revelando a estrutura eletrônica de nanomateriais através de espectroscopia óptica avançada / Gabriel Nagamine. – Campinas, SP : [s.n.], 2017.

Orientador: Lázaro Aurélio Padilha Junior.  
Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Física Gleb Wataghin.

1. Pontos quânticos. 2. Dissulfeto de cobre e índio. 3. Efeito Auger. 4. Espectroscopia ultrarrápida. 5. Deslocamento Stokes. 6. Absorção de dois fótons. I. Padilha Junior, Lázaro Aurélio, 1980-. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Física Gleb Wataghin. III. Título.

#### Informações para Biblioteca Digital

**Título em outro idioma:** Revealing the electronic structure of nanomaterials using advanced optical spectroscopy

**Palavras-chave em inglês:**

Quantum dots

Copper indium sulfide

Auger effect

Ultrafast spectroscopy

Stokes shift

Two-photon absorption

**Área de concentração:** Física

**Titulação:** Mestre em Física

**Banca examinadora:**

Lázaro Aurélio Padilha Junior [Orientador]

Odilon Divino Damasceno Couto Júnior

Cid Bartolomeu de Araújo

**Data de defesa:** 29-06-2017

**Programa de Pós-Graduação:** Física

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE **GABRIEL NAGAMINE - RA 134606** APRESENTADA E APROVADA AO INSTITUTO DE FÍSICA “GLEB WATAGHIN”, DA UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS, EM 29 / 06 / 2017.

**COMISSÃO JULGADORA:**

- Prof. Dr. Lázaro Aurélio Padilha Júnior – Orientador – DEQ/IFGW/UNICAMP
- Prof. Dr. Odilon Divino Damasceno Couto Júnior –DFMC/IFGW/UNICAMP
- Prof. Dr. Cid Bartolomeu de Araújo – DF/UFPe

**OBS.:** Informo que as assinaturas dos respectivos professores membros da banca constam na ata de defesa já juntada no processo vida acadêmica do aluno.

CAMPINAS

2017

*A minha família, Alan, Anie, Zeca, Dali e Flamel.*

# AGRADECIMENTOS

---

Gostaria de agradecer primeiramente ao meu orientador, Lázaro, pelos diversos ensinamentos (alguns deles vindos de puxões de orelha), confiança, amizade e dedicação sem igual. Acho que dificilmente algum outro orientador foi tão prestativo.

A UbiQD, pelas excelentes amostras sem as quais esse trabalho não teria nem começado.

Ao Emre, por ajudar com as imagens de TEM, imprescindíveis para as análises realizadas nesse trabalho.

Ao pessoal do laboratório, Leo, Henrique, Gabi, Jaqueline, Raffael, Lucas, Nicholas, entre outros, pelas divertidas reuniões, bandecos e bares. Menção honrosa ao Henrique, que abdicou das férias e teve participação direta no trabalho fornecendo dados preciosos (quase teóricos) no experimento de absorção transiente.

Ao Leo e a Ingrid, pelas bolachas, bolos, conversas, e por compartilhar as angústias nas quânticas e eletros da vida.

A Rep Sem Saída, cujos motivos de agradecimento não devem entrar em um texto acadêmico.

Aos meus amigos Rômulo, Fonte, Gian, Rafael, Bruno, Rento, Adilson, José entre outros, que mesmo estando longe são como irmãos para mim.

E por último, mas com certeza o mais importante dos agradecimentos, a minha família, Alan, Anie, Zeca, Diomar, Odair, Tio Alê, Six, Flamel e Dali, pela compreensão e pelo amor incondicional.

## RESUMO

---

Pontos quânticos coloidais (QDs) ternários de  $\text{CuInS}_2$  (CIS) surgiram como uma alternativa não tóxica, altamente promissora, aos já bem estabelecidos QDs binários de  $\text{CdX}$  e  $\text{PbX}$  ( $X = \text{Se}, \text{S}$ ). Além de não possuírem metais pesados em sua composição, esses novos materiais apresentam diversas características desejáveis, o que os torna fortes candidatos a serem aplicados em novas tecnologias, tanto em biologia quanto na geração de novas fontes de energia renovável. Além disso, esses QDs apresentam diversas propriedades ópticas que os diferem radicalmente dos QDs binários já conhecidos e ainda são pouco compreendidas. Dentre elas, podemos citar um largo espectro de fotoluminescência (PL), com decaimentos longos e multi-exponenciais e um espectro de absorção pouco definido, com uma longa cauda que vai para o infravermelho. Adicionalmente, esses nanomateriais apresentam um grande *Stokes shift*, de até 500 meV, cuja origem ainda é desconhecida e amplamente debatida na literatura. Com o intuito de desvendar os mecanismos por trás dessas propriedades distintas, nesse trabalho, realizamos uma série de estudos da sua dinâmica ultrarrápida e de espectroscopia não-linear para revelar a estrutura eletrônica desses QDs. Das medidas de dinâmica ultrarrápida, mostramos uma maneira alternativa de medir-se o tamanho dessas nanopartículas, por meio da sua seção de choque de absorção em 3,1 eV, que seria independente da variabilidade morfológica apresentada por elas. Adicionalmente, fazendo um estudo da dependência das interações multi-éxciton desses QDs com o tamanho, reportamos que esses nanomateriais apresentam interações Coulombianas reduzidas em relação aos QDs binários já conhecidos. Das medidas de espectroscopia não-linear, mostramos a primeira comprovação experimental de que a transição óptica entre os níveis fundamentais da banda de valência e condução é proibida por paridade em partículas esféricas. Além disso, comparando o espectro de absorção de 2 fótons das amostras estudadas com imagens de microscopia eletrônica de transmissão (TEM), mostramos que quebras na simetria das funções de onda dos portadores nesses QDs alteram as suas regras de seleção para transições ópticas. Adicionalmente, verificamos que, controlando a composição e tamanho desses QDs, é possível obter seções de choque de 2PA de até 13.500 GM dentro da janela de transparência óptica do tecido do corpo humano.

# ABSTRACT

---

Ternary CuInS<sub>2</sub> (CIS) Colloidal Quantum Dots (QDs) have emerged as a non-toxic promising alternative to the CdX and PbX ( $X = Se, S$ ) binary QDs. Besides not having heavy metals on their composition, these new materials show several desirable features, which makes them strong candidates to be applied in new technologies, from biology to the new generation of renewable energy sources. Furthermore, these QDs present various optical properties that radically differs from the already well studied binary QDs and yet are not well understood. Among them, we can cite a large photoluminescence (PL) spectra, with long and multi-exponential decays and a poorly defined absorption spectra, with a long infrared tail. Additionally, these nanomaterials present large Stokes shift, up to 500 meV, whose origin is still not well understood and largely debated on the literature. To reveal the mechanism behind these distinguished properties, here, we perform a series of ultrafast spectroscopy and non-linear spectroscopy studies to reveal the electronic band structure of these QDs. From the ultrafast dynamics measurements, we show an alternative way to measure the size of these nanoparticles, through their absorption cross section in 3,1 eV, which would be independent from the morphologic variability presented by them. Additionally, by performing studies of the size dependent multi-exciton interactions, we report that these kind of nanomaterials present reduced Coulombic interactions in relation to de already known binary QDs. From the non-linear spectroscopy measurements, we show the first experimental confirmation that the optical transition between the electron and hole ground state are parity forbidden in the spherical particles. In addition, comparing the two-photon absorption (2PA) spectra of the studied samples with their transmission electron microscopy images, we show that symmetry breaking of the electronic wave functions in these QDs change their optical transition selection rules. Additionally, we verify that, by controlling the size and composition of these QDs, it is possible to obtain 2PA cross section as high as 13,500 GM inside the transparency window of the human tissue.

# LISTA DE FIGURAS

---

## FIGURAS DO CAPÍTULO 1

FIGURA 1. 1: NÚMERO DE ARTIGOS PUBLICADOS COM O TERMO “QUANTUM DOTS” NO TÍTULO EM FUNÇÃO DO SEU ANO DE PUBLICAÇÃO.....	15
FIGURA 1. 2: ILUSTRAÇÃO DE ALTERAÇÃO CAUSADAS PELO CONFINAMENTO QUÂNTICO EM QDs. ....	16

## FIGURAS DO CAPÍTULO 2

FIGURA 2. 1: ILUSTRAÇÃO DO MODELO DA MASSA EFETIVA NA APROXIMAÇÃO DE BANDAS PARABÓLICAS EM UM SEMICONDUTOR EM BULK E EM UM NANOCRISTAL.....	24
FIGURA 2. 2: FIGURA ILUSTRATIVA DE UM PROCESSO DE 2PA DEGENERADO EM QDs, DENTRO DO MODELO PROPOSTO NESTA SEÇÃO.).	275
FIGURA 2. 3: ILUSTRAÇÃO DAS TRANSIÇÕES PERMITIDAS POR 1PA E POR 2PA ENTRE OS DOIS ESTADOS DE MENOR ENERGIA NO TOPO DA BANDA DE VALÊNCIA E NO FUNDO DA BANDA DE CONDUÇÃO PARA O MODELO SIMPLIFICADO PROPOSTO NESTA SEÇÃO. ....	26
FIGURA 2. 4: ESTRUTURA CRISTALINA DE QDs CIS APRESENTADO EM SUA FORMA CP, ZB E WURTZITE. ....	31
FIGURA 2. 5: ALGUMAS PROPRIEDADES ÓPTICAS DE QDs CIS. ....	32
FIGURA 2. 6: ILUSTRAÇÃO DA TEORIA DAP. NA SETA PONTILHADA AZUL, TEMOS A ENERGIA ABSORVIDA PARA EXCITAR O PAR ELÉTRON-BURACO. ....	34
FIGURA 2. 7: ILUSTRAÇÃO DA TEORIA DE RECOMBINAÇÃO DE PORTADORES ENTRE UM ESTADO “LIVRE” DO QD, PARA UM ESTADO BEM LOCALIZADO.....	36
FIGURA 2. 8: ESTRUTURA ELETRÔNICA NO TOPO BANDA DE VALÊNCIA DE CIS EM SUA FORMA E BULK CALCULADA A PARTIR DE PRIMEIROS PRINCÍPIOS. ....	37
FIGURA 2. 9: ILUSTRAÇÃO DO MODELO PROPOSTO NA REFERÊNCIA [23] PARA EXPLICAR A ORIGEM DO GRANDE STOKES SHIFT OBSERVADO EM QDs CIS. ....	38
FIGURA 2. 10: ILUSTRAÇÃO DA DIFERENÇA NAS REGRAS DE SELEÇÃO POR 1PA E 2PA DE QDs JÁ CONHECIDOS COM ESTRUTURA CRISTALINA DE SIMETRIA CÚBICA, E QDs CIS. ....	39
FIGURA 2. 11: EXEMPLO DO PROCESSO DE RECOMBINAÇÃO AUGER. ....	40
FIGURA 2. 12: XEMPLO DE UM BI-ÉXCITON E DE TRIONS NEGATIVO E POSITVO. ....	42

## FIGURAS DO CAPÍTULO 3

FIGURA 3. 1: ESQUEMA ILUSTRATIVO DO SETUP EXPERIMENTAL PARA O EXPERIMENTO DE TCSPC.....	44
FIGURA 3. 2: EXEMPLO DA MEDIDA DE TCSPC FEITA PARA DIVERSOS COMPRIMENTOS DE ONDA, VARRENDO TODO ESPECTRO DE FOTOLUMINESCÊNCIA DE UMA DAS AMOSTRAS DE CUINS <sub>2</sub> ESTUDADAS.....	44

FIGURA 3. 3: EXPERIMENTO DE TRANSIENTE DE ABSORÇÃO.....	46
FIGURA 3. 4: EXEMPLOS DE DADOS OBTIDOS NO EXPERIMENTO DE FLUORESCÊNCIA POR 2PA..	51
FIGURA 3. 5: ILUSTRAÇÃO DO SETUP UTILIZADO PARA O EXPERIMENTO DE F2PA. ....	52
FIGURA 3. 6: ILUSTRAÇÃO DO EFEITO DE FILTRO INTERNO NO ESPECTRO DE FOTOLUMINESCÊNCIA DA RODAMINA-B. ....	53
FIGURA 3. 7: EXEMPLO DE IMAGEM DE UMA AMOSTRA DE PONTOS QUÂNTICOS DE $\text{CuInS}_2$ OBTIDA ATRAVÉS DE TEM E ESQUEMA ILUSTRATIVO DO EXPERIMENTO DE TEM. ....	54
FIGURA 3. 8: IMAGENS DE TEM E ESPECTROS DE ABSORÇÃO LINEAR E FOTOLUMINESCÊNCIA DAS AMOSTRAS ESTUDADAS.....	60
FIGURA 3. 9: ILUSTRAÇÃO DO MÉTODO UTILIZADO PARA DETERMINAR A POSIÇÃO DA PRIMEIRA TRANSIÇÃO POR ABSORÇÃO LINEAR..	61

## FIGURAS DO CAPÍTULO 4

FIGURA 4. 1: IMAGENS DE TEM DE ALGUNS DOS QDs CIS COM CASCA DE ZNS ESTUDADOS.....	65
FIGURA 4. 2: EXEMPLOS DE ESPECTRO DE EMISSÃO E ABSORÇÃO DE ALGUMAS DAS AMOSTRAS CIS ESTUDADAS.....	66
FIGURA 4. 3: EXEMPLO DE DADOS OBTIDOS COM O EXPERIMENTO DE TRANSIENTE DE ABSORÇÃO.....	69
FIGURA 4. 4: EXEMPLO DE DADOS OBTIDOS COM O EXPERIMENTO DE TCSPC..	70
FIGURA 4. 5: CÁLCULO DA SEÇÃO DE CHOQUE ATRAVÉS DO MÉTODO DA PL INTEGRADA.....	71
FIGURA 4. 6: SEÇÃO DE CHOQUE DAS AMOSTRAS EM FUNÇÃO DA POSIÇÃO DOS SEUS PICOS DE FOTOLUMINESCÊNCIA E DE ABSORÇÃO. .....	72
FIGURA 4. 7: SEÇÃO DE CHOQUE EM 3,1 eV MEDIDA, EM FUNÇÃO DO TAMANHO D OBTIDO ATRAVÉS DA REFERÊNCIA.....	73
FIGURA 4. 8: EXEMPLOS DE DADOS DO EXPERIMENTO DE TRANSIENTE DE ABSORÇÃO PARA 3 AMOSTRAS DE QDs CIS DIFERENTES..	74
FIGURA 4. 9: TEMPO DE VIDA DA COMPONENTE RÁPIDA DAS AMOSTRAS ESTUDADAS EM FUNÇÃO DAS SUAS SEÇÕES DE CHOQUE, EM 3,1 eV.....	76
FIGURA 4. 10: COMPARAÇÃO DO TEMPO DE VIDA DE COMPONENTE RÁPIDA MEDIDA EM QDs CIS COM DADOS RETIRADOS DA LITERATURA PARA OUTROS NANOMATERIAIS.....	78

## FIGURAS DO CAPÍTULO 5

FIGURA 5. 1: ILUSTRAÇÃO DAS PRINCIPAIS TEORIAS EXISTENTES PARA EXPLICAR A ORIGEM DA PL EM QDs CIS..	79
FIGURA 5. 2: ESPECTRO DA SEÇÃO DE CHOQUE DE 2PA OBTIDO ATRAVÉS DO EXPERIMENTO DE F2PA..	81
FIGURA 5. 3: DIFERENÇA NAS REGRAS DE SELEÇÃO PARA TRANSIÇÕES POR 1PA E 2PA EM QDs DE CdSe E CIS.....	82
FIGURA 5. 4: COMPARAÇÃO ENTRE REGRAS DE SELEÇÃO DE QDs CIS COM PARTÍCULAS ESFÉRICAS E COM PARTÍCULAS PIRAMIDAIAS ..	83
FIGURA 5. 5: COMPARAÇÃO ENTRE A MAGNITUDE DAS TRANSIÇÕES PERMITIDAS POR 2PA ENTRE AMOSTRAS ESFÉRICAS E PIRAMIDAIAS .....	85
FIGURA 5. 6: COMPARAÇÃO ENTRE AS MAGNITUDES DA PRIMEIRA TRANSIÇÃO PERMITIDA POR 2PA E A SEGUNDA TRANSIÇÃO PERMITIDA POR 2PA. ....	86
FIGURA 5. 7: COMPARAÇÃO ENTRE OS DADOS OBTIDOS EXPERIMENTALMENTE NESTA DISSERTAÇÃO E OS CALCULADOS TEORICAMENTE NA REFERÊNCIA . ....	87
FIGURA 5. 8: COMPARAÇÃO STOKES SHIFT ENTRE TEORIA E MEDIDAS.....	88

FIGURA 5. 9: MÁXIMO DA MAGNITUDE DE 2PA EM FUNÇÃO DO PICO DE ABSORÇÃO LINEAR DAS AMOSTRAS (A) E DO PICO DO ESPECTRO DE PL (B). .....	89
FIGURA 5. 10: MÁXIMO DO ESPECTRO DE 2PA EM FUNÇÃO DO TAMANHO DA NANOPARTÍCULA.....	90
FIGURA 5. 11: ESPECTROS DE PL (LINHA CONTÍNUA AZUL) E DE 2PA (ESFERAS PRETAS) DE UMA DAS AMOSTRAS ESTUDADAS.....	91

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

---

- ❖ QD- *Colloidal Quantum Dots*: Pontos Quânticos Coloidais
- ❖ CIS –  $\text{CuInS}_2$
- ❖ PL- *Photoluminescence*: Fotoluminescência
- ❖ CSL- Concentradores solares luminescentes
- ❖ CP- Calcopirita
- ❖ ZB- Zinblende
- ❖ DAP- *Donnor-acceptor Pair Recombination*: Recombinação de pares do tipo doador-aceitador
- ❖ 1PA– *One-Photon Absorption*: Absorção de 1 fóton (ou absorção linear)
- ❖ 2PA– *Two-Photon Absorption*: Absorção de 2 fótons
- ❖ F2PA– *Fluorescence by Two-Photon Absorption*: Fluorescência por absorção de 2 fótons
- ❖ OPA– *Optical Parametric Amplifier*: Amplificador óptico paramétrico
- ❖ TCSPC- *Time Correlated Single Photon Counting*: Contagem de Fótons Únicos com Correlação Temporal
- ❖ TEM- *Transmission Electron Microscopy*: Microscopia eletrônica de transmissão

# SUMÁRIO

---

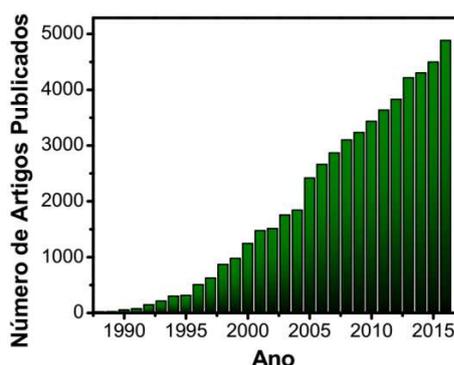
AGRADECIMENTOS .....	5
RESUMO.....	6
ABSTRACT .....	7
LISTA DE FIGURAS .....	8
Figuras do capítulo 1 .....	8
Figuras do capítulo 2 .....	8
Figuras do capítulo 3 .....	8
Figuras do capítulo 4 .....	9
Figuras do capítulo 5 .....	9
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS .....	11
1    INTRODUÇÃO .....	15
2    FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	20
2.1    Confinamento Quântico em Semicondutores Nanométricos .....	20
2.2    Regras de Seleção de Transições Ópticas em Pontos Quânticos.....	24
2.2.1    Regras de seleção para a absorção de 1 fóton (1PA).....	25
2.2.2    Regras de seleção para a absorção de 2 fótons (2PA).....	26
2.3    O Material .....	30
2.4    A Origem do <i>Stokes Shift</i> em QDs CIS: Principais Teorias .....	33
2.4.1    Teoria Doador-Aceitador (DAP).....	33
2.4.2    Teoria “ <i>Free-to-Bound Recombination</i> ” .....	34
2.4.3    Modelo da inversão na paridade.....	36
2.5    Efeito Auger.....	40
3    MÉTODOS EXPERIMENTAIS E AMOSTRAS .....	43

3.1	Contagem de Fótons Isolados com Correlação Temporal .....	43
3.2	Absorção Transiente .....	45
3.3	Fluorescência por Absorção de 2 Fótons .....	47
3.4	Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM) .....	53
3.5	Amostras Estudadas .....	56
3.5.1	Estrutura .....	56
3.5.2	Síntese.....	57
3.5.3	Caracterização Inicial .....	58
4	ESTUDO DA DINÂMICA ULTRARRÁPIDA EM QDS CIS .....	63
4.1	Introdução .....	63
4.2	Medida da Seção de Choque de Absorção em 3,1 eV .....	67
4.3	Interações Multi-Exciton em QDs CIS .....	73
4.4	Dependência com o Tamanho e Formato .....	75
5	ESPECTROSCOPIA ÓPTICA NÃO-LINEAR EM QDS CIS.....	79
5.1	Introdução .....	79
5.2	Estudo das Regras de Seleção em QDs CIS .....	80
5.3	Dependência com o Formato .....	82
5.4	Comparação com a Teoria .....	86
5.4	Dependência com o Tamanho.....	88
5.5	Aplicações em Biologia .....	90
6	CONCLUSÕES .....	93
	REFERÊNCIAS .....	95
	APÊNDICE .....	102

# 1 INTRODUÇÃO

---

Não existe um consenso entre pesquisadores acerca da data exata do surgimento da nanotecnologia no mundo moderno. Apesar disso, uma coisa é certa: essa nova área revolucionou a ciência da atualidade e será uma das bases para as tecnologias do futuro. Para muitos, a nanotecnologia é considerada como a ciência das possibilidades ilimitadas. Por meio dela, foram criadas inúmeras novas partículas e estruturas que permitiram o surgimento de materiais com propriedades excepcionais. Nesse contexto, na década de 80, Alexander Efros [1] e Louis E. Brus [2, 3] publicaram trabalhos que buscavam responder a seguinte questão fundamental: O que deve acontecer com os portadores em um semicondutor, quando este atinge dimensões nanométricas? Dessa maneira, surgiu o conceito que daria origem ao que conhecemos hoje por Pontos Quânticos Coloidais\* (*Colloidal Quantum Dots*<sup>†</sup>: QDs). Apesar deles terem sido teorizados pela primeira vez no início dos anos 80, somente quase uma década depois, foi reportada a sua primeira síntese bem sucedida, por Christopher B. Murray [4]. A partir daí, devido as suas características únicas e propriedades notáveis, o interesse nessas nanopartículas cresceu rapidamente nas últimas duas décadas. Para ilustrar esse fato, na **Figura 1.1**, mostramos o número de artigos publicados por ano, com o termo “*Quantum Dot*” no seu título, segundo a base de dados *Web of Science*. Em 2016, mais de 4500 artigos foram publicados com esse termo no título, o que dá uma média superior a 17 artigos por dia.



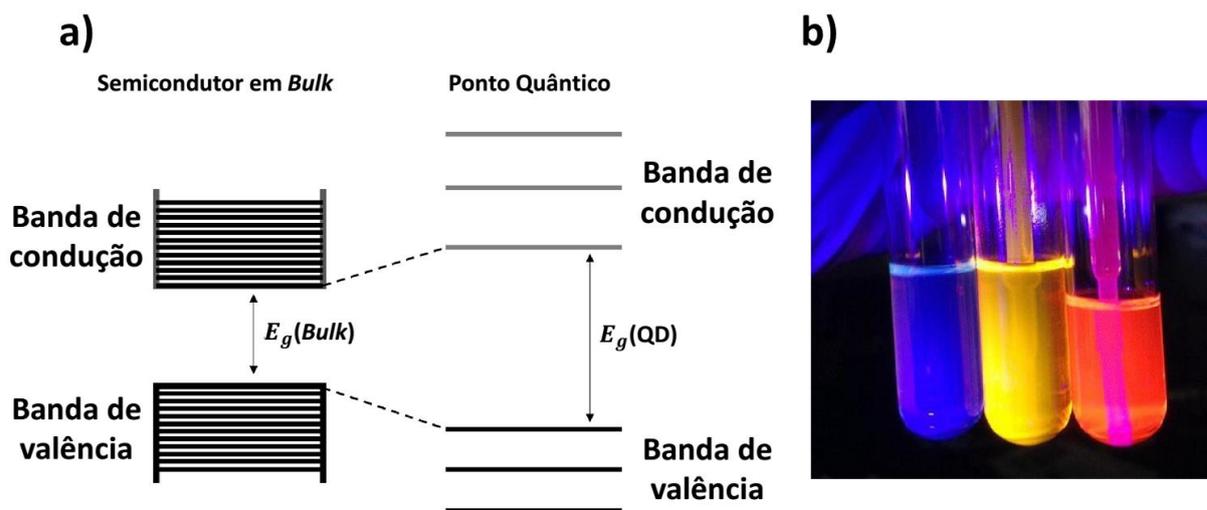
**Figura 1.1:** Número de artigos publicados com o termo “*Quantum Dots*” no título em função do seu ano de publicação. A fonte é a base de dados *Web of Science* [5].

---

\* Nessa dissertação, o termo QDs sempre será utilizado para se referir a pontos quânticos coloidais, que são os principais objetos de estudo desse trabalho.

<sup>†</sup> Algumas siglas utilizadas nessa dissertação correspondem à terminologia técnica em inglês, da forma como é empregada na literatura especializada.

Pontos quânticos são semicondutores que possuem dimensões nanométricas. Nessa escala de tamanho, as nanopartículas possuem dimensões comparáveis ao raio de Bohr, que indica o raio da órbita dos pares elétron-buracos presentes em seu interior. Assim, os portadores começam a “sentir” o confinamento gerado pelos limites físicos desse nanomaterial, e dessa maneira, respondem ajustando o seu espectro energético. Como consequência, ao contrário do que acontece em *bulk*, QDs possuem um espectro discreto, semelhante ao de átomos e moléculas. Na **Figura 1. 2(a)**, temos uma ilustração da diferença entre a estrutura de bandas de um semicondutor em *bulk* e um QD. Além disso, esses nanomateriais apresentam um *band gap* que pode ser ajustado pelo tamanho da nanopartícula, o que o torna bastante atrativo para diversas aplicações. Na **Figura 1. 2(b)**, temos um exemplo de como o efeito de confinamento quântico gerado pelo tamanho pode alterar as propriedades ópticas dessas nanopartículas. Apesar dos três tubos de ensaio apresentarem partículas de mesma composição, a diferença no tamanho delas faz com que elas emitam luz em diferentes comprimentos de onda.



**Figura 1. 2:** Em (a), temos uma ilustração qualitativa da diferença da estrutura de bandas de um semicondutor em sua forma em *bulk*, comparada com a estrutura de bandas da sua forma em QD. Podemos ver que, na primeira situação, o semicondutor apresenta bandas com um espectro quasi-contínuo de energia, enquanto na segunda, esse espectro se torna discreto. Em (b), temos uma ilustração de como o tamanho de QDs pode alterar as suas propriedades ópticas. Os três tubos de ensaio apresentados possuem soluções com QDs de mesma composição em seu interior, porém de tamanhos diferentes, foto-excitadas com luz ultravioleta. Apesar de possuírem a mesma composição, QDs presentes em cada tubo emitem luz em diferentes comprimentos de onda, por causa da diferença no confinamento quântico gerado em cada partícula. A imagem foi fornecida pela empresa UbiQD, LCC.

Além de possuírem um *band gap* ajustável pelo tamanho, os QDs possuem diversas outras características desejáveis. Entre elas, podemos citar o fato de poderem possuir altos índices de eficiência quântica de emissão (>80%) e de serem facilmente sintetizáveis via métodos de solução. Além disso, dependendo do material, possuem precursores pouco custosos

e abundantes, o que viabilizaria sua aplicação comercial em novas tecnologias. Dessa maneira, extensos estudos vêm sendo feitos nos últimos anos, com o objetivo de entender os mecanismos físicos que regem os comportamentos desses materiais e de manipular suas propriedades de maneira a otimizá-los para utilização em aplicações. Dessas aplicações, podemos citar a utilização de QDs como camada absorvedora na nova geração de células fotovoltaicas [6-9], como camada emissora de luz em LEDs [10-12], como marcador em imagens biológicas [13-16], como meio ativo em lasers [17, 18], em detectores [19], entre outros.

Tradicionalmente, QDs são compostos por elementos pertencentes aos grupos III-V, II-VI e IV-VI da tabela periódica, como GaAs, CdSe e PbS. Esses QDs, por possuírem 2 elementos em sua composição, são chamados de binários. Porém, quando falamos de nanomateriais coloidais, a maior parte dos QDs binários já consolidados na atualidade possuem materiais pesados em sua composição, como CdX ou PbX (X = S ou Se), o que inviabiliza sua utilização comercial em novas tecnologias. Nesse contexto, como alternativa, surgiram os QDs chamados de ternários e quaternários. Em particular, dessas categorias, podemos destacar QDs de CuInS<sub>2</sub> (CIS), CuInSe<sub>2</sub> e CuInSeS, pertencentes ao grupo I-II-VI<sub>2</sub> da tabela periódica. Esses QDs, além de não possuírem metais pesados em sua composição, apresentam diversas outras propriedades excepcionais para aplicações. Eles possuem um *band gap*\* ajustável por tamanho em uma faixa entre 500 a 1200 nm, que é a ideal para diversas aplicações. Nessa região, por exemplo, é possível ajustar o seu *band gap* no comprimento de onda ótimo para absorção de luz solar ou sua PL dentro das janelas de transparência do corpo humano. Além disso, eles possuem uma síntese já bem consolidada e reprodutível, inclusive já tendo sido desenvolvido métodos que podem ser aplicados em produções de larga escala [20, 21].

Além das características já mencionadas, QDs CIS possuem diversas propriedades ópticas que os diferem radicalmente das apresentadas pelos QDs binários e que ainda não são compreendidas. Esses nanomateriais apresentam um largo espectro de PL (FWHM > 300 meV) e um espectro de absorção com um pico excitônico pouco definido e uma longa cauda. Além disso, eles apresentam um surpreendente longo tempo de vida da PL, bem maior do que observado para QDs binários, além de apresentarem decaimentos multi-exponenciais. Adicionalmente, podemos destacar um incomumente grande *Stokes shift* apresentado por esse nanomateriais. Enquanto o *Stokes shift* em QDs binários geralmente atingem valores da ordem de 50 meV, em QDs CIS, esses valores podem chegar a mais de 500 meV. Essa propriedade é

---

\* Nessa dissertação, assim como é feito na literatura especializada da área, utilizaremos como definição de *band gap* o primeiro pico no espectro de absorção dos QDs estudados.

particularmente interessante quando pensamos em aplicações, uma vez que o grande *Stokes shift* presente em QDs CIS diminui drasticamente perdas energéticas relacionada a processos de reabsorção. Essa é uma característica indispensável, por exemplo, em Concentradores Solares Luminescentes (CSL) [22], que é uma tecnologia promissora para a futura geração de fontes de energia renovável.

Devido a essas propriedades ópticas distintas, grandes esforços têm sido empregados nos últimos anos com o objetivo de entender os mecanismos físicos que as originam. Essas motivações não decorrem apenas do grande interesse em compreender a física fundamental por trás dessas propriedades, mas também, possuem um viés prático. Somente entendendo completamente os processos que regem o comportamento desses novos nanomateriais, será possível controlar as suas propriedades de maneira que elas supram as demandas requeridas pelas futuras tecnologias.

Nesse contexto, essa dissertação tem como objetivo principal estudar a estrutura de bandas energéticas de QDs CIS, por meio de técnicas de espectroscopia avançada. Os trabalhos que serão mostrados aqui foram realizados através de uma colaboração com a empresa norte americana UbiQD LCC (que forneceu as amostras estudadas), com o objetivo de desvendar os processos óticos que regem o comportamento desses nanomateriais. Para isso, nossas análises serão divididas em duas partes bastante distintas, porém, complementares: estudos da dinâmica ultrarrápida e de espectroscopia óptica não-linear, nesses QDs.

Dessa forma, primeiramente, no capítulo 2, será fornecida toda a teoria necessária para o entendimento dos resultados que serão apresentados nesse trabalho. Será mostrado como o confinamento quântico influencia o comportamento de portadores nesses nanomateriais, gerando tanto efeitos de interação multi-éxciton como novas regras de seleção para transições ópticas, que não existiam anteriormente no material em *bulk*. Depois, no capítulo 3, descreveremos as principais técnicas experimentais utilizadas nesse trabalho e algumas das características das amostras estudadas. Os capítulos 4 e 5 serão reservados para as discussões dos resultados obtidos. No capítulo 4, descreveremos um estudo completo da dinâmica ultrarrápida dessas amostras, em particular, as suas interações multi-excitônicas e sua dependência com o tamanho e formato das amostras analisadas. Já, no capítulo 5, através de estudos de espectroscopia óptica não-linear, revelaremos algumas características da estrutura de bandas eletrônicas ainda não conhecidas nesses QDs. Em particular, analisaremos suas regras de seleção óptica para absorção de 1 e 2 fótons, para testar a teoria proposta em [23],

sobre a origem do *Stokes shift* nesses materiais. No capítulo 6, concluiremos este trabalho com uma revisão dos principais resultados e perspectivas futuras.

## 2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

---

### 2.1 CONFINAMENTO QUÂNTICO EM SEMICONDUTORES NANOMÉTRICOS

Como foi mencionado anteriormente, QDs são partículas semicondutoras que possuem dimensões nanométricas. Nessa escala de tamanho, quando as dimensões do QD são comparáveis com a escala de comprimento natural de interação dos pares elétron-buraco contidos na sua estrutura, efeitos quânticos de confinamento começam a ter grande influência no comportamento desses portadores. Dessa maneira, nessa seção e na próxima, serão demonstradas algumas características que o confinamento quântico acarreta nesses nanomateriais. Nessa seção, em particular, será mostrado como o confinamento quântico acarreta na discretização dos níveis energéticos do material, bem como a dependência desses níveis com o tamanho da partícula. Para isso, utilizaremos um modelo simplificado, onde consideramos o QD como uma caixa esférica, com paredes de potencial infinito. Além disso, as influências do potencial periódico da rede cristalina do semiconductor serão resolvidas utilizando-se o modelo da massa efetiva, na aproximação de bandas parabólicas, que é uma boa aproximação nas regiões perto dos níveis de topo/fundo das bandas de valência e condução.

Pelo teorema de Bloch, podemos descrever o comportamento de um elétron em uma rede cristalina em semicondutores com dimensões macroscópicas, aqui chamado de semiconductor *bulk*, através da equação:

$$\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})\exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \quad (2.1)$$

onde  $\mathbf{k}$  é o vetor de onda,  $u(\mathbf{r})_{b,k}$  é a função de Bloch do potencial periódico da rede cristalina e  $\exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})$  é a função de onda do elétron livre. Por simplicidade, descreveremos aqui apenas as equações referentes ao comportamento de elétrons, sendo as correspondentes para buracos bastante análogas. Para isso, utilizaremos aqui a *aproximação de massa efetiva*, para descrever o comportamento desses portadores na rede cristalina de um semiconductor. Nesse modelo,

consideraremos que as bandas de valência e condução são isotrópicas, e podem ser aproximadas por uma parábola na região perto do seu ponto de mínimo (ou máximo no caso da banda de valência). Ou seja, as massas efetivas associadas a cada uma das bandas são consideradas constantes. Dessa maneira, as autoenergias das funções de onda expressas pela equação (2. 1), para a banda de condução no *bulk*, serão dadas por [24]:

$$E_k = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_{eff}} + E_g \quad (2. 2)$$

onde  $m_{eff}$  é a massa efetiva do elétron e  $E_g$  é a energia do *band gap* do semiconductor em *bulk* (utilizamos como referência o zero de energia no topo da banda de valência). Portanto, nessa aproximação, o comportamento de elétrons em uma rede cristalina pode ser considerado como o de partículas livres, porém com uma massa efetiva na qual estão inclusas as influências dos potenciais da rede. Esse modelo, apesar de simples, é bastante poderoso e vastamente utilizado em estudos de semicondutores em *bulk*. Porém, estamos interessados aqui em modelar o comportamento de portadores confinados em nanomateriais de escalas nanométricas. Nesse regime, onde o nanomaterial possui dimensões próximas à escala natural de comprimento do raio de ação dos portadores, o raio de Bohr, eles não sofrem influências apenas do potencial periódico da rede cristalina, mas também do confinamento quântico gerado pela limitação física de tamanho das nanopartículas. Dessa maneira, o modelo apresentado aqui necessita de ajustes que também levem em conta esses efeitos. Para isso, utilizaremos o *modelo da função envoltória* [25], no qual, por simplicidade, consideraremos que portadores estão confinados em uma caixa esférica de raio  $a$ , de potencial nulo no seu interior e infinito no exterior. Assim, temos que a função de onda do elétron dentro da esfera poderá ser escrita como:

$$\Psi_k(\mathbf{r}) = \sum_k C_k u_k(\mathbf{r}) \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}). \quad (2. 3)$$

Se considerarmos que  $u_k(\mathbf{r})$  varia lentamente com  $\mathbf{k}$ , temos:

$$\Psi_k(\mathbf{r}) = u(\mathbf{r}) \sum_k C_k \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) = u(\mathbf{r}) f_k(\mathbf{r}) \quad (2. 4)$$

onde  $f_k(\mathbf{r}) = \sum_k C_k \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})$  é a chamada função envoltória. Ou seja, nesse modelo, separamos a influência gerada pelo potencial periódico, que é dado pelas funções de Bloch  $u(\mathbf{r})$ , e a influência gerada pelo confinamento físico dos portadores na nanoestrutura, dado pela função envoltória  $f_k(\mathbf{r})$ . Assim, para entender como o confinamento quântico influencia o comportamento dos elétrons nesses nanocristais, basta resolver a equação de Schrodinger para  $f_k(\mathbf{r})$ . Nesse caso, a equação de Schrodinger em coordenadas esféricas será dada por:

$$\left[ \frac{-\hbar^2}{2m_{eff}r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{\hbar^2 \mathbf{L}^2}{2m_{eff}r^2} V(r) \right] f_k(\mathbf{r}) = E_k f_k(\mathbf{r}) \quad (2.5)$$

onde  $\mathbf{L}$  é o operador momento angular orbital,  $E_k$  são as autoenergias e  $V(r) = 0$  para  $0 \leq r \leq a$  e  $V(r) = \infty$  para  $a < r$ . Podemos notar que, nessa equação, já estamos também incluindo as influências do potencial periódico da rede cristalina, inserindo a massa efetiva  $m_{eff}$  do elétron no lugar da massa da partícula livre. Separando as dependências radiais e angulares da função envoltória, de maneira que  $f_k(\mathbf{r}) = R_E(r) Y_l^m(\Omega)$ . Assim, a equação radial, no intervalo  $0 \leq r \leq a$ , fica:

$$\left[ \frac{-\hbar^2}{2m_{eff}r^2} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{d}{dr} \right) + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2m_{eff}r^2} \right] R_E(r) = E R_E(r) \quad (2.6)$$

onde  $l$  é tal que  $\mathbf{L}^2 |f_{nlm}\rangle = \hbar^2 l(l+1) |f_{nlm}\rangle$ . Se fizermos  $\hbar k = \sqrt{2m_{eff}E}$  e introduzirmos a grandeza adimensional  $\rho = kr$ , a equação (2.6) fica:

$$\frac{d^2 R}{d\rho^2} + \frac{2}{\rho} \frac{dR}{d\rho} + \left[ 1 - \frac{l(l+1)}{\rho^2} \right] R = 0 \quad (2.7)$$

que é a equação de Bessel, cujas soluções são dadas por [26]:

$$R_l(r) = Aj_l(kr) + BN_l(kr) \quad (2.8)$$

onde:

$$j_l(kr) = (-kr)^l \left[ \frac{1}{kr} \frac{d}{d(kr)} \right]^l \left( \frac{\sin kr}{kr} \right) \quad (2.9)$$

$$N_l(kr) = -(-kr)^l \left[ \frac{1}{kr} \frac{d}{d(kr)} \right]^l \left( \frac{\cos kr}{kr} \right) \quad (2.10)$$

onde as funções  $j_l$  são as chamadas funções de Bessel de primeira espécie e  $N_l$  são as chamadas funções de Neumann. Porém, como as funções de Neumann não são quadrado-integráveis em  $\rho = 0$ ,  $B$  deve ser nulo. Além disso, pela condição de contorno  $R_l(a) = 0$ , temos que  $j_l(ka) = 0$ . Assim, temos:

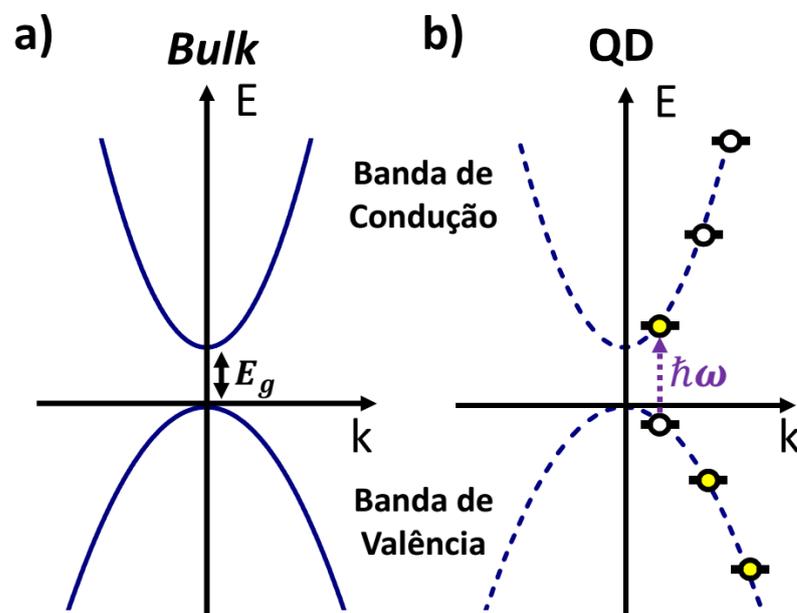
$$\alpha_{n,l} = k_{n,l}a \quad (2.11)$$

onde  $n = 1, 2, 3 \dots$  e  $\alpha_{n,l}$  se refere ao  $n$ -ésimo zero da função  $j_l$ . Daí temos a condição para quantização dos autoestados dados pelas funções envoltórias. Portanto, as autoenergias da banda de condução, nesse problema, serão dadas por (utilizando como referência o zero da energia no topo da banda de valência):

$$E_{n,l} = E_g + \frac{\hbar^2 k_{n,l}^2}{2m_{eff}} = E_g + \frac{\hbar^2 \alpha_{n,l}^2}{2m_{eff} a^2}. \quad (2.12)$$

Ou seja, podemos notar por esse modelo que, diferentemente do que acontece no material em *bulk* (cujo espectro contínuo é ilustrado na **Figura 2. 1(a)**), os níveis energéticos serão quantizados pelo termo  $\alpha_{n,l}$ , como ilustrado na **Figura 2. 1 (b)**. Além disso, temos também que  $E_{n,l}$  será dependente do quadrado do raio da partícula. Ou seja, quanto menor o tamanho do QD, maior será a energia do seu *band gap*. Se testarmos o limite em que  $a \rightarrow \infty$ , temos que  $E_{n,l} \rightarrow E_g$ , o que é coerente, uma vez que  $E_g$  corresponde ao *band gap* do material em *bulk*.

Seguindo o modelo acima, para a banda de valência, as autoenergias serão dadas por uma equação similar, na qual a massa efetiva usada será a do buraco. Apesar do modelo demonstrado aqui ser simples, ele demonstra, de maneira bastante razoável, as propriedades ópticas vistas em QD. Além disso, ele é suficiente para as análises qualitativas que serão feitas no decorrer da dissertação. Análises teóricas mais completas, considerando níveis de buracos leves e pesados, misturas de bandas, não-parabolicidade, anisotropia, entre outros, são possíveis. Todavia, esses modelos mais complexos fogem do escopo da dissertação.



**Figura 2. 1:** Ilustração do modelo da massa efetiva na aproximação de bandas parabólicas em um semicondutor em *bulk* (a) e em um nanocristal (b). Podemos ver, pela ilustração, que o confinamento quântico leva o semicondutor de um espectro contínuo, mostrado em (a), para um discreto, como mostrado em (b).

## 2.2 REGRAS DE SELEÇÃO DE TRANSIÇÕES ÓPTICAS EM PONTOS QUÂNTICOS

Nessa seção, serão discutidas as regras de seleção para a absorção de 1 e 2 fótons (1PA e 2PA) em QDs. Para isso, continuaremos utilizando o modelo simplificado, deduzido na seção anterior, considerando apenas duas bandas parabólicas e barreira de potencial infinito.

### 2.2.1 Regras de seleção para a absorção de 1 fóton (1PA)

A probabilidade de se realizar uma transição óptica por 1PA é dada pelos elementos da matriz de dipolo [27]:

$$P \propto |\langle \Psi_f | \mathbf{e} \cdot \mathbf{p} | \Psi_i \rangle|^2 \quad (2.13)$$

onde, os subíndices  $i$  e  $f$  foram utilizados para denotar os estados iniciais e finais,  $\mathbf{p}$  é o operador momento e  $\mathbf{e}$  é o vetor polarização da luz. Além disso,  $\langle \mathbf{r} | \Psi_k \rangle = \Psi_k(\mathbf{r}) = u_k(\mathbf{r})f(\mathbf{r})$ , onde  $u(\mathbf{r})$  é a função de Bloch e  $f(\mathbf{r})$  é a função envoltória, composta por um produto das funções de Bessel por harmônicos esféricos, dadas na seção anterior. Dessa maneira, expandindo a equação (2.13), para uma transição onde o estado inicial pertence à banda de valência e o final à banda de condução, obtemos:

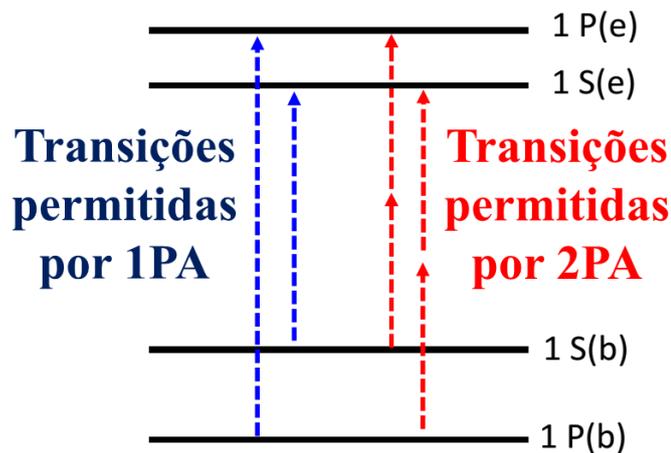
$$|\langle \Psi_f | \mathbf{e} \cdot \mathbf{p} | \Psi_i \rangle|^2 = |\langle u_c | u_v \rangle \langle f_{n'l'm'} | \mathbf{e} \cdot \mathbf{p} | f_{nlm} \rangle + \langle u_c | \mathbf{e} \cdot \mathbf{p} | u_v \rangle \langle f_{n'l'm'} | f_{nlm} \rangle|^2 \quad (2.14)$$

onde os sub-índices nas funções de Bloch foram utilizados para denotar as bandas de valência e condução, e nas funções envoltórias para denotar os números quânticos  $n$ ,  $l$  e  $m$ , dos estados iniciais (sem linha) e finais (com linha). Dessa maneira, como  $\langle u_c | u_v \rangle = 0$  e, pela ortonormalidade das funções esféricas de Bessel e dos harmônicos esféricos,  $\langle f_{n'l'm'} | f_{nlm} \rangle = \delta_{n,n'} \delta_{l,l'} \delta_{m,m'}$ , temos que as regras de seleção para absorção de 1 fóton, nesse modelo simplificado, serão dadas por:

$$|\langle \Psi_f | \mathbf{e} \cdot \mathbf{p} | \Psi_i \rangle|^2 = |\langle u_c | \mathbf{e} \cdot \mathbf{p} | u_v \rangle|^2 \delta_{n,n'} \delta_{l,l'} \delta_{m,m'}. \quad (2.15)$$

Ou seja,  $\Delta n = \Delta l = \Delta m = 0$ . Portanto, nesse modelo, somente serão permitidas transições por absorção de 1 fóton entre estados de mesmo momento angular orbital, como mostrado na **Figura 2.2**. Erro! Fonte de referência não encontrada. A nomenclatura dos estados utilizada

nessa figura será a mesma utilizada ao longo dessa dissertação. Nessa nomenclatura, por exemplo, o estado  $1 S(e)$  representa o estado de números quânticos  $n = 1$  e  $l = 0$  da banda de condução. Já o estado  $1 P(b)$  representa o estado de números quânticos  $n = 1$  e  $l = 1$  na banda de valência, e assim por diante.

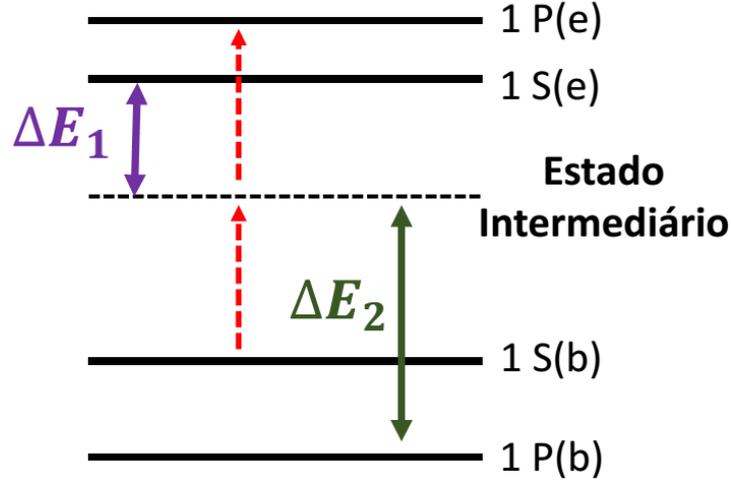


**Figura 2. 2:** Ilustração das transições permitidas por 1PA e por 2PA entre os dois estados de menor energia no topo da banda de valência e no fundo da banda de condução para o modelo simplificado proposto nessa seção. Podemos notar que, nesse modelo, a primeira transição por 1PA deve acontecer a menores energias do que a primeira transição permitida por 2PA.

### 2.2.2 Regras de seleção para a absorção de 2 fótons (2PA)

O processo de absorção de 2 fótons (2PA) foi previsto teoricamente pela primeira vez em 1931, pela cientista alemã Maria Goeppert-Mayer [28], em seu trabalho de tese de doutorado. Nesse trabalho, ela propôs que deveria ser possível a absorção simultânea de 2 fótons em um mesmo evento quântico, levando assim o sistema (no nosso caso o QD) a um estado excitado com energia igual à soma das energias dos dois fótons incidentes. Assim, essa transição envolve a participação de estados intermediários (também chamados também de virtuais), como ilustrado na **Figura 2. 3**. Dessa maneira, esses estados intermediários nada mais são do que um estados reais do QD, porém, com um tempo de vida praticamente nulo e um deslocamento de energia  $\Delta E$  grande. Na **Figura 2. 3**, podemos ver exemplos desse deslocamento de energia para dois estados intermediários possíveis:

## Absorção de 2 Fótons



**Figura 2. 3:** Figura ilustrativa de um processo de 2PA degenerado em QDs, dentro do modelo proposto nessa seção. As setas vermelhas pontilhadas representam as 2 absorções por 1 fóton simultâneas que acontecem em um mesmo evento quântico nesse processo.  $\Delta E_1$  e  $\Delta E_2$  representam os deslocamentos de energia para dois possíveis estados intermediários nesse modelo. Dessa maneira, para  $\Delta E_1$ , o estado intermediário é o 1 S(e), enquanto para  $\Delta E_2$ , o estado intermediário é o 1 P(b).

Para o entendimento dos resultados dessa dissertação, é fundamental a compreensão, pelo menos qualitativa, das diferenças entre as regras de seleção para 1PA e 2PA. Utilizando teoria de perturbação dependente do tempo de segunda ordem, temos a regra de ouro de Fermi para o processo de 2PA [29-31]:

$$W_{i,f} = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{i,f} |M_{i,f}|^2 \delta(E_f - E_i - 2\hbar\omega) \quad (2.16)$$

onde  $W_{i,f}$  é a taxa de transição por 2PA. Por sua vez, os elementos de matriz para a transição por 2PA serão dados por:

$$M_{i,f} = \sum_j \frac{\langle \Psi_f | \mathbf{e} \cdot \mathbf{p}_2 | \Psi_j \rangle \langle \Psi_j | \mathbf{e} \cdot \mathbf{p}_1 | \Psi_i \rangle}{E_j - E_i - \hbar\omega} \quad (2.17)$$

onde esse somatório é realizado sobre todos os estados intermediários possíveis, que são os estados do QD nos quais a transição óptica pela absorção de um fóton é permitida, e o denominador  $E_j - E_{ini} - \hbar\omega$  é o termo de ressonância e corresponde ao deslocamento de energia do estado intermediário, ilustrado na **Figura 2. 3**. Porém, como esse denominador cresce rapidamente com  $j$  (como pode ser visto na equação (2. 12)), para transições próximas ao *band gap* do material, podemos considerar como uma boa aproximação apenas a contribuição do estado com menor deslocamento de energia. Dessa maneira,  $M_{i,f}$  fica:

$$M_{i,f} \cong \frac{\langle \Psi_f | \mathbf{e} \cdot \mathbf{p}_2 | \Psi_{int} \rangle \langle \Psi_{int} | \mathbf{e} \cdot \mathbf{p}_1 | \Psi_i \rangle}{E_{int} - E_{ini} - \hbar\omega} \quad (2. 18)$$

se considerarmos, por exemplo, que o estado intermediário mais próximo pertence a banda de condução, utilizando a equação (2. 14), obtemos que o numerador dado na equação (2. 18) será (para um estado intermediário pertencente a banda de valência, o resultado será análogo):

$$\begin{aligned} \langle \Psi_f | \mathbf{e} \cdot \mathbf{p}_2 | \Psi_{int} \rangle \langle \Psi_{int} | \mathbf{e} \cdot \mathbf{p}_1 | \Psi_i \rangle = & (\langle u_C | u_C \rangle \\ & \langle f_{n''l''m''} | \mathbf{e} \cdot \mathbf{p}_2 | f_{n'l'm'} \rangle + \langle u_C | \mathbf{e} \cdot \mathbf{p}_2 | u_C \rangle \\ & \langle f_{n''l''m''} | f_{n'l'm'} \\ & \rangle) \times (\langle u_C | \mathbf{e} \cdot \mathbf{p}_1 | u_V \rangle \langle f_{n'l'm'} | f_{nlm} \\ & \rangle + \langle u_C | u_V \rangle \langle f_{n'l'm'} | \mathbf{e} \cdot \mathbf{p}_1 | f_{nlm} \rangle) \end{aligned} \quad (2. 19)$$

onde:

$$\langle u_p | u_q \rangle = \delta_{p,q} \text{ e } \langle f_{n'l'm'} | f_{nlm} \rangle = \delta_{n,n'} \delta_{l,l'} \delta_{m,m'}. \quad (2. 20)$$

Além disso, o termo  $\langle u_C | \mathbf{e} \cdot \mathbf{p}_2 | u_C \rangle$  será nulo, uma vez que o operador momento é ímpar. Portanto, a equação (2. 19) fica:

$$\begin{aligned} & \langle \Psi_f | \mathbf{e} \cdot \mathbf{p}_2 | \Psi_{int} \rangle \langle \Psi_{int} | \mathbf{e} \cdot \mathbf{p}_1 | \Psi_i \rangle = \\ & \langle f_{n''l''m''} | \mathbf{e} \cdot \mathbf{p}_2 | f_{n'l'm'} \rangle \langle u_C | \mathbf{e} \cdot \mathbf{p}_1 | u_V \rangle \delta_{n,n'} \delta_{l,l'} \delta_{m,m'} \end{aligned} \quad (2.21)$$

Para determinar como o operador  $\mathbf{p}$  opera em  $|f_{n'l'm'}\rangle$ , podemos expandir  $\mathbf{e} \cdot \mathbf{p}$  em função das componentes do operador momento angular pela relação [26]:

$$\begin{aligned} \mathbf{e} \cdot \mathbf{p} = & -i\hbar \left\{ \left[ \cos \theta \frac{d}{dr} + \frac{\sin \theta}{2r} (e^{i\varphi} L_- - e^{-i\varphi} L_+) \right] e_z \right. \\ & + \left[ \sin \theta e^{-i\varphi} \frac{d}{dr} + \frac{1}{r} (\sin \theta e^{-i\varphi} L_z - \cos \theta L_-) \right] \frac{e_x + ie_y}{2} \\ & \left. + \left[ \sin \theta e^{i\varphi} \frac{d}{dr} + \frac{1}{r} (-\sin \theta e^{i\varphi} L_z + \cos \theta L_+) \right] \frac{e_x - ie_y}{2} \right\} \end{aligned} \quad (2.22)$$

onde  $e_{x,y,z}$  são as componentes do vetor  $\mathbf{e}$  e  $L_+$ ,  $L_-$  e  $L_z$  são dados por:

$$L_z = -i \frac{\partial}{\partial \varphi} \quad (2.23)$$

$$L_{\pm} = L_x \pm iL_y = \pm e^{\pm i\varphi} \left[ \frac{\partial}{\partial \theta} \pm i \cot \theta \frac{\partial}{\partial \varphi} \right]. \quad (2.24)$$

Já  $L_{\pm}$  e  $L_z$  operam sobre os harmônicos esféricos de maneira que:

$$L_{\pm} Y_l^m = \hbar \sqrt{l(l+1) - m(m \pm 1)} Y_l^{m \pm 1} \quad (2.25)$$

$$L_z Y_l^m = \hbar m Y_l^m. \quad (2.26)$$

Aplicando as equações (2.22), (2.25) e (2.26) nos harmônicos esféricos chegamos que as regras de seleção para a transição intra-banda requerem  $l'' = l' \pm 1$  e  $m'' = m' \pm 1, 0$  (veja dedução das regras de seleção no Apêndice). Já para o número quântico  $n$  as regras de seleção são dadas pela parte radial. Pelas relações de recorrência das funções de Bessel, a derivada radial opera sobre as funções de Bessel, dadas na equação (2.9), de maneira que:

$$2 \frac{d}{dr} j_l(kr) = j_{l-1}(kr) - j_{l+1}(kr) \quad (2.27)$$

de modo que não há regra de seleção que se aplica entre estados com  $n'$  e  $n''$ . Assim, o termo  $\langle f_{n''l''m''} | \mathbf{e} \cdot \mathbf{p}_2 | f_{n'l'm'} \rangle$ , na equação (2.19), somente será diferente de zero, caso  $l'' = l' \pm 1$  e  $m'' = m' \pm 1, 0$ . Portanto, como por (2.20),  $l' = l$ , obtemos as regras de seleção para um processo de 2PA,  $\Delta l = \pm 1$ . Dessa maneira, diferentemente do que acontece para 1PA, agora o estado inicial deverá ter um número quântico do momento angular orbital diferente do estado final. Assim, se considerarmos, por exemplo, apenas os 2 estados de menor energia das bandas de valência e condução, podemos ilustrar as transições permitidas por 1PA e 2PA:

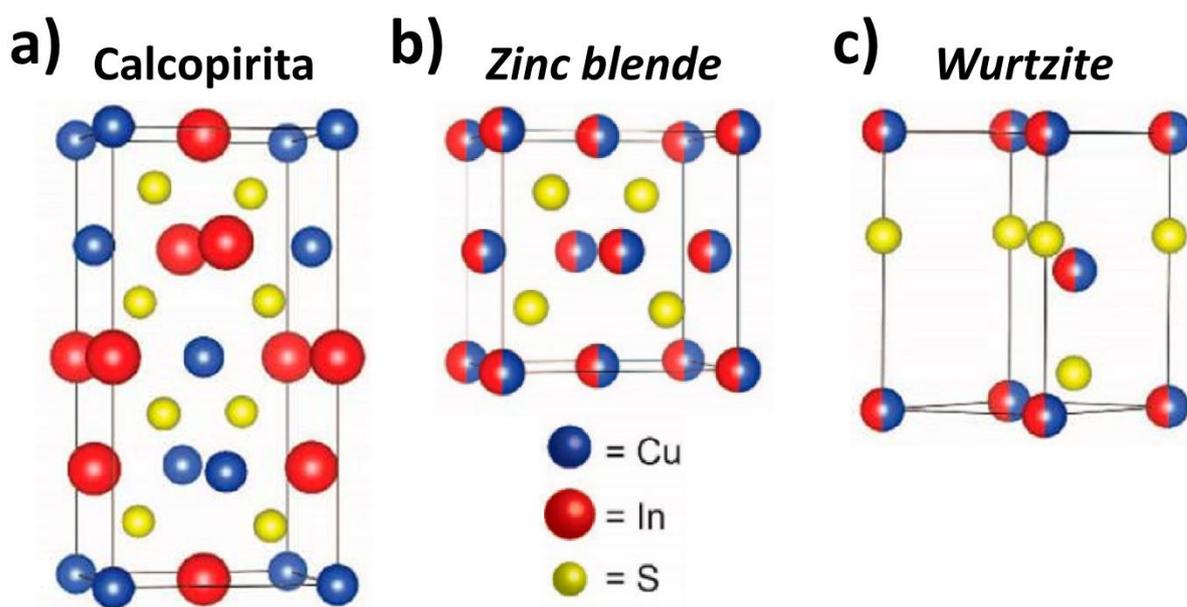
Consequentemente, temos que a primeira transição por 1PA será a  $1S(b) \rightarrow 1S(e)$ , enquanto a primeira transição por 2PA será a  $1S(b) \rightarrow 1P(e)$ . Portanto, por esse modelo, devemos obter que, em QDs, a primeira transição permitida por 1PA deverá acontecer a menores energias do que a primeira transição por 2PA, como ilustrado na **Figura 2.2**. Esse resultado é bastante importante para as análises contidas nessa dissertação, e será discutido em detalhes no capítulo 5.

## 2.3 O MATERIAL

CIS, em sua forma em *bulk*, é um material que já foi estudado extensivamente na literatura. Ele apresenta um *band gap* direto de  $\sim 1,5$  eV [32, 33] e uma estrutura cristalina tetragonal de corpo centrado do tipo calcopirita (CP) [34]. Nesse material, cuja estequiometria padrão é 1Cu:1In:2S, cada átomo de enxofre é rodeado por dois átomos de índio e dois átomos de cobre. Dessa maneira, essa estrutura é bastante semelhante a de simetria cúbica, *zinblende* (ZB) [33], porém com uma diferença entre o tamanho das ligações,  $R_{Cu-S} \neq R_{In-S}$ , que gera uma distorção tetragonal da sua rede cristalina. Como resultado, esse material apresenta uma estrutura rica em defeitos [35-37], que são responsáveis por diversas das suas características ópticas e eletrônicas. Devido a essa estrutura, por exemplo, esse material tipicamente apresenta dois tipos de emissão [38]: uma emissão de espectro mais fino (FWHM  $\sim 2$ meV) ao redor de 1,53 eV (que corresponde ao seu *band gap*) [39] e um mais largo (FWHM  $\sim 20$ meV) entre 1,3 e 1,4 eV, que é endereçado a transições aceitador doador entre esses estados intrínsecos de

defeito [38]. Os níveis aceitadores desse material foram atribuídos a estados de defeito de vacâncias de cobre ( $V_{Cu}$ ), e vacância de índio ( $V_{In}$ ) ou  $Cu_{In}^*$  e os níveis doadores a defeitos do tipo  $In_{Cu}$ ,  $V_S$  ou  $In_i$  [35, 38, 39] (as notação de Kröger–Vink para estados de defeito são dadas na referência [40]).

Além disso, é interessante ressaltar a possibilidade de ajuste das propriedades optoeletrônicas desses materiais através de dopagens com átomos de diferentes elementos. Dessa maneira, por exemplo, foi demonstrada a possibilidade de dopar CIS com gálio (criando o CIGS) para ajustar o *band gap* desse material no espectro de emissão solar. Assim, atualmente, a célula solar de filmes finos que detém o recorde de eficiência utiliza esse material como camada absorvedora [41].



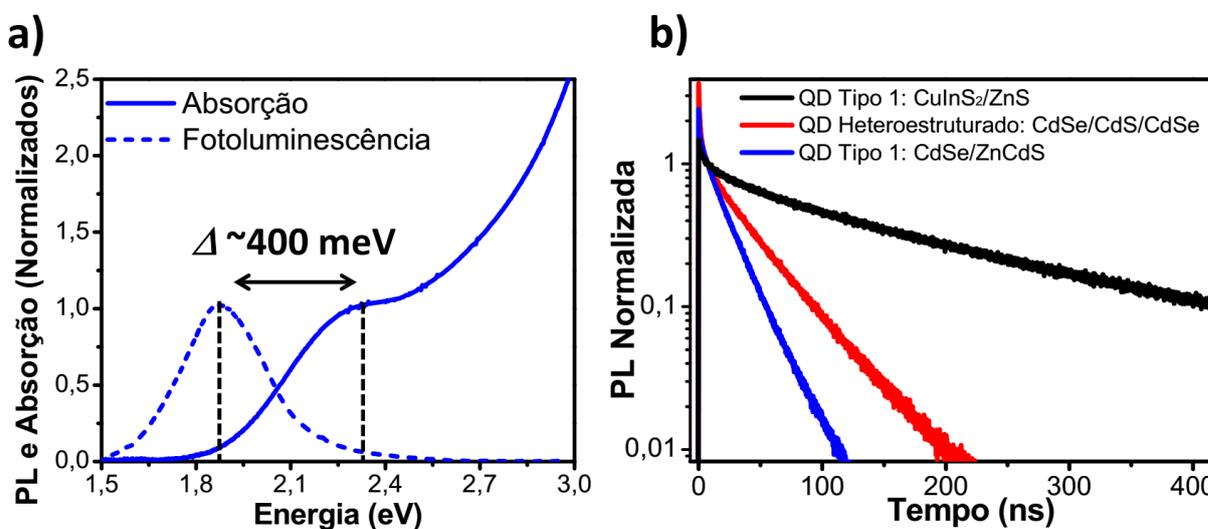
**Figura 2. 4:** Estrutura cristalina de QDs CIS apresentado em sua forma CP (a), ZB (b) e Wurtzite (c). Figura retirada e modificada da referência [42].

Já, na nanoescala, quando ele é apresentado em sua forma em QD, a estrutura cristalina desse material pode mudar, podendo se apresentar tanto como ZB, quanto como wurtzite [38], porém, sua forma mais comum continua sendo ainda sendo como CP [42] (estruturas ilustradas na **Figura 2. 4**). É interessante notar que a maior parte dos QDs binários

\* Nessa dissertação utilizaremos a notação de Kröger–Vink para estados de defeito, que possui a forma  $M_S^C$ , onde  $M$  é corresponde a espécie,  $S$  a rede que contém a espécie e  $C$  a carga referente a espécie na rede que ela ocupa.

conhecidos, como os de PbX e CdX (X = Se ou S), apresentam majoritariamente estrutura ZB ou wurtzite.

Além de uma estrutura cristalina diferenciada, QDs CIS apresentam diversas propriedades ópticas ainda pouco compreendidas. Eles apresentam, por exemplo, um largo espectro de PL, com decaimentos longos e multi-exponenciais, um espectro de absorção com um primeiro pico excitônico pouco definido e uma longa cauda. Além disso, eles apresentam também um grande *Stokes shift*, que pode chegar até a 500 meV, que é significativamente maior do que é observado em QDs binários, que usualmente não ultrapassam 100 meV. Na **Figura 2.5**, temos uma ilustração de algumas das propriedades ópticas de QDs CIS cujas origens ainda são pouco compreendidas. Adicionalmente, QDs CIS são propensos a sínteses não estequiométricas. Através de desvios na sua estequiometria padrão, 1Cu:1In:2S, é possível criar dopagens do tipo *n* e *p* nesses nanomateriais, alterando diversas das suas propriedades, como sua condutividade [43], seu *band gap* [44], e sua luminescência [45].



**Figura 2.5:** Algumas propriedades ópticas de QDs CIS. Em (a) temos os espectros de emissão e absorção de uma das amostras estudadas. O espectro de emissão apresenta uma larga largura de banda ( $FHWM \cong 300\text{meV}$ ) e um grande *Stokes shift* ( $\sim 400\text{meV}$ ). Em (b), temos a comparação do tempo de vida da PL de QDs CIS (linha preta) em relação a outros QDs binários conhecidos.

## 2.4 A ORIGEM DO *STOKES SHIFT* EM QDs CIS: PRINCIPAIS TEORIAS

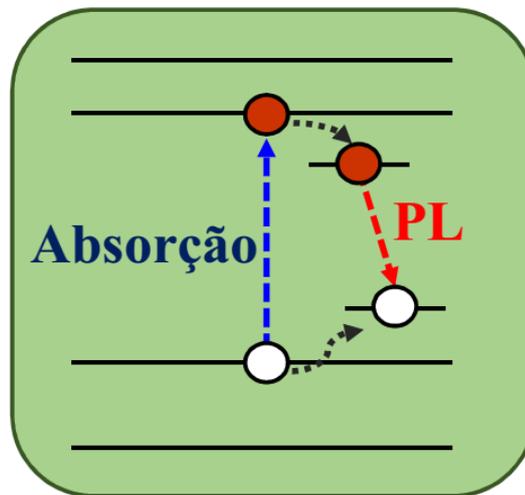
Como foi mencionado na seção anterior, QDs CIS possuem diversas propriedades ópticas que os diferem de QDs binários. Entre elas, podemos destacar o grande *Stokes shift* apresentado por esses nanomateriais. Essa propriedade, além de ser interessante do ponto de vista da física fundamental, também é interessante para aplicações, uma vez que ela diminui significativamente perdas de energia por processos de reabsorção. Dentre essas aplicações, podemos mencionar em Concentradores Solares Luminescentes [22], nos quais QDs CIS já vêm sendo aplicados, e somente são viáveis devido ao grande *Stokes shift* apresentado por esses nanomateriais. Devido a relevância dessa propriedade, um enorme esforço científico foi empregado com o objetivo de entender, e tentar aprimorar, essa característica. Porém, apesar dos grandes avanços que foram feitos, ainda não foi alcançado nenhum consenso na literatura acerca do mecanismo que a origina. Nessa seção, serão apresentados os principais modelos que foram criados nos últimos anos com o objetivo de resolver esse problema. Em particular, será dada uma ênfase maior no “modelo da inversão na paridade”, na seção 2.4.3, que será a teoria investigada experimentalmente ao longo dessa dissertação.

### 2.4.1 Teoria Doador-Aceitador (DAP)

O primeiro modelo criado para explicar o grande *Stokes shift* observado nesses nanomateriais propunha que a PL em QDs CIS possuía a mesma natureza do que em sua forma em *bulk* [46, 47]. Dessa maneira, a PL seria originada de uma recombinação de pares do tipo doador-aceitador (*Donor-Acceptor Pair Recombination: DAP*), entre estados de defeito bem localizados presentes na sua estrutura. Portanto, a energia da transição para excitar um elétron seria consideravelmente maior do que a energia emitida no seu decaimento, explicando o seu *Stokes shift*, como ilustrado na **Figura 2. 6**. Analogamente ao que acontece na sua forma em *bulk*, os seus níveis doadores e aceitadores foram atribuídos a defeitos de  $\text{In}_{\text{Cu}}$ ,  $\text{V}_{\text{S}}$  e  $\text{V}_{\text{Cu}}$ , respectivamente [48, 49]. Além de explicar o *Stokes shift*, essa teoria também explicaria o longo decaimento da PL que QDs CIS possuem, uma vez que a sobreposição nas funções de onda do elétron e do buraco seria menor, por estarem aprisionadas em estados bem localizados, diminuindo assim a sua probabilidade de recombinação. Essa teoria também é coerente com a dependência do espectro da PL desses nanomateriais com a razão entre as concentrações

$[In]/[Cu]$  presente em sua composição, uma vez que, aumentando a concentração de um desses elementos, é favorecida a criação de diferentes tipos de defeito. Além disso, um dos principais argumentos utilizados por quem defende essa teoria é o fato de o espectro de PL desses nanomateriais deslocar para o vermelho para tempos na ordem 100 ns [50, 51], que é uma das características da transição DAP [52].

Entretanto, apesar desse modelo ser coerente com diversas evidências experimentais, essa teoria aparenta não explicar a dependência da posição da PL com o tamanho das nanopartículas, o que é observado experimentalmente nesse material. Isso porque, por serem bem localizados, os estados de defeito não deveriam sofrer influência do confinamento quântico gerado pelo tamanho do QD [53, 54]. Apesar disso, existe ainda um trabalho, na referência [55], que diz que uma dependência da PL com o tamanho poderia ser explicada por uma perturbação no nível energético de defeito gerada por um nível energético da banda de valência/condução, caso eles estejam próximos. Contudo, por diversas evidências que serão descritas na próxima seção, esse modelo vem caindo cada vez mais em descrédito.



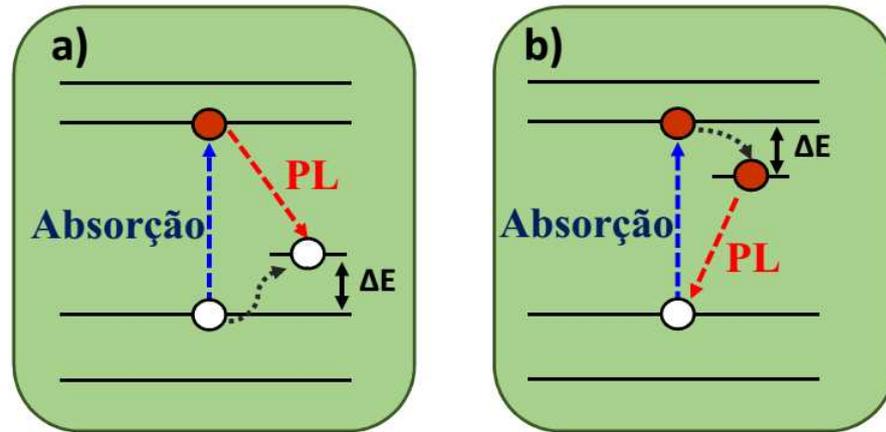
**Figura 2. 6:** Ilustração da teoria DAP. Na seta pontilhada azul, temos a energia absorvida para excitar o par elétron-buraco. Segundo essa teoria, tanto o elétron quanto o buraco devem resfriar rapidamente para estados bem localizados de defeito no QD, antes de se recombinarem.

#### 2.4.2 Teoria “Free-to-Bound Recombination”

Como a teoria DAP aparentava não ser compatível com a forte dependência dos espectros de PL apresentados por QDs CIS com o seu tamanho, um novo modelo foi proposto.

Esse novo modelo, chamado de “*free-to-bound recombination*”, propunha que a PL nesses nanomateriais deveria originar-se da recombinação de um portador, partindo de um estado de defeito bem localizado, com outro, partindo de um estado quantizado do QD, como ilustrado na **Figura 2. 7**. Dessa maneira, essa teoria preservaria diversas características que o modelo DAP trazia, e adicionalmente explicaria a dependência da PL com o tamanho do nanomaterial. Além disso, diversas medidas de espectroscopia ultrarrápida foram feitas, confirmando que pelo menos um dos portadores deveria partir das bandas de valência ou condução na recombinação que originaria a PL nesses QDs [56-58]. Por isso, atualmente, essa é a teoria mais aceita na literatura para se explicar a origem do *Stokes shift* em QDs CIS.

Apesar dessa ser a teoria mais bem aceita na atualidade, mesmo entre os seus adeptos, ainda existem diversas divergências acerca de qual seria a real origem dessa transição. Enquanto alguns autores alegam que o portador partindo do estado “livre” do QD deveria vir da banda de condução [21, 59, 60] (**Figura 2. 7(a)**), outros alegam que deveria ser da banda de valência [42, 56, 61] (**Figura 2. 7(b)**). Inclusive, entre os que defendem que a recombinação é dada por um elétron da banda de condução e um buraco bem localizado, existem divergências a respeito da natureza desse estado bem localizado. Na referência [21], os autores atribuem esse estado bem localizado a um defeito nativo da estrutura cristalina desse material, semelhante à natureza que é proposta pela teoria DAP. Já, na referência [60], os autores comparam a emissão de QDs binários dopados com  $\text{Cu}^+$  ( $\text{Cu}^+:\text{CdSe}$  e  $\text{Cu}^+:\text{InP}$ ) com QDs CIS, através de diversas técnicas de espectroscopia. Dessas medidas, os autores reportam que, do ponto de vista espectroscópico, a PL desses três materiais é essencialmente indistinguível. Dessa maneira, eles concluem que o mecanismo que gera a PL em QDs CIS é essencialmente diferente do mecanismo que a gera em sua forma em *bulk*, no sentido de que o buraco não parte de um estado bem localizado de defeito nativo da estrutura, e sim, de um estado do próprio íon  $\text{Cu}^+$ , como acontece em QDs binários dopados de cobre. Portanto, como podemos ver, ainda não foi alcançado nenhum consenso na literatura a respeito do mecanismo de decaimento nesses QDs.



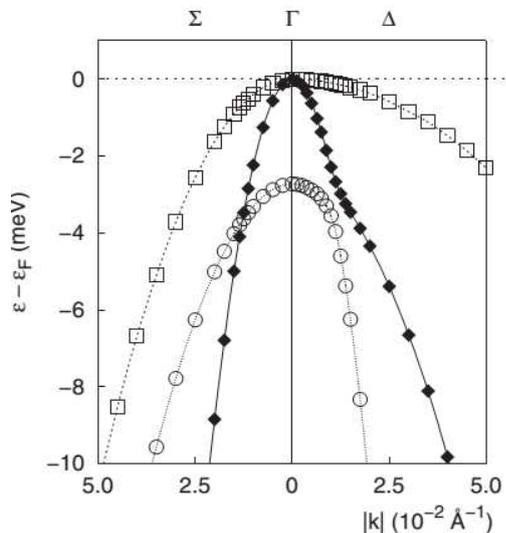
**Figura 2. 7:** Ilustração da teoria de recombinação de portadores entre um estado “livre” do QD, para um estado bem localizado. Em (a), o portador bem localizado é o buraco, enquanto em (b), é o elétron.

### 2.4.3 Modelo da inversão na paridade

Apesar de existirem diversos modelos para explicar o grande *Stokes shift* observado nesses nanomateriais, todas as teorias mostradas até aqui possuem um elemento característico em comum. Em todos esses modelos, é utilizado o argumento de que a PL é originada da recombinação de pelo menos um portador partindo de um estado intermediário de armadilha. Porém, em 2015, um trabalho teórico, realizado por Shabaev et. al [23], trouxe uma abordagem totalmente diferente, que não utilizava nenhum estado de defeito para explicar o *Stokes shift*. Nesse trabalho, a partir de cálculos de primeiros princípios e utilizando a aproximação multi-bandas de massa efetiva, os autores preveem que a transição entre os níveis fundamentais das bandas de valência e condução é proibida por paridade, o que explicaria a diferença na energia de absorção e de PL observada. Nessa seção, será explicado resumidamente o modelo descrito pelos autores desse trabalho e as principais consequências dos resultados obtidos por ele.

Primeiramente, através de cálculo de primeiros princípios, obteve-se a estrutura de bandas energéticas do CIS em *bulk*, considerando a sua simetria tetragonal, característico da estrutura CP. Dessa maneira, surge como resultado, um alinhamento de bandas com um *band gap* direto de 1,24 eV, que é razoável com o valor experimental de 1,55 eV [32, 33]. Além disso, perto do limiar da banda de valência, foi reportado um nível energético duplamente degenerado, logo acima de um nível de singleto, com uma diferença de energia entre eles de 6,5 meV. É interessante notar que na estrutura cúbica ZB (que é a estrutura observada para a maioria dos QDs binários conhecidos), esse nível energético é triplamente degenerado. Dessa

maneira, a presença de In em QDs CIS quebra a sua simetria cúbica, tornando-a tetragonal, o que gera o deslocamento energético entre os níveis de singleto e duplete, no limiar do topo da sua banda de valência.



**Figura 2. 8:** Estrutura eletrônica no topo banda de valência de CIS em sua forma e *bulk* calculada a partir de primeiros princípios. Podemos notar que seu estado fundamental é duplamente degenerado, e existe um nível de singleto logo abaixo dele. Figura retirada da referência [23].

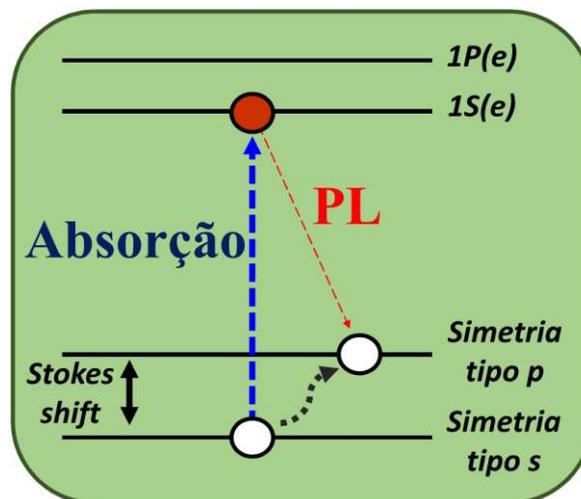
Com os cálculos de primeiros princípios, são obtidos os parâmetros necessários para aplicar a aproximação multi-bandas de massa efetiva [62]. A banda de condução é descrita através do modelo de Kane [63], que leva em conta o acoplamento entre as bandas de valência e condução. Já a banda de valência é calculada utilizando-se o método de invariantes, introduzida por Luttinger [64], através do Hamiltoniano:

$$H = H_{\text{cúbico}} + V \quad (2.28)$$

onde  $V$  é a perturbação no sistema gerada pela mudança da simetria cúbica para a tetragonal, que originaria a estrutura de bandas energéticas ilustrada na **Figura 2. 9**. Dessa maneira, utilizando a aproximação do potencial gerado pelo confinamento no QD ser uma caixa esférica com paredes de potencial infinito, são calculadas as funções de onda dos elétrons e buracos na região perto dos extremos da banda e suas respectivas autoenergias. O resultado sugere que o nível energético fundamental dos buracos é constituído apenas por funções de onda do tipo  $p$ . Portanto, transições entre esse estado e o estado fundamental da banda de condução (que possui

simetria do tipo  $s$ ) são proibidas por paridade. Já o segundo nível energético da banda de valência possui funções do tipo  $s$ . Dessa maneira, a transição de menor energia permitida por 1 fóton seria entre esse nível e o nível fundamental da banda de condução. Porém, o buraco, ao ser excitado por essa transição, deve decair rapidamente para o topo da banda de valência.

No modelo descrito até aqui, a PL entre estados nos extremos das bandas deveria ser proibida nesses nanomateriais. Todavia, expandindo outras invariantes de Luttinger, dadas na referência [65], que tinham sido desconsideradas em um primeiro momento na equação (2.1), é criada uma mistura entre estados opticamente ativos e passivos no fundo da banda de valência, o que torna a recombinação entre os estados fundamentais das bandas de valência e condução fracamente permitida. Esse fato, além de explicar os longos tempos de vida da PL observados nesses nanomateriais, também explicaria a longa cauda no infravermelho apresentada nos seus espectros de absorção. Na **Figura 2.9**, temos uma ilustração de como esse modelo explicaria a origem do *Stokes shift* em QDs CIS:

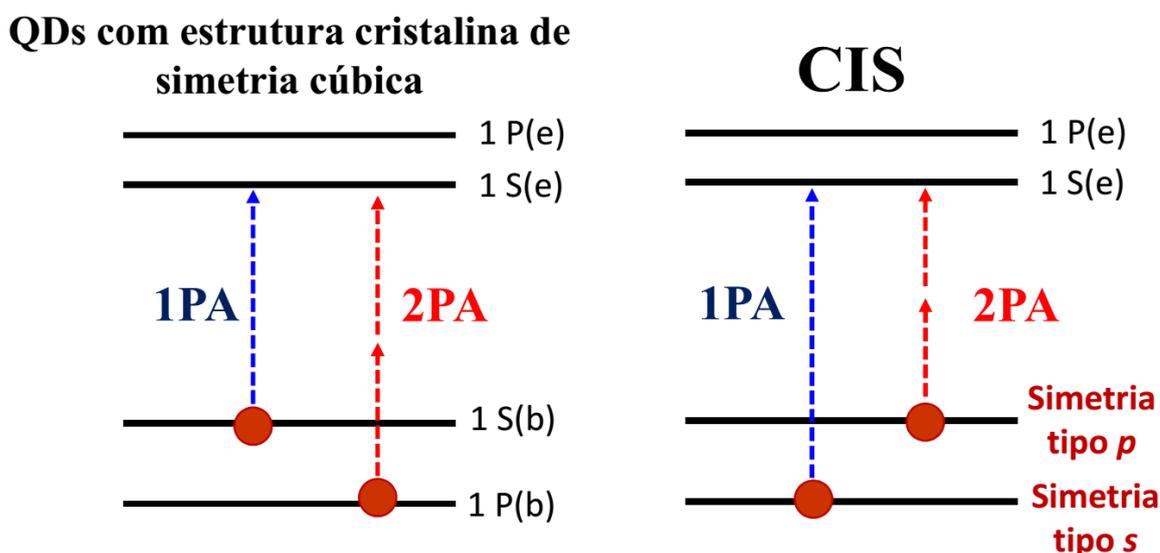


**Figura 2.9:** Ilustração do modelo proposto na referência [23] para explicar a origem do grande *Stokes shift* observado em QDs CIS. Na seta pontilhada azul, temos indicada a transição de menor energia permitida por 1 fóton. Dessa maneira, após o buraco ser excitado por essa transição, ele decairia rapidamente pela emissão de fônons para o nível fundamental da banda de valência, como demonstrado pela seta cinza. Assim, como a transição entre os níveis fundamentais da banda de valência e condução é fracamente permitida, os elétrons e buracos recombinariam lentamente, explicando o grande tempo de vida observado nesses nanomateriais.

Resumidamente, esse modelo propõe que, devido à mudança de uma estrutura de simetria cúbica para uma de simetria tetragonal, pela inserção de In na rede cristalina, os níveis

energético no topo da banda de valência, que antes eram triplamente degenerados, sofrem uma separação. Assim, a transição entre os níveis fundamentais dos elétrons e buracos excitados seria proibida, o que explicaria a grande diferença entre a energia de emissão e absorção observada. Além de explicar o *Stokes shift*, esse modelo também explicaria os longos tempos de vida da PL observados e a longa cauda do espectro de absorção. Apesar disso, este modelo não endereça a questão do largo espectro de PL, inerente desses QDs.

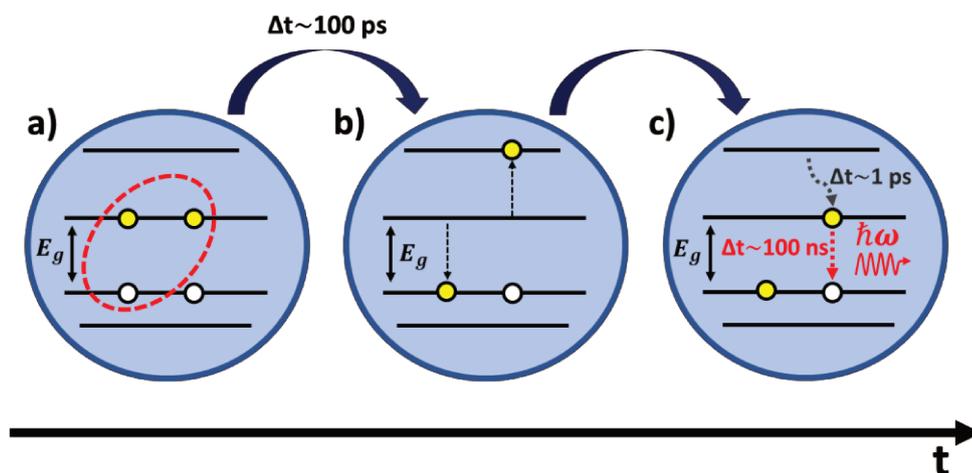
Por fim, segundo as regras de seleção para transições de 1PA e 2PA, essas características únicas no alinhamento das bandas energéticas desses nanomateriais resultariam que esses QDs deveriam apresentar uma primeira transição por 2PA a mais baixas energias do que a primeira transição por 1PA, como é ilustrado na **Figura 2. 10**. Essa seria uma característica bastante incomum em QDs, conforme foi visto na seção 2.2. Apesar da abordagem incomum que esse modelo traz, ainda não existe nenhuma evidência experimental na literatura que o traga a prova. Assim, no capítulo 5, faremos um extenso estudo de espectroscopia por 2PA em QDs CIS, de maneira a testar a validade desse modelo.



**Figura 2. 10:** Ilustração da diferença nas regras de seleção por 1PA e 2PA de QDs já conhecidos com estrutura cristalina de simetria cúbica, e QDs CIS. Podemos notar que, se o modelo dado na referência [63] estiver correto, em QDs CIS, a primeira transição por 2PA deverá acontecer a energias mais baixas do que a primeira transição por 1PA, o que vai de encontro ao visto em QDs com rede cristalina de simetria cúbica, como foi mostrado na seção 2.2.

## 2.5 EFEITO AUGER

Como foi mostrado na seção 2.1, o confinamento das funções de onda de portadores em QDs alteram significativamente suas propriedades em relação a sua forma em *bulk*. Uma outra propriedade, que ainda não foi mencionada, e que será de suma importância para as análises realizadas no capítulo 4 dessa dissertação, é o chamado de “Efeito Auger”. O efeito Auger acontece decorrente de interações Coulombianas entre os portadores excitados em um material, e está ilustrado na **Figura 2. 11**. No exemplo descrito nessa figura, temos 2 éxcitons gerados em um QD. Dessa maneira, nesse exemplo, é esperado que os elétrons recombinem com os buracos através da emissão de 2 fótons. Porém, caso a interação entre os portadores excitados no material seja forte o suficiente, existe a possibilidade dos elétrons (ou buracos) interagirem entre si, de maneira que um deles transfira sua energia para o outro. Dessa maneira, um deles decairia para o estado fundamental, enquanto o outro seria elevado para um nível de maior energia. Assim, após ser excitado para um nível superior, o elétron (ou buraco) resfriaria rapidamente para o fundo da banda, para depois recombinar com o buraco (ou elétron), emitindo 1 fóton. Ou seja, existiam 2 éxcitons no começo do processo, e no final apenas 1 fóton foi emitido. Por isso, o efeito Auger é caracterizado por gerar recombinações não-radioativas em QDs.



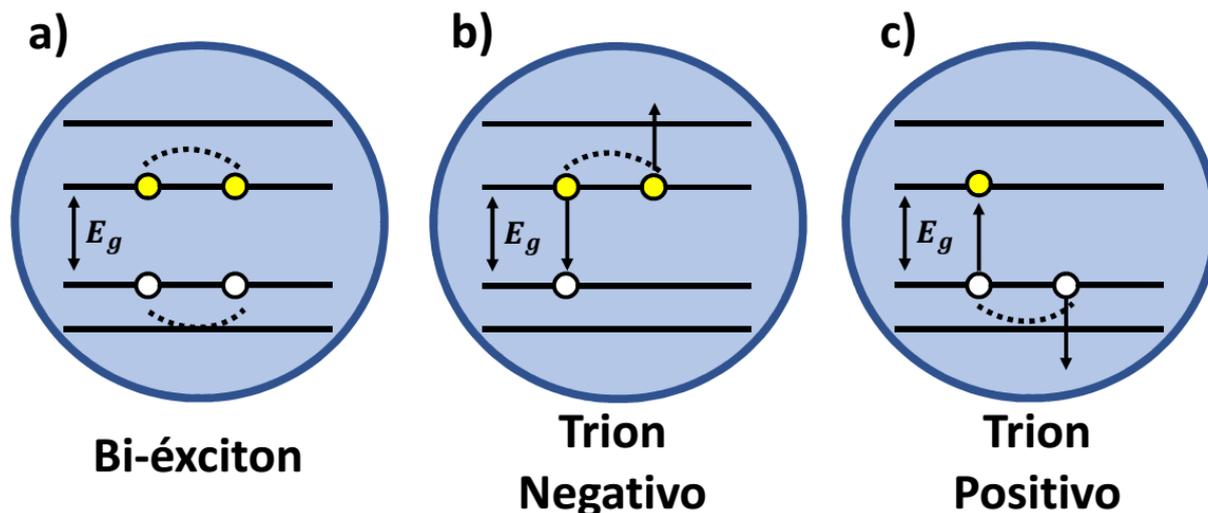
**Figura 2. 11:** Exemplo do processo de recombinação Auger. Em (a), temos um bi-éxciton gerado em um QD. Ao invés deles recombinarem radioativamente gerando 2 fótons, existe uma probabilidade de 2 elétrons (ou buracos) interagirem entre si, elevando 1 para um estado energético mais elevado, enquanto o outro decai para o estado fundamental, como ilustrado em (b) (processo que acontece em uma escala de tempo de 100 ps). Assim, o elétron (ou buraco) elevado para um estado de maior energia decai emitindo fônons (em um tempo de aproximadamente 1 ps) para o fundo da banda, para depois realizar a recombinação radioativa (que leva da ordem de 100 ns), como ilustrado em (c). Em (a), no círculo vermelho pontilhado, temos indicado o trion negativo que fez parte do processo exemplificado.

É interessante notar também as ordens de grandeza entre os tempos envolvidos nos processos descritos. Enquanto a recombinação Auger acontece em uma escala de tempo da ordem de dezenas de ps, a recombinação radiativa entre elétrons e buracos, que gera a PL nesses nanomateriais, acontece em escalas de tempo da ordem de 100 ns. Ou seja, a recombinação Auger é aproximadamente 1000 vezes mais rápida do que recombinações radioativas. Já, o resfriamento do portador elevado para um nível energético mais elevado até o fundo da banda acontece em escalas de tempo de aproximadamente 1 ps. Dessa maneira, caso sejam gerados 2 ou mais éxcitons em um QD, a tendência é que todos eles decaiam rapidamente por recombinação Auger, muito antes de poderem recombinar radioativamente, até restar apenas 1 éxciton na nanopartícula. Por isso, muitas vezes, é atribuído à recombinação Auger como sendo uma das principais fontes que limitam a eficiência de emissão de luz em QDs [10, 66].

Na **Figura 2. 12**, temos um exemplo de 3 situações nas quais podem ocorrer a recombinação Auger. Na **Figura 2. 12(a)**, temos a situação onde foram gerados dois pares elétron-buraco no QD, também chamado de bi-éxciton. Já, nas **Figura 2. 12(b)** e **(c)**, temos, respectivamente, os casos onde existem dois elétrons e um buraco e dois buracos e um elétron, também conhecidos como trions negativo e positivo. A constante de tempo da recombinação Auger do bi-éxciton e a dos trions relacionam-se por [67, 68]:

$$\frac{1}{\tau_{XX}} = 2 \left( \frac{1}{\tau_{X^+}} + \frac{1}{\tau_{X^-}} \right) \quad (2. 29)$$

Onde  $\tau_{XX}$  é a constante de tempo do bi-éxciton, e  $\tau_{X^+}$  e  $\tau_{X^-}$  são as constantes de tempo dos trions positivo e negativo, respectivamente. Portanto, se  $\tau_{X^+} = \tau_{X^-}$ , obtemos que  $\tau_{X^+} = \tau_{X^-} = 4\tau_{XX}$ . Esse resultado faz sentido qualitativamente, se pensarmos do ponto de vista estatístico, uma vez que, com um bi-éxciton é possível fazer 4 combinações de trions diferentes. Esse resultado será bastante importante para as discussões realizadas no capítulo 4 dessa dissertação.



**Figura 2. 12:** Em (a), temos o exemplo de um bi-éxciton e, em (b) e (c), de trions negativo e positivo, respectivamente.

Por se tratar de um processo bastante presente em QDs, o efeito Auger foi amplamente estudado nos últimos anos. Desses estudos, podemos destacar os trabalhos a respeito da sua dependência com o tamanho da nanopartícula. Em 2000, foi reportada pela primeira vez a dependência linear do tempo de vida Auger de recombinação entre multi-éxcitons como função do volume, em QDs de CdSe [69]. Posteriormente, essa mesma tendência foi comprovada para diversos outros nanomateriais, tanto de *band gap* direto (CdSe, PbSe e InAs), como indireto (Ge) [70]. Atualmente, já é bem aceito que diversos nanomateriais conhecidos possuem essa mesma dependência, chamada inclusive de dependência “universal” do volume para QDs.

Quando falamos de aplicações, entender como o efeito Auger se comporta em QDs é de suma importância, uma vez que ele está envolvido em diversos processos que caracterizam esses nanomateriais. Ele possui relação direta, por exemplo, com o efeito da multiplicação de portadores [9], que é um processo bastante explorado na utilização de QDs como material absorvedor em células fotovoltaicas. Ele também é um processo crucial na aplicação de QDs em LEDs [10], uma vez que recombinações Auger são grandes fontes de decaimentos não-radioativos nesses nanomateriais. Porém, como veremos no capítulo 4 dessa dissertação, entender o efeito Auger em QDs pode ir muito além disso, uma vez que ele pode nos dar informações valiosas acerca da estrutura eletrônica desses nanomateriais.

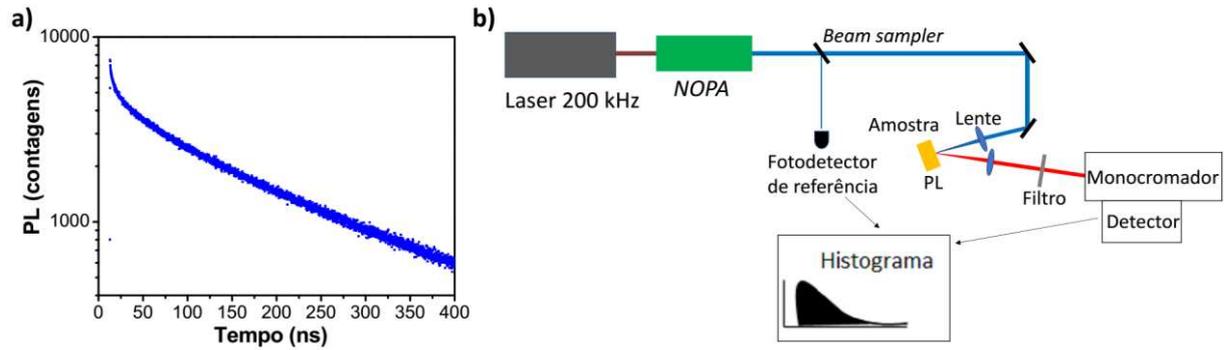
## 3 MÉTODOS EXPERIMENTAIS E AMOSTRAS

---

Nesse trabalho, foram empregadas diversas técnicas de espectroscopia e microscopia para estudar QDs CIS. Nesse capítulo, nas seções 3 à 3.4, serão descritos os fundamentos e metodologias dos principais experimentos realizados nessa dissertação. Já na seção 3.5, serão descritas algumas características das amostras estudadas.

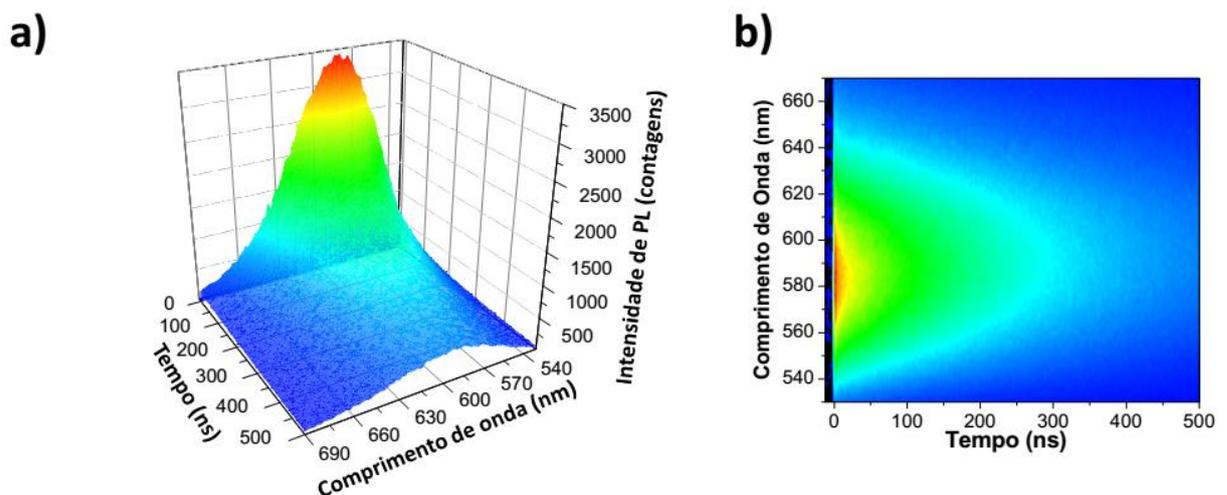
### 3.1 CONTAGEM DE FÓTONS ISOLADOS COM CORRELAÇÃO TEMPORAL

O experimento de Contagem de Fótons Isolados com Correlação Temporal (*Time Correlated Single Photon Counting*: TCSPC) é um método óptico amplamente utilizado para se realizar medidas da dinâmica de portadores em materiais emissores de luz em geral, e em particular, nanomateriais semicondutores. Nesse método, em nosso laboratório, é utilizado um laser de femtosegundos para excitar a amostra, enquanto é colhida a sua PL através de um sistema de lentes, onde a intensidade da PL é dependente do número de éxcitons criados. O sinal da amostra passa por um monocromador, que seleciona uma estreita faixa de comprimentos de onda previamente determinada, e assim é detectado. Enquanto isso, parte do pulso do bombeio é direcionado por um *beam sampler* para um fotodetector de referência. Esse pulso é utilizado como gatilho e, dessa maneira, é possível medir a diferença de tempo entre a PL detectada e o pulso de referência através da eletrônica do sistema. Esse processo é repetido por um número substancial de pulsos, obtendo-se uma análise estatística da dinâmica eletrônica da amostra, como mostrado na **Figura 3. 1(a)**. A **Figura 3. 1 (b)** ilustra o *setup* experimental usual para o experimento de TCSPC.



**Figura 3. 1:** (a) Exemplo de medida obtida através do experimento de TCSPC. Neste dado, podemos visualizar a dinâmica da fotoluminescência em uma das amostras de  $\text{CuInS}_2$  estudadas. (b) Esquema ilustrativo do *setup* experimental para o experimento de TCSPC.

Além da medida convencional de tempo de vida da PL obtida pelo experimento de TCSPC, é possível realizar essa mesma medida variando-se o comprimento de onda selecionado pelo monocromador. Com isso, podemos fazer um gráfico em 3 dimensões (como mostrado na **Figura 3. 2**) da intensidade da PL, tempo e comprimento de onda. Assim, além de informações da relaxação de portadores resolvida no tempo, temos informações também sobre sua evolução espectral, possibilitando estudos que envolvem difusão espectral ou transferências de carga ou energia.



**Figura 3. 2:** Exemplo da medida de TCSPC feita para diversos comprimentos de onda, varrendo todo espectro de fotoluminescência de uma das amostras de  $\text{CuInS}_2$  estudadas. (a) Visão frontal do gráfico. (b) Projeção do gráfico no plano perpendicular ao eixo da intensidade da PL.

Para realizar esses experimentos com o sistema de TCSPC, foi utilizado um sistema composto por um laser de fibra com base em Itérbio amplificado e um NOPA (Non-Colinear Optical Parametric Amplifier), no qual é possível gerar pulsos de laser da ordem de 30 fs, a uma taxa de repetição de 200 kHz. Além disso, com a utilização do NOPA, é possível selecionar o comprimento de onda de excitação desde 300 nm até 900 nm, aproximadamente. A detecção é feita através de um sistema de TCSPC Horiba Nanolog, com resolução temporal da ordem de 50 ps. O monocromador desse sistema possui resolução de 0,1 nm e consegue selecionar comprimentos de onda entre 350 e 900 nm. Essa faixa de comprimentos de onda nos permite o estudo de uma vasta gama de materiais, em particular, ela cobre todo o espectro de emissão possível para amostras do tipo CIS.

## 3.2 ABSORÇÃO TRANSIENTE

Assim como o TCSPC, o experimento de absorção transiente (ou também conhecido como bombeio e prova) é outra técnica vastamente utilizada no estudo da dinâmica ultrarrápida de portadores em materiais semicondutores. Porém, diferentemente do que é feito no experimento anterior, no experimento de bombeio e prova, é medida a variação temporal na transmitância (e conseqüentemente a variação na absorção) da amostra, após ela ser excitada.

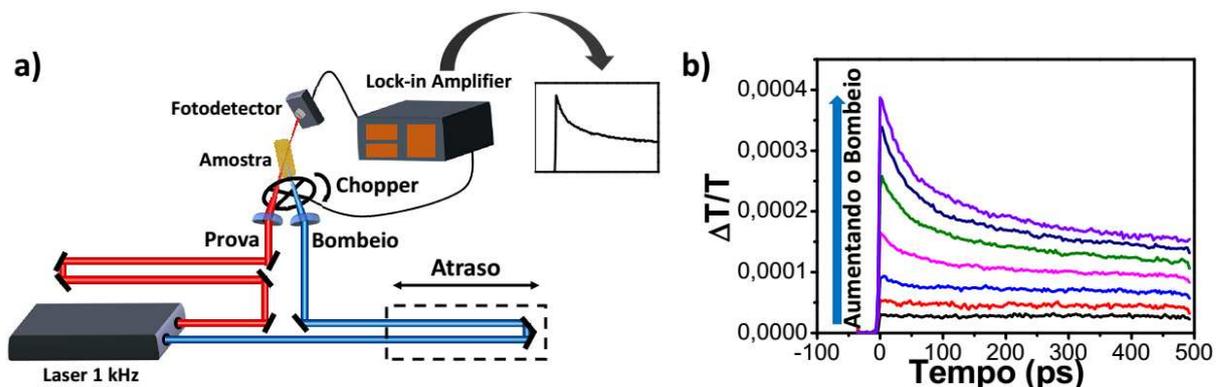
Basicamente, nesse experimento, são gerados dois pulsos de laser, que chamamos de “bombeio” e “prova”, como ilustrado na **Figura 3.3 (a)**. O pulso de bombeio excita a amostra, enquanto o pulso de prova testa as alterações na absorção de um determinado estado escolhido, com o passar do tempo. A ideia básica do experimento consiste em que podemos controlar a distância no caminho óptico percorrido pelo pulso de bombeio por meio de um estágio móvel, a linha de atraso, representada na **Figura 3.3 (a)**. Assim, conforme alteramos a posição do estágio móvel, alteramos a diferença entre o tempo de incidência desses dois pulsos. Essa diferença de tempo será dada por:

$$\Delta t = \frac{2\Delta l}{c} \quad (3.1)$$

onde  $c$  é a velocidade da luz e  $\Delta l$  é variação na posição do estágio móvel. Além disso, é posicionado um fotodetector depois da amostra, de maneira a monitorar a variação na transmitância ( $\Delta T$ ) do pulso de “prova” que a atravessa, conforme movemos a linha de atraso. Basicamente, é medida a transmitância com o pulso de bombeio ( $T_{com\ bombeio}$ ) incidindo na amostra e sem o pulso de bombeio ( $T_{sem\ bombeio}$ ). Para eliminar contribuições não relacionadas ao sinal da amostra, esse valor é normalizado pela transmitância sem o bombeio ( $T_{sem\ bombeio}$ ). Podemos também relacionar essa medida a uma variação no coeficiente de absorção  $\Delta\alpha$  (para  $\Delta\alpha$  pequeno) pela equação [71]:

$$\frac{T_{sem\ bombeio} - T_{com\ bombeio}}{T_{sem\ bombeio}} = \frac{\Delta T}{T} = -\Delta\alpha d \quad (3.2)$$

onde  $\Delta\alpha$  é a variação na absorção com e sem bombeio e  $d$  é a espessura da amostra. Caso o pulso de prova seja escolhido de forma ressonante com o primeiro pico de absorção da amostra, e incida na amostra instantes depois do pulso de bombeio, é esperado que, nesse momento, sua transmitância seja máxima, pois será o momento no qual a quantidade de portadores no estado excitado é maior. Porém, com o passar do tempo, os portadores devem relaxar para o estado fundamental, aumentando assim a absorção do pulso de prova na amostra. Como resultado, vemos a diminuição na variação da transmitância obtida no fotodetector com o passar do tempo, como mostrado na **Figura 3. 3 (b)**.



**Figura 3. 3:** Experimento de absorção transiente. (a) Imagem ilustrativa do *setup* experimental. (b) Exemplo de dados obtidos com o experimento de absorção transiente conforme é alterada a intensidade do feixe de bombeio.

Como estamos tratando de variações muito pequenas de sinal, seria impossível realizar essa medida sem o auxílio de técnicas para filtrar diversas fontes de ruído presentes durante o experimento. Assim, foi utilizada a técnica de detecção síncrona (ou *lock-in*), na qual são modulados os pulsos de bombeio e prova para distinguir os sinais provenientes da medida desejada e do ruído. Para realizar essa modulação, é utilizado um “*chopper*”, que é um dispositivo mecânico, com hélices internas e externas igualmente espaçadas. Essas hélices são dispostas em um disco que permite a passagem de luz a uma frequência determinada. Dessa maneira, é possível filtrar e amplificar apenas os sinais com as frequências desejadas.

O *setup* experimental, ilustrado na **Figura 3.3 (a)**, para a realização dessa técnica, consiste em um laser de femtosegundos de Titânio-Safira combinado com um Amplificador Óptico Paramétrico (*Optical Parametric Amplifier*: OPA). Com esse sistema, é possível gerar pulsos de laser ultracurtos (~100 fs), a uma taxa de repetição de 1 kHz, com comprimentos de onda que podem cobrir um largo espectro, do visível ao infra-vermelho (~400 – 2600 nm).

Tipicamente, para os estudos aqui realizados, o comprimento de onda do pulso de bombeio é selecionada em 400 nm (segundo harmônico do laser de Ti:safira), enquanto o feixe de prova é selecionado para testar ou a absorção na região do *gap* de energia da amostra ou no infravermelho, para medir absorções intrabanda.

### 3.3 FLUORESCÊNCIA POR ABSORÇÃO DE 2 FÓTONS

O experimento de Fluorescência por Absorção de Dois Fótons (F2PA) é uma técnica que pode medir, de maneira indireta, a seção de choque de absorção de dois fótons (2PA, do inglês 2-photon absorption) de uma determinada amostra. Para isso, utiliza-se o fato de que a relação entre a média temporal da intensidade da luminescência da amostra,  $\langle F(t) \rangle$ , e a média temporal da potência incidente nela,  $\langle Pot(t) \rangle$ , em um processo de 2PA é conhecida. Esse experimento foi proposto pela primeira vez no trabalho de Chris Xu e Watt W. Webb, e é descrito na referência [72]. Nesta seção, seguiremos os passos descritos nesse trabalho, que pode ser consultado para maiores detalhes.

Como 2PA é um processo de terceira ordem em relação ao campo eletromagnético, temos que o número de fótons absorvidos por QD, por unidade de tempo, deverá ser diretamente

proporcional à seção de choque de 2PA,  $\delta$ , e ao quadrado da intensidade de luz incidente  $I(\mathbf{r}, t)$  [73]. O número total de fótons absorvidos pela amostra,  $N_{abs}$ , também deverá ser proporcional à sua concentração  $C(\mathbf{r}, t)$  e à porção de volume  $V$  excitada da amostra. Com isso, temos:

$$N_{abs}(t) = \int_V dV I^2(\mathbf{r}, t) \delta C(\mathbf{r}, t) \quad (3.3)$$

Se desconsiderarmos os efeitos de fotodegradação e de saturação na amostra, podemos considerar o termo  $C(\mathbf{r}, t)$  constante. Se consideramos que é possível separar a parte temporal e espacial da intensidade, de maneira que  $I(\mathbf{r}, t) = I_0(t) \times S(\mathbf{r})$ , temos:

$$N_{abs}(t) = C \delta I_0^2(t) \int dV S^2(\mathbf{r}) \quad (3.4)$$

Além disso, a fotoluminescência emitida pela amostra e detectada pelo sistema é dada por:

$$F(t) = \frac{N_{abs}(t)}{2} \eta \varphi \quad (3.5)$$

onde  $\eta$  é a eficiência quântica de fotoluminescência,  $\varphi$  é a eficiência de coleta de luz pelo sistema e o fator  $\frac{1}{2}$  simplesmente se deve ao fato de que no processo de 2PA, são necessários 2 fótons absorvidos para gerar 1 fóton emitido. Logo, substituindo a equação (3.5) na equação (3.4), tirando a média temporal das funções nos dois lados da igualdade e introduzindo o termo

$g = \frac{\langle I_0^2(t) \rangle}{\langle I_0(t) \rangle^2}$ , obtemos:

$$\langle F(t) \rangle = \frac{1}{2} C \delta \eta \varphi g \langle I_0(t) \rangle^2 \int dV S^2(\mathbf{r}) \quad (3.6)$$

Se considerarmos que o feixe é focalizado na amostra com uma lente objetiva limitada por difração com iluminação uniforme\*, a distribuição espacial de energia do feixe  $\int dV S^2(\mathbf{r})$  no foco da lente pode ser obtida através de cálculos numéricos [74]:

$$\int_{V \rightarrow \infty} dV S^2(\mathbf{r}) \approx \frac{8n\lambda^3}{\pi^3(N.A.)^4} \quad (3.7)$$

onde foi considerado que a espessura da amostra é muito maior que a profundidade focal do feixe. Além disso  $N.A. = n \sin \theta$  é a abertura numérica do sistema e  $n$  é o índice de refração da amostra. Por conservação de energia, a intensidade do feixe na amostra será dada por:

$$I_0(t) = \frac{\pi(N.A.)^2}{\lambda^2} P(t) \quad (3.8)$$

onde  $\lambda$  e  $P(t)$  são respectivamente o comprimento de onda e a potência do feixe incidente. Portanto, substituindo as equações (3.7) e (3.8) na equação (3.6), obtemos:

$$\langle F(t) \rangle \approx \frac{1}{2} C \delta \eta \varphi g \frac{8n \langle P(t) \rangle^2}{\pi \lambda} \quad (3.9)$$

Como nesse experimento foi utilizado um laser pulsado, é necessário calcular o fator  $g$  para cada ciclo. Nesse caso, é conveniente definir a grandeza adimensional  $g = g_p / f \tau$ , onde  $f$  é a frequência do laser e  $\tau$  é a sua largura de pulso. Logo, a equação (3.9) fica:

$$\langle F(t) \rangle = \frac{1}{2} C \delta \eta \varphi \frac{g_p}{f \tau} \frac{8n \langle P(t) \rangle^2}{\pi \lambda}. \quad (3.10)$$

---

\* Na prática essa condição pode ser alcançada colocando-se uma abertura de tamanho bem menor que a área do feixe antes da lente que focaliza o pulso de laser na amostra.

Para pulsos com distribuição de intensidade temporal gaussiana, temos  $g_p = 0,664$ , enquanto para uma distribuição hiperbólico-secante ao quadrado,  $g_p = 0,588$ . Por essa equação, podemos notar que  $\langle F(t) \rangle \propto \langle P(t) \rangle^2$ , que é uma propriedade característica do processo de 2PA. Na prática, essa relação é bastante útil, e pode ser utilizada para determinar se o sinal obtido durante o experimento realmente é decorrente de 2PA e não de absorção linear (1PA) ou processos decorrentes de absorções de 3 ou mais fótons.

Se fizermos um gráfico da área do espectro de fotoluminescência (**Figura 3.4 (a)**) das amostras em função da potência do pulso de incidência ao quadrado, devemos obter uma reta (**Figura 3.4 (b)**) de coeficiente angular  $\delta \frac{1}{2} \frac{g_p}{f\tau} \frac{8nc\eta\phi}{\pi\lambda}$ . Ou seja, para determinarmos a seção de choque de 2PA, basta termos conhecimento de todos os parâmetros contidos nessa expressão e comparar com o coeficiente angular obtido no experimento. Porém, na prática, isso pode ser inviável, e por isso, é utilizado um método comparativo para realizar essa medida. Nesse trabalho, utilizamos como referência uma amostra do corante orgânico rodamina-B, cujo espectro da seção de choque de 2PA,  $\delta_R$ , já é bem estabelecido na literatura [75]. Se fizermos a medida de F2PA desse corante nas mesmas condições à medida feita na amostra estudada, podemos considerar que todos os parâmetros contidos na equação (3.10), que são relacionados ao pulso de laser e a eficiência de coleta da luz emitida, serão iguais para ambas. Logo, se dividirmos a equação (3.10) para o caso da amostra estudada e para referência, obtemos a sua seção de choque de 2PA,  $\delta_A$ :

$$\delta_A = \delta_R \frac{\langle F(t) \rangle_A C_R \eta_R \langle P(t) \rangle_R^2}{\langle F(t) \rangle_R C_A \eta_A \langle P(t) \rangle_A^2} \quad (3.11)$$

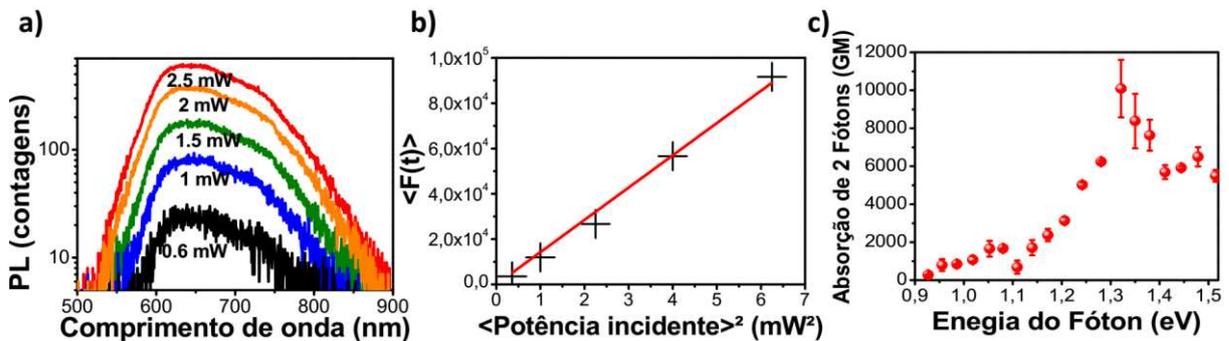
onde o sub índice “A” foi utilizado para identificar os parâmetros da amostra estudada e o “R”, os parâmetros da referência. Nesse cálculo, foi aproximado que a eficiência de coleta e o índice de refração, tanto para a solução contendo rodamina-B, quanto para as soluções contendo as amostras estudadas, são iguais. Isso é possível pois tanto a referência quanto as amostras estão dispersas em solvente orgânico como Hexano ou Metanol, cujos índices de refração são todos próximos de 1,35, e todas amostras são medidas em cubetas de quartzo idênticas. Também, foi considerado para esse experimento que as eficiências quânticas de emissão das amostras não mudam para absorção de 1 e 2 fótons. As concentrações das amostras estudadas foram obtidas utilizando-se a lei de Beer-Lambert:

$$O.D. = C\epsilon l \quad (3.12)$$

onde  $O.D.$  é a densidade óptica de absorção,  $\epsilon$  é o coeficiente de extinção molar e  $l$  é a distância que a luz viaja no material. A densidade óptica pode ser facilmente obtida através do espectro de absorção linear da amostra. Já o coeficiente de extinção molar pode ser relacionado diretamente à seção de choque de absorção linear pela constante de Avogadro:

$$\sigma \cong 3,82 \times 10^{-21} \epsilon \quad (3.13)$$

onde  $\sigma$  é dado em  $cm^2$  e  $\epsilon$  é dado em  $M^{-1}cm^{-1}$ . A seção de choque de absorção linear foi calculada considerando-se que a absorção de fótons em QDs segue uma distribuição probabilística de Poisson [76-78]. Esse cálculo será mostrado em mais detalhes no capítulo 4.



**Figura 3. 4:** Exemplos de dados obtidos no experimento de fluorescência por 2PA. Em (a), vemos espectros de PL coletados para diversas potências incidentes diferentes. Em (b), podemos ver um gráfico da fotoluminescência integrada dos espectros dessa amostra em função da potência incidente. Em (c), temos um exemplo de espectro da seção de choque de 2PA obtidos através do experimento de FA2F.

O *setup* para o experimento está descrito na **Figura 3. 5**. O sistema laser utilizado para esse experimento foi o mesmo descrito na seção 3.2, utilizado para o experimento de absorção transiente. Com o auxílio de uma placa de meia-onda e um polarizador, a energia por pulso incidente era variada entre 0,1 e 3,0  $\mu J$ . Assim, para cada comprimento de onda utilizado, foi possível excitar a amostra com diversas potências diferentes (**Figura 3. 4 (a)**) e assim testar

a relação quadrática dada pela equação (3.10) (Figura 3. 4 (b)) entre a média temporal da potência incidente e a média temporal da fotoluminescência da amostra.

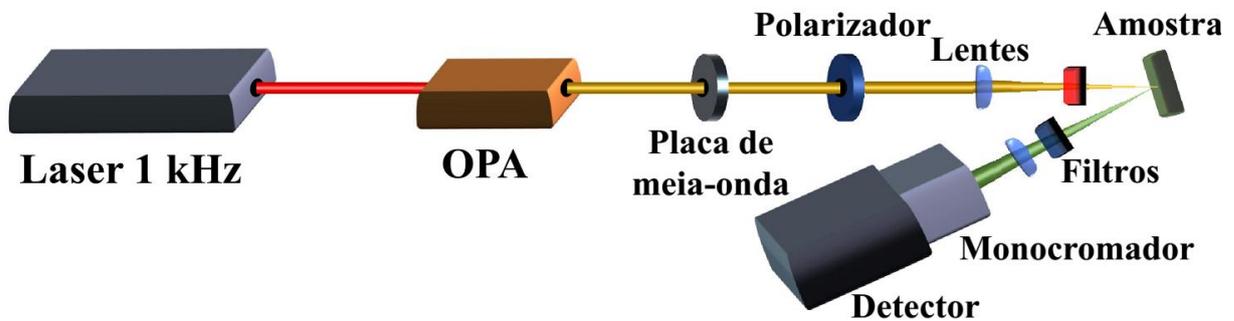
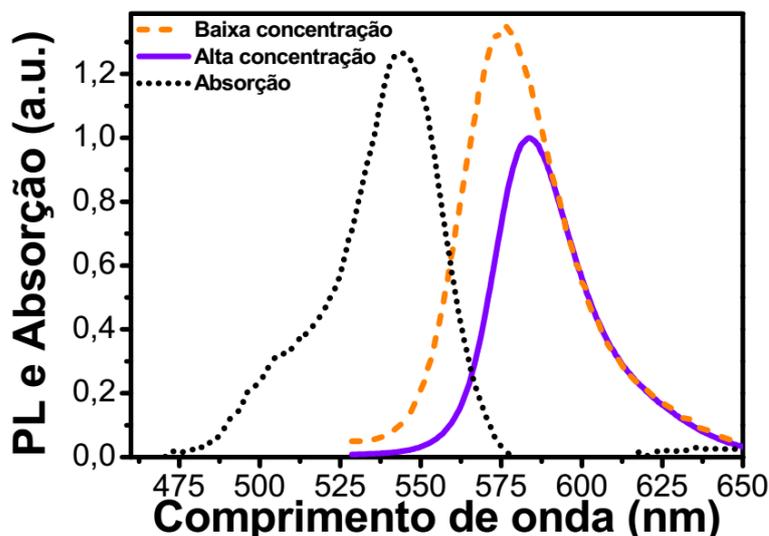


Figura 3. 5: Ilustração do *setup* utilizado para o experimento de F2PA.

Para a realização desse experimento, são necessárias concentrações relativamente altas nas amostras (consideramos aqui altas concentrações soluções com densidade óptica maior do que 0,1 no seu pico de absorção), o que pode gerar efeitos de filtro interno que atenuam de maneira significativa o sinal dos espectros medidos. O efeito de filtro interno [79] é basicamente constituído por dois processos, o efeito de absorção primário e o efeito de absorção secundário. O efeito de absorção primário acontece quando o pulso de excitação é atenuado antes de chegar na região da amostra onde a fotoluminescência é coletada pela óptica do sistema. No experimento de F2PA, esse processo pode ser considerado desprezível, visto que os fótons utilizados para excitar a amostra possuem energias baixas o suficiente para que a absorção linear possa ser desconsiderada. Já o efeito de absorção secundário, também conhecido como reabsorção, acontece quando a fotoluminescência é reabsorvida pela própria amostra antes de poder ser detectada pela ótica do sistema. Como pode ser visto na Figura 3. 6, existe uma sobreposição entre o espectro de fotoluminescência e o espectro de absorção, o que faz com que esse efeito cause atenuações consideráveis nos espectros detectados. Esse processo não pode ser eliminado do experimento, porém é possível achar um fator multiplicativo nas áreas dos espectros para corrigi-lo. Para isso, realizamos também a medida de PL nas amostras a baixa concentração (consideramos baixa concentração soluções com densidade óptica menor que 0,1 no pico de absorção), onde os efeitos da reabsorção podem ser desconsiderados. Depois, normalizamos os espectros de PL de maneira que eles se sobreponham na região onde não há reabsorção (como ilustrado na Figura 3. 4). Assim, podemos determinar o fator multiplicativo

entre as áreas dos espectros com e sem efeitos de reabsorção. Com esse fator, podemos corrigir as áreas medidas e assim ter uma medida muito mais exata da seção de choque de 2PA.



**Figura 3. 6:** Ilustração do efeito de filtro interno no espectro de PL da Rodamina-B. O espectro de PL a baixa concentração está ilustrado pela linha tracejada laranja, o espectro de PL a alta concentração pela linha contínua roxa e o espectro de absorção linear pela linha pontilhada preta.

### 3.4 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO (TEM)

No estudo de materiais, frequentemente é importante o conhecimento acerca da estrutura, morfologia e propriedades intrínsecas dos objetos estudados. Porém, com o avanço da ciência e das novas tecnologias, essas estruturas foram ficando cada vez mais diminutas, dificultando o seu estudo com os métodos de microscopia óptica existentes. Nesse contexto, em 1931 [80], surgiu a Microscopia Eletrônica de Transmissão (*Transmission Electron Microscopy: TEM*), que é uma técnica amplamente utilizada para se realizar imagens de nanopartículas. Nesta técnica, um feixe de elétrons incide sobre uma amostra, interagindo com ela. Parte dos elétrons são refletidos, enquanto outra parte a atravessa. Analisando os padrões dos elétrons que a atravessam, com um sistema de detecção adequado, é possível formar imagens das partículas estudadas, como mostrado na **Figura 3. 7(a)**.

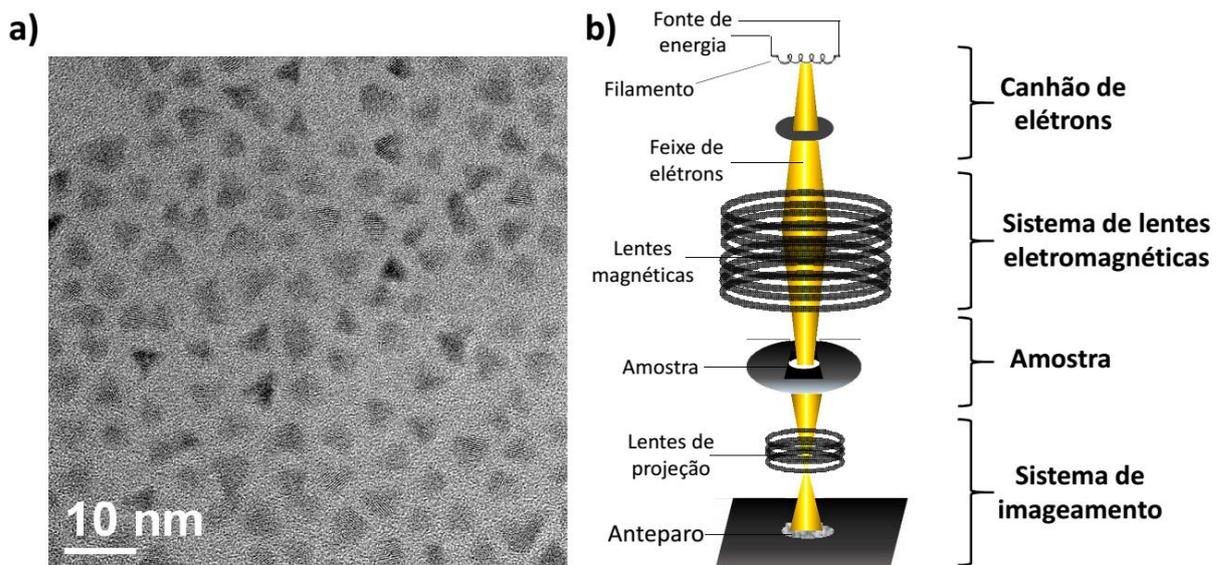
Um dos grandes diferenciais dessa técnica, em relação a outros métodos conhecidos, é a sua enorme resolução. Enquanto por meio de métodos ópticos de microscopia, é possível atingir no máximo resoluções da ordem de 200 nm, com TEM é possível chegar a até 0,1 nm. Podemos entender isso se compararmos as características ondulatórias do elétron e do fóton. Em teoria, a maior resolução ( $d$ ) possível, alcançada por meio de microscopia óptica,

é limitada pelo comprimento de onda da luz ( $\lambda$ ) e a abertura numérica do sistema (N.A.), conforme a equação [81]:

$$d \sim \frac{\lambda}{N.A.} \quad (3.14)$$

Ou seja, menores comprimentos de onda, levam a melhores resoluções. Enquanto a luz tem comprimentos de onda da ordem de  $10^{-7}$  m, um elétron acelerado relativisticamente em um experimento de TEM tem um comprimento de onda de Broglie muito menor, da ordem de  $10^{-12}$  m. Ou seja, apesar de, na prática, vermos um aumento comparativo na resolução de até 2000 vezes, na teoria, ele poderia ser ainda maior. Isso só não acontece, porque a resolução teórica é muito afetada por diferentes tipos de aberrações intrínsecas a lentes eletromagnéticas, como aberrações esféricas, cromáticas, astigmáticas, entre outras. Mesmo assim, isso já representa um avanço significativo, ampliando consideravelmente o alcance de estudos de microscopia em nano-escala.

Como ilustrado na **Figura 3. 7(b)**, podemos simplificar o experimento de TEM dividindo-o em 4 principais etapas: o canhão de elétrons, o sistema de lentes eletromagnéticas (ou lentes condensadoras), a amostra e o sistema de imageamento.



**Figura 3. 7:** (a) Exemplo de imagem de uma amostra de pontos quânticos de  $\text{CuInS}_2$  obtida através de TEM. (b) Esquema ilustrativo do experimento de TEM.

O canhão de elétrons geralmente consiste em um circuito contendo um filamento, por onde passa corrente elétrica, e um anodo, para ejetar e acelerar os elétrons em direção ao experimento. Tipicamente, em TEM, os elétrons são acelerados com potenciais de 100 a 400 kV, o que já garante que o feixe possua o comprimento de onda necessário para o experimento. Depois, os elétrons passam por um sistema de lentes eletromagnéticas, que têm como função principal focalizar o feixe em direção à amostra. Diferentemente do que ocorre em lentes ópticas, em lentes eletromagnéticas, é possível alterar a sua distância focal controlando apenas a corrente elétrica que passa por elas. Apesar dessa facilidade, essas lentes geralmente possuem um controle bastante sensível e susceptível a diversos tipos de aberrações intrínsecas, que limitam consideravelmente a resolução da imagem obtida.

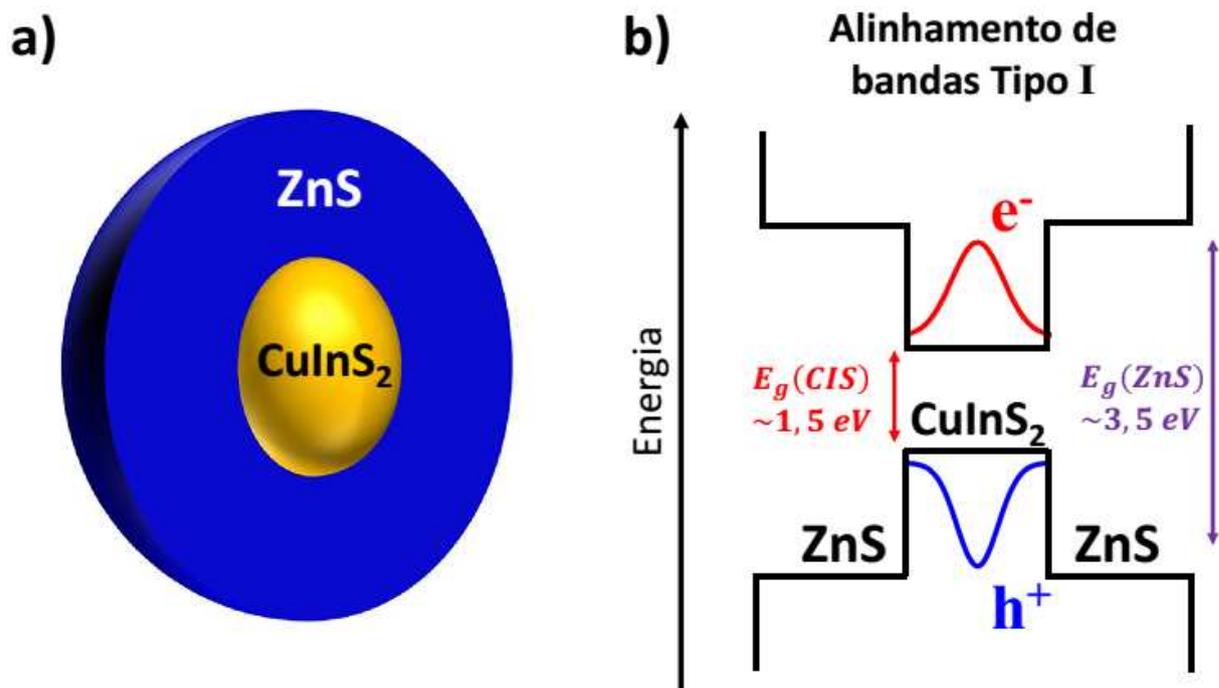
Depois de passar pelas lentes eletromagnéticas, o feixe é focalizado na amostra. Ao contrário de um feixe de luz, um feixe de elétrons carrega partículas massivas e carregadas, o que pode acarretar em fortes interações com o objeto estudado e gerar uma série de sinais secundários indesejáveis. Além disso, caso a amostra contenha resíduos não desejáveis, como compostos orgânicos ou algum resquício de umidade, o experimento certamente será prejudicado. Outro grande fator limitante para a realização desse experimento é que a amostra deve ser transparente a elétrons. Geralmente, essa condição só pode ser satisfeita para amostras extremamente finas, com menos de 200 nm de espessura.

Após atravessar a amostra, o feixe de elétrons passa por um conjunto de lentes projetoras, que têm como função projetar e magnificar a imagem ou os padrões de difração obtidos. A imagem pode ser projetada em uma câmera CCD, em uma tela fosforescente ou até em um filme fotográfico. Além de informações acerca da morfologia dos materiais estudados, com TEM também é possível ter informações sobre a estrutura cristalina, defeitos, relações de orientações entre fases, entre outras.

### 3.5 AMOSTRAS ESTUDADAS

#### 3.5.1 Estrutura

As amostras estudadas nessa dissertação consistem em QDs com uma estrutura núcleo/casca, onde a casca é composta de ZnS e o núcleo de CIS, como ilustrado na **Figura 3. 8 (a)**. Assim, as bandas energéticas nesses nanomateriais se alinham de maneira a formar uma estrutura do tipo I, na qual os elétrons e buracos são confinados no seu núcleo, como ilustrado na **Figura 3. 8 (b)**. É importante ressaltar que esse tipo de estrutura é essencial para os estudos desenvolvidos nessa dissertação, uma vez que a casca de ZnS passiva a superfície do nanomaterial, eliminando defeitos de superfície que são conhecidos por gerar decaimentos não-radioativos [82]. Com isso, devido ao crescimento dessa casca, QDs CIS aumentam sua eficiência quântica de emissão de valores próximos à 5% até valores superiores à 80% [46, 82]. Além disso, devido à grande diferença nas energias dos *band gaps* dos materiais ZnS e CIS, esse tipo de estrutura também é importante por evitar a formação de trions nesses QDs durante os experimentos, devido a efeitos de foto-ionização [83-85].



**Figura 3. 8:** Em (a) temos uma ilustração da estrutura dos QDs estudados, com um núcleo de CIS e uma casca de ZnS. Em (b) podemos ver o alinhamento do tipo I das bandas energéticas que essa estrutura gera. Com esse alinhamento, elétrons e buracos são confinados no núcleo do nanomaterial.

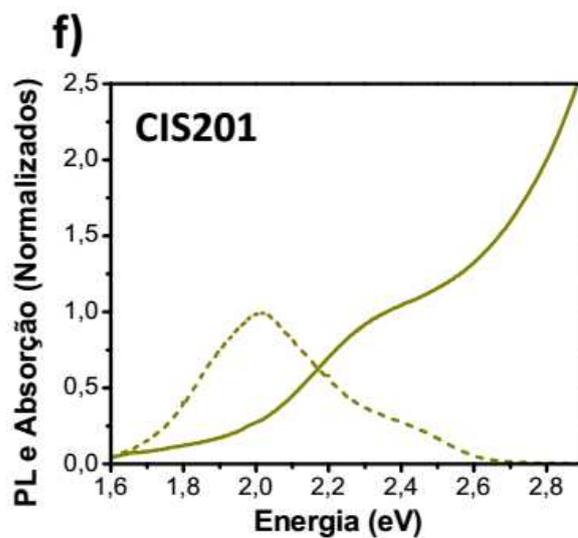
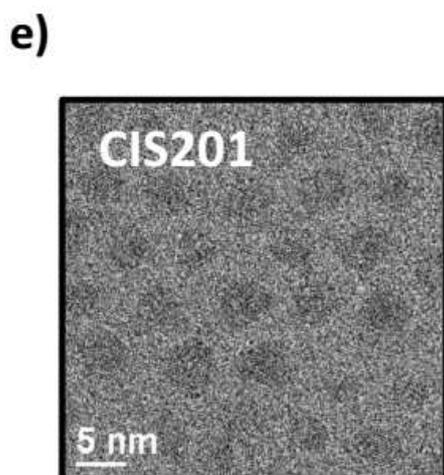
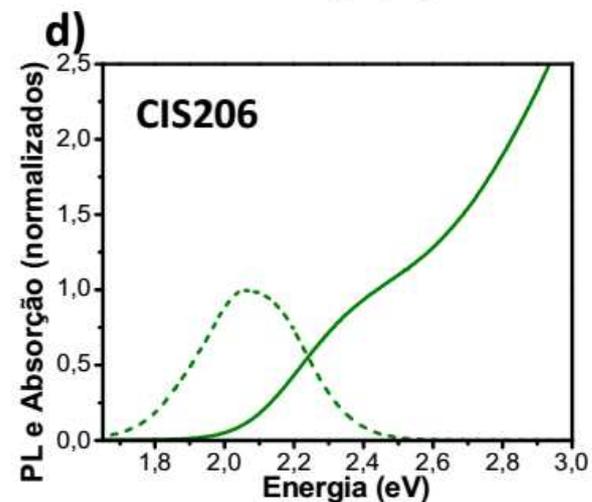
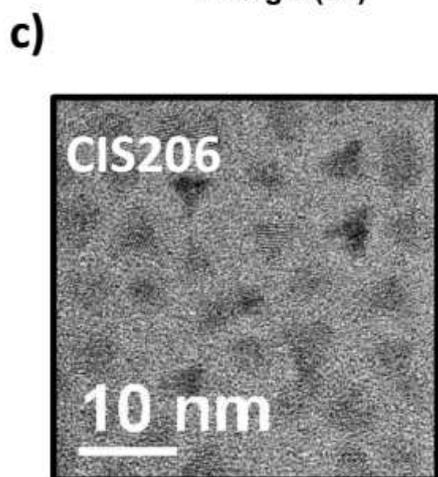
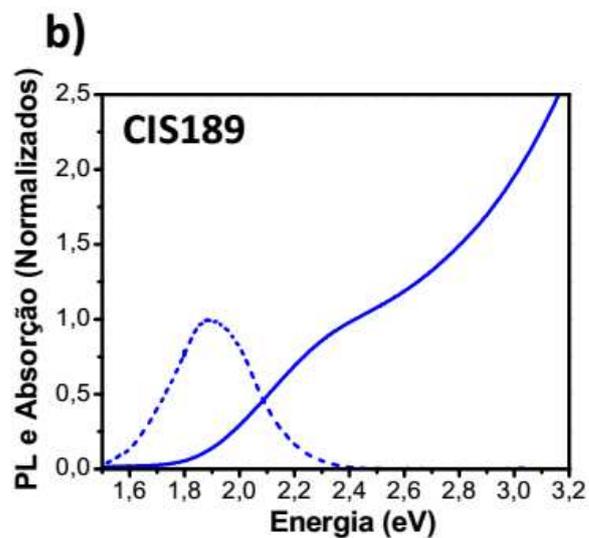
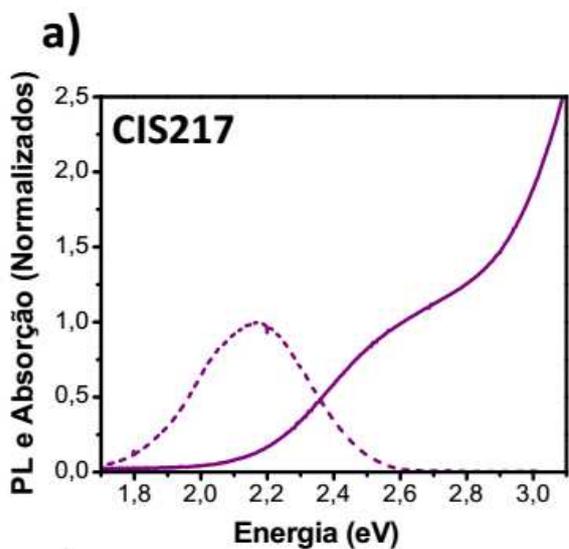
### 3.5.2 Síntese

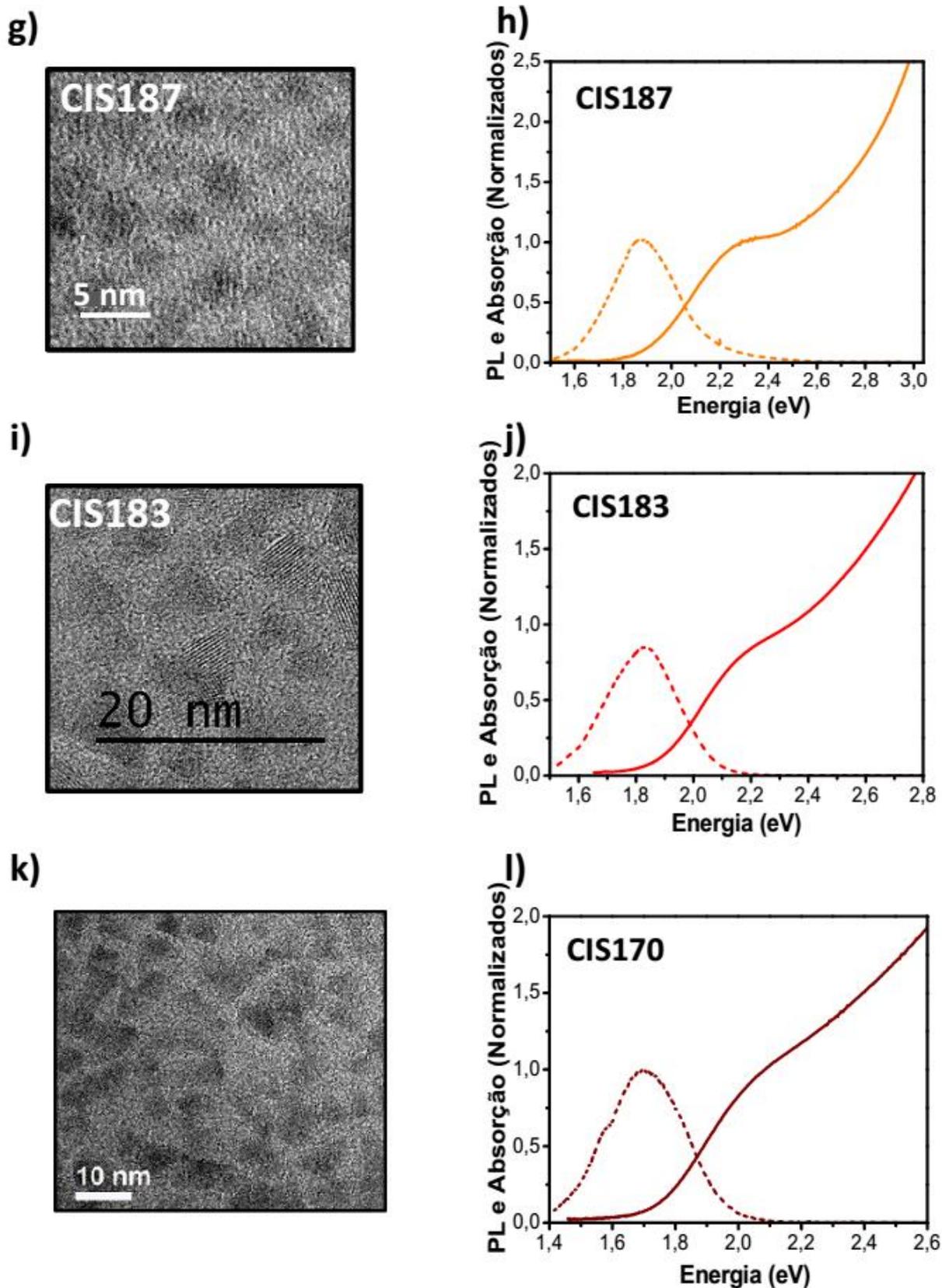
As amostras estudadas foram sintetizadas e fornecidas por meio de uma colaboração com a empresa norte americana UbiQD, LCC. O método empregado para a síntese está descrito em detalhes na referência [20]. Resumidamente, nesse método são utilizados iodeto de cobre e acetato de índio, que reagem com 1-dodecanethiol (DDT) em um frasco de três tubuladoras. Então, após formar a solução, o frasco é aquecido até 230°C. Conforme a temperatura da solução aumenta, a sua cor muda progressivamente de verde para amarelo, vermelho e preto, indicando um aumento no tamanho das nanopartículas. Dessa maneira, é possível controlar o tamanho dos QDs variando-se os parâmetros de temperatura e tempo de aquecimento. Uma das principais características desse método é que o DDT utilizado serve tanto como precursor do enxofre presente na composição desses QDs quanto como solvente, o que elimina a necessidade de utilização de solventes adicionais. Além disso, a utilização do DDT leva a um grande excesso de enxofre na reação, fazendo com que praticamente todo o cobre e índio sejam consumidos, gerando um rendimento químico extremamente elevado (>90%). Dessa maneira, esse método é particularmente interessante para sínteses em larga escala, uma vez que o desperdício de solvente é mínimo.

Para o crescimento da casca de ZnS, a solução de QDs é diluída em 1-octadeceno e degaseificado 3 vezes. Essa solução é então misturada com estearato de zinco dissolvido em trioctilfosfina e aquecida. Novamente, a espessura da casca pode ser controlada através da temperatura e do tempo de aquecimento. É importante notar que o formato das partículas não é alterado com o crescimento da casca, conforme mostrado em [20], através de imagens de TEM. Essa observação é particularmente importante aqui, uma vez que diversas das análises nessa dissertação se baseiam no formato das nanopartículas. Além disso, o crescimento da casca de ZnS faz com que a eficiência quântica de emissão desses QDs aumente de cerca de 5-10% para mais de 80%, devido a passivação da sua superfície, que inibe diversas fontes de decaimentos não-radioativos.

### 3.5.3 Caracterização Inicial

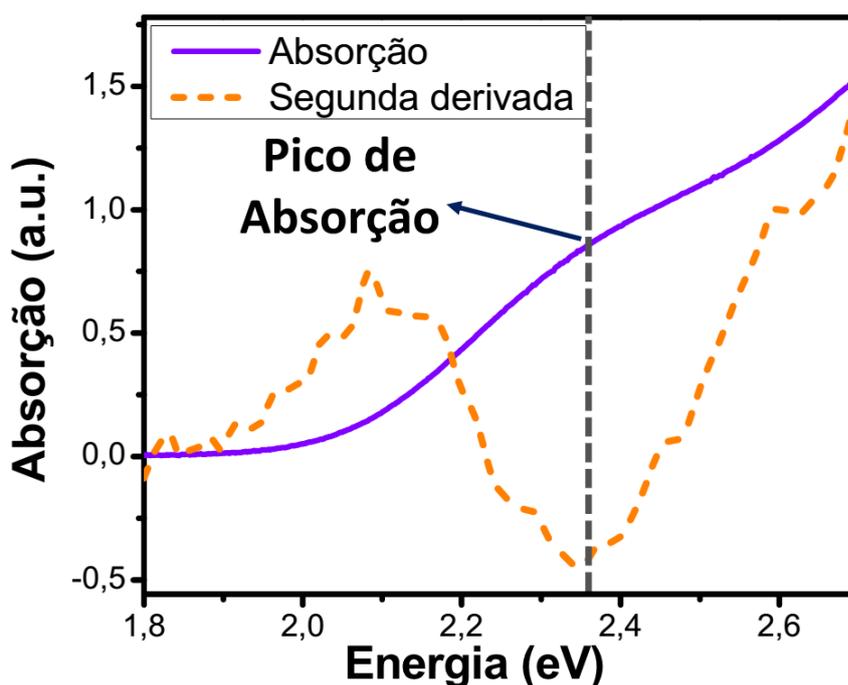
Nessa dissertação, foram estudadas diversas amostras CIS, com diferentes tamanhos e formatos. Para todas as medidas ópticas realizadas nesse trabalho, as amostras eram mantidas em uma cubeta de quartzo de 1 mm de espessura e dissolvidas em hexano. As concentrações eram variadas de acordo com a necessidade do experimento, podendo chegar a possuir uma densidade óptica de 0,1 até valores próximos de 1,0. Na **Figura 3. 9**, à esquerda, temos as imagens de TEM das amostras estudadas, e à direita, os seus respectivos espectros de absorção e PL. Durante esse trabalho, iremos nos referir a essas amostras utilizando o código no formato CISX, no qual X é a energia do pico da PL da amostra referida vezes 100, em eV. Dessa maneira, por exemplo, o código CIS217 refere-se à amostra cujo pico de PL corresponde a 2,17 eV. É importante mencionar também que, em duas das amostras (CIS217 e CIS198), não foi possível obter-se imagens nítidas de TEM, até a escrita dessa dissertação.





**Figura 3. 9:** Imagens de TEM e espectros de absorção linear e fotoluminescência das amostras estudadas. Nas amostras em (a) e (b) (CIS217 e CIS198), não foi possível obter-se imagens nítidas de TEM, até a data de escrita desse trabalho.

Pela **Figura 3. 9**, podemos notar que essas amostras possuem um primeiro pico de absorção linear pouco definido, o que pode dificultar a determinação da sua posição exata. Dessa maneira, optamos por utilizar a segunda derivada do seu espectro de absorção linear para determinar essa posição. Assim, como foi ilustrado na **Figura 3. 10**, a energia do primeiro pico excitônico foi definida como sendo a posição de mínimo do gráfico correspondente à sua segunda derivada.



**Figura 3. 10:** Ilustração do método utilizado para determinar a posição da primeira transição por absorção linear. A linha contínua em roxo representa o espectro de absorção linear e a linha tracejada em laranja, a sua segunda derivada. Definimos a posição do pico de absorção como sendo o ponto de mínimo da sua segunda derivada.

Além disso, como podemos ver nas imagens de TEM, na **Figura 3. 9**, esses QDs têm como característica possuir uma alta variabilidade morfológica. Podemos notar que alguns deles apresentam formatos predominantemente piramidais, enquanto outros, predominantemente esféricos. Assim, na **Tabela 3. 1**, temos um resumo de algumas das características ópticas e morfológicas das amostras estudadas:

**Tabela 3. 1** Algumas características ópticas e morfológicas das amostras estudadas.

<b>Código</b>	<b>PL (eV)</b>	<b>Absorção (eV)</b>	<b>Stokes Shift (eV)</b>	<b>Formato Predominante</b>
<b>CIS217</b>	2,17	2,55	0,38	Sem imagem
<b>CIS189</b>	1,89	2,32	0,43	Sem imagem
<b>CIS206</b>	2,06	2,34	0,28	Piramidal
<b>CIS201</b>	2,01	2,29	0,28	Esférico
<b>CIS187</b>	1,87	2,25	0,38	Esférico
<b>CIS183</b>	1,83	2,14	0,31	Piramidal
<b>CIS170</b>	1,70	2,06	0,36	Piramidal

## 4 ESTUDO DA DINÂMICA ULTRARRÁPIDA EM QDS CIS

---

### 4.1 INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, QDs vêm se mostrando promissores para utilização em diversas novas aplicações, como marcadores biológicos [14, 86], em lasers [87], em LEDs [88, 89] e na nova geração de células fotovoltaicas [6, 90]. Aos poucos, esses novos nanomateriais vêm se consolidando, inclusive já sendo utilizados em produtos que são comercializados em larga escala, como em TVs [91] e em concentradores solares luminescentes [22]. Esse sucesso, em parte, deve-se a grande quantidade de esforços que foram empregados nas últimas décadas com o objetivo de aprimorar as técnicas de síntese existentes e a compreensão dos fenômenos físicos envolvidos. Em particular, estudos da dinâmica dos portadores nesses nanomateriais semicondutores vêm se mostrando imprescindíveis para o completo entendimento da física que rege seu comportamento. Através desses estudos, por exemplo, é possível mapear fontes de decaimentos radioativo e não-radioativo, provendo o conhecimento necessário para a criação de novas nanoestruturas com propriedades opto-eletrônicas desejáveis, como por exemplo, maior eficiência de emissão de luz [10, 66, 92]. Também, dessas análises, é possível aumentar a compreensão de fatores que influenciam a dinâmica de transferência de carga entre QDs e camadas transportadoras de elétrons ou buracos em dispositivos, aumentando assim o desempenho de novas tecnologias, como LEDs ou células solares. Por isso, estudar a dinâmica de portadores em QDs é importante não somente do ponto de vista da física fundamental, como também, é essencial para viabilizar a sua utilização em aplicações. [92]

Podemos destacar também a importância de investigar como esses portadores se comportam à medida que é alterado o tamanho das partículas estudadas. Isso porque, como sabemos, portadores de cargas interagem por meio de forças Coulombianas, que são inversamente proporcionais ao quadrado da distância entre eles. Quando tratamos de QDs, que tipicamente possuem tamanhos entre 3-10 nm de diâmetro, estamos dentro de uma região onde elétrons e buracos podem possuir fortes interações entre si. Isso pode gerar uma série de efeitos, como decaimentos não-radioativos devido ao efeito Auger ou como a multiplicação de portadores [9]. Por isso, estudos da dinâmica de portadores em função do tamanho da

nanopartícula foram feitos de maneira extensiva em diferentes tipos de QDs nos últimos anos, como PbS/PbSe [9], CdSe [69], peroviskitas [77, 93], entre diversos outros[70].

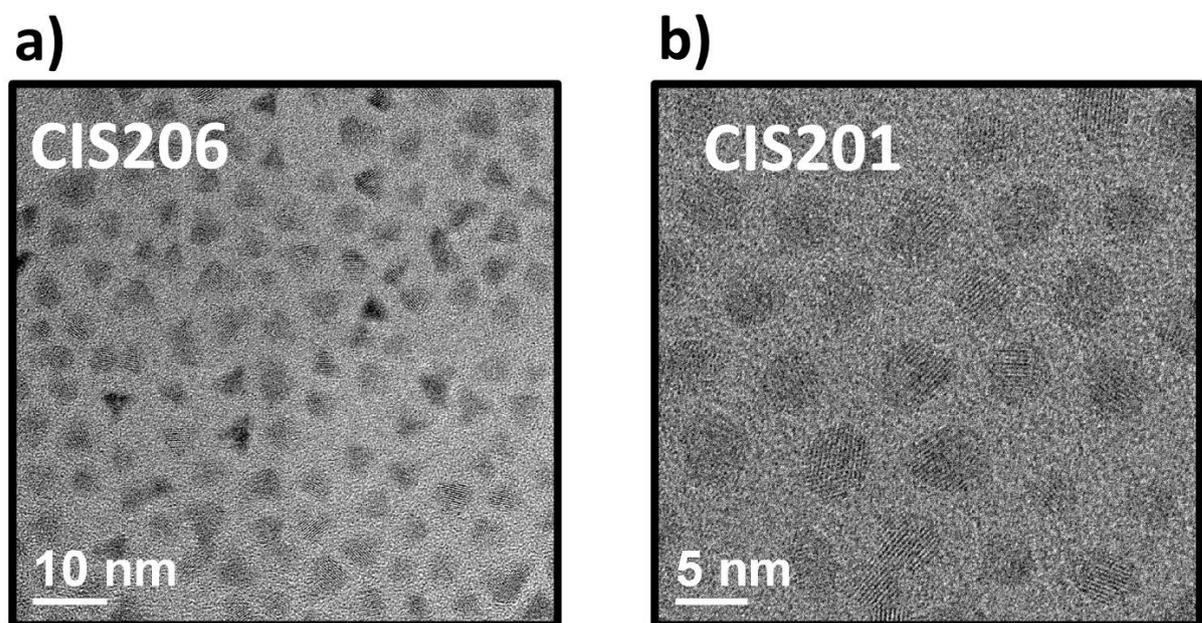
Porém, apesar da importância desse tipo de trabalho, pouco se encontra na literatura acerca da dependência da dinâmica dos portadores com o tamanho em QDs CIS. Na verdade, existem grandes dificuldades em se estudar diversas propriedades ópticas em função do tamanho, nesse material [54]. Até a data da escrita dessa dissertação, por exemplo, existem apenas dois trabalhos que relacionam coeficiente de extinção molar com o tamanho das nanopartículas, dados nas referências [94, 95], e possuem resultados bem divergentes. Nos dois trabalhos, são obtidas curvas empíricas entre a dependência do coeficiente de extinção molar no primeiro pico de absorção com o tamanho da partícula. Porém, na referência [95], a relação é dada por  $\varepsilon(E_1) = 11430d^{2,147}$ , enquanto na [94], essa relação é dada por  $\varepsilon(E_1) = (830 \pm 660)d^{3,7 \pm 0,6}$ . Também, existe um trabalho teórico, dado na referência [96], que relaciona o *band gap* desses QDs com o seu tamanho. A relação encontrada nesse trabalho foi confirmada experimentalmente para QDs piramidais, na referência [97]. No entanto, ao medirmos a posição do pico de absorção e o coeficiente de extinção molar nas amostras utilizadas nessa dissertação, e compararmos com os tamanhos previstos para elas por essas duas referências, obtivemos também resultados bastante divergentes, como ilustrado na **Tabela 4. 1**

**Tabela 4. 1** Comparação entre o tamanho previsto dos QDs estudados, segundo algumas fontes da literatura.

<b>Código</b>	<b>Tamanho segundo a referência [94] (nm)</b>	<b>Tamanho segundo a referência [96] (nm)</b>
<b>CIS217</b>	*	1,6
<b>CIS206</b>	*	1,9
<b>CIS189</b>	*	2,0
<b>CIS201</b>	2,5	2,1
<b>CIS187</b>	3,0	2,2
<b>CIS183</b>	3,3	2,4
<b>CIS170</b>	3,1	2,7

\* As amostras estudadas com menores coeficientes de extinção molar estavam fora do alcance dado pela curva empírica da referência utilizada para a comparação.

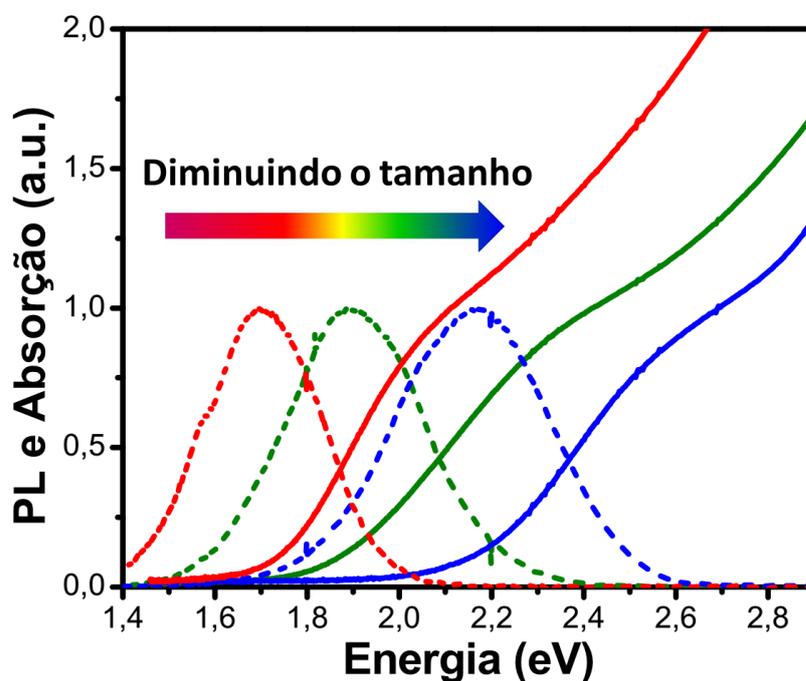
Um dos grandes motivos para existir tanta discrepância nos valores esperados de tamanho em relação às propriedades ópticas em QDs CIS pode ser atribuído a sua morfologia. QDs CIS possuem uma alta variabilidade morfológica, podendo apresentar tanto formatos piramidais, como podemos ver na **Figura 4. 1(a)**, como esféricos, como mostrado na **Figura 4. 1(b)**. Os motivos que determinam o formato do QD são relacionados com a sua síntese, e podem estar associados a vários fatores, como tamanho, composição e o método utilizado para criar uma estrutura de casca nas nanopartículas [46].



**Figura 4. 1:** Imagens de TEM de alguns dos QDs CIS com casca de ZnS estudados. Podemos notar que a amostra em (a) possui formato predominantemente piramidal, enquanto, em (b), possui formato predominantemente esférico.

Outras dificuldades encontradas em QDs CIS estão relacionadas a algumas peculiaridades presentes em suas propriedades ópticas. Diferentemente dos QDs chamados de binários (que possuem apenas 2 elementos em sua composição), QDs CIS são susceptíveis a sínteses não estequiométricas [46, 98]. Além disso, suas propriedades ópticas, como PL e absorção, não dependem apenas do seu tamanho, como visto em QDs binários, mas também da razão entre as concentrações de Cu e In presentes em sua estrutura. Adicionalmente, devido a essa estrutura incomum, esses QDs possuem um largo espectro de PL e um primeiro pico excitônico de absorção pouco definido, como podemos ver na **Figura 4. 2**. Isso dificulta ainda

mais a medida exata dessas propriedades ópticas, causando divergências entre os trabalhos que estudam as suas dependências com o tamanho.



**Figura 4. 2:** Exemplos de espectro de emissão (linhas pontilhadas) e absorção (linha contínua) de algumas das amostras CIS estudadas.

Tendo em vista todas as dificuldades mencionadas, optamos nesse trabalho por uma abordagem alternativa, na qual utilizamos a seção de choque de absorção linear medida em 400 nm (3,1 eV) como uma medida proporcional ao volume dessas nanopartículas. Dessa maneira, podemos evitar o problema oriundo da alta variabilidade morfológica desses QDs, uma vez que já foi comprovado que, em regiões espectrais com alta densidade de estados, como é o caso de 3,1 eV para CIS e outros nanomateriais, a dependência entre a seção de choque de absorção e o volume é linear, independentemente do formato do nanomaterial. Temos na literatura estudos que comprovam essa dependência tanto para QDs esféricos, como CdSe [99, 100], CdTe [99] e PbSe [101], como para QDs cúbicos, como os de peroviskita [76]. Além disso, para CIS piramidais, temos, na referência [94], a relação empírica  $\sigma \propto V^{1,2 \pm 0,1}$ , o que se aproxima bastante da relação linear esperada. Adicionalmente, com essa definição, podemos evitar relacionar as propriedades medidas com valores de volume pouco significativos em amostras que possuem distribuição de tamanho muito larga.

Por fim, outro fator que motivou nossa opção por utilizar a seção de choque como medida de volume, foi o fato de que as amostras estudadas aqui possuíam uma estrutura

núcleo/casca (CIS/ZnS), para passivar a sua superfície e aumentar a eficiência de emissão. Dessa maneira, era impossível diferenciar o núcleo e a casca por imagens (como pode ser visto na **Figura 3. 9**). Assim, não foi possível obter medidas confiáveis do tamanho dos núcleos de CIS através do experimento de TEM.

## 4.2 MEDIDA DA SEÇÃO DE CHOQUE DE ABSORÇÃO EM 3,1 eV

Para calcular a seção de choque dos QDs estudados, utilizamos o fato de que é possível modelar o comportamento da absorção de fótons em QDs através da distribuição de Poisson [76, 78]. Isso é possível pois, devido ao diminuto tamanho do nanomaterial, nos experimentos aqui feitos, o número médio de fótons absorvidos por nanomaterial é da ordem da unidade. Segundo essa estatística, a probabilidade de  $N$  fótons serem absorvidos por QD será dada por:

$$P_N = \frac{e^{-\langle N \rangle} \langle N \rangle^N}{N!} \quad (4.1)$$

onde  $\langle N \rangle$  é o número médio de fótons absorvido por QD, e é dado por:

$$\langle N \rangle = \sigma \times \langle N \rangle_{fótons} \quad (4.2)$$

no qual,  $\sigma$  é a seção de choque de absorção linear (para o nosso caso, medido em 3,1 eV) e  $\langle N \rangle_{fótons}$  é a fluência de fótons incidentes. A fluência é definida como o número de fótons por unidade de área, e pode ser calculada pela equação:

$$\langle N \rangle_{fótons} = \frac{P}{E \times A \times f} \quad (4.3)$$

onde  $P$  e  $f$  são a potência e a taxa de repetição do laser, respectivamente,  $E$  é a energia do fóton incidente e  $A$  é a área de incidência do feixe. Para medir a área de incidência do feixe, foi

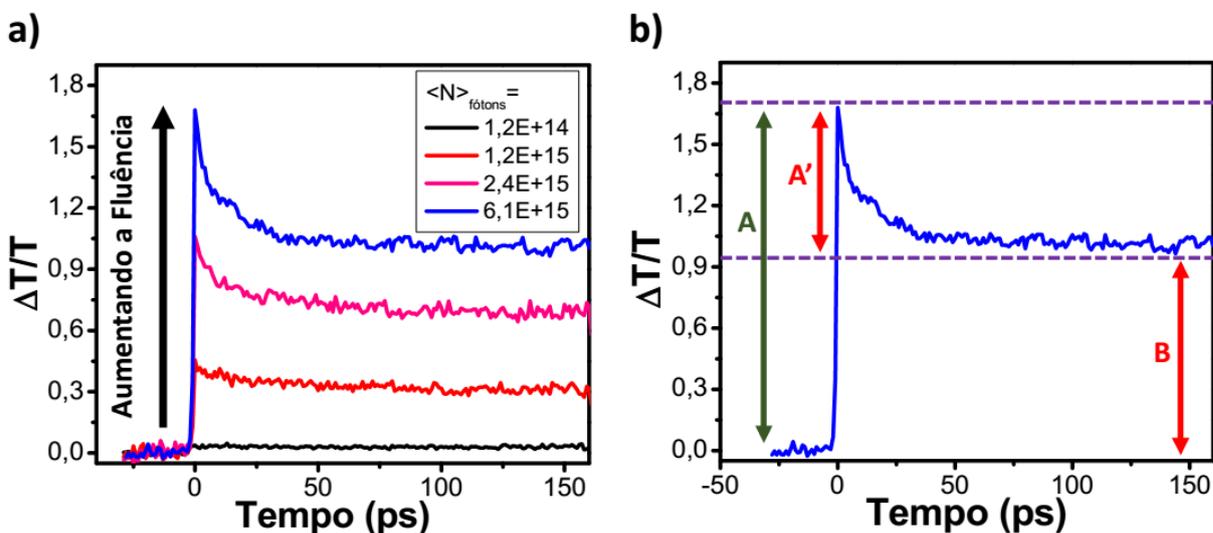
utilizado o método chamado de *knife edge*, descrito em detalhes na referência [102]. Nesse método, consideramos que o feixe possui um perfil transversal de distribuição de energia gaussiano. Dessa maneira, varremos o feixe transversalmente com uma lâmina, e monitoramos a queda da sua potência à medida que a lâmina o obstrui. Assim, definimos a área de incidência do feixe, como sendo a área de um círculo, cujo raio corresponde a posição onde a potência do laser cai por um fator de  $1/e^2$ , como proposto pela referência [103].

Na **Figura 4. 3**, temos um exemplo de medida da dinâmica de portadores no fundo da banda de um dos QDs CIS estudados, obtida através do experimento de absorção transiente. Podemos notar, pela **Figura 4. 3 (a)**, o surgimento de uma componente do decaimento mais rápida, à medida que aumentamos a intensidade do feixe de excitação. Mais adiante, será discutida a origem dessa componente, mostrando que ela é devida à presença de multi-éxcitons que tendem a decair rapidamente pelo efeito Auger. Assim, podemos definir B como sendo a amplitude do sinal para tempos longos, e  $A = A' + B$ , como sendo a amplitude do sinal em um instante inicial (**Figura 4. 3 (b)**). Para tempos longos (acima de 100 ps no exemplo descrito na **Figura 4. 3**), podemos considerar que já aconteceram as recombinações devido ao efeito Auger, restando apenas 1 éxciton por QD excitado. Logo, a amplitude do sinal para esses tempos, B, será proporcional à probabilidade do QD absorver pelo menos 1 fóton. Desta maneira, utilizando a equação 4.1 e 4.2, temos que B será dado por:

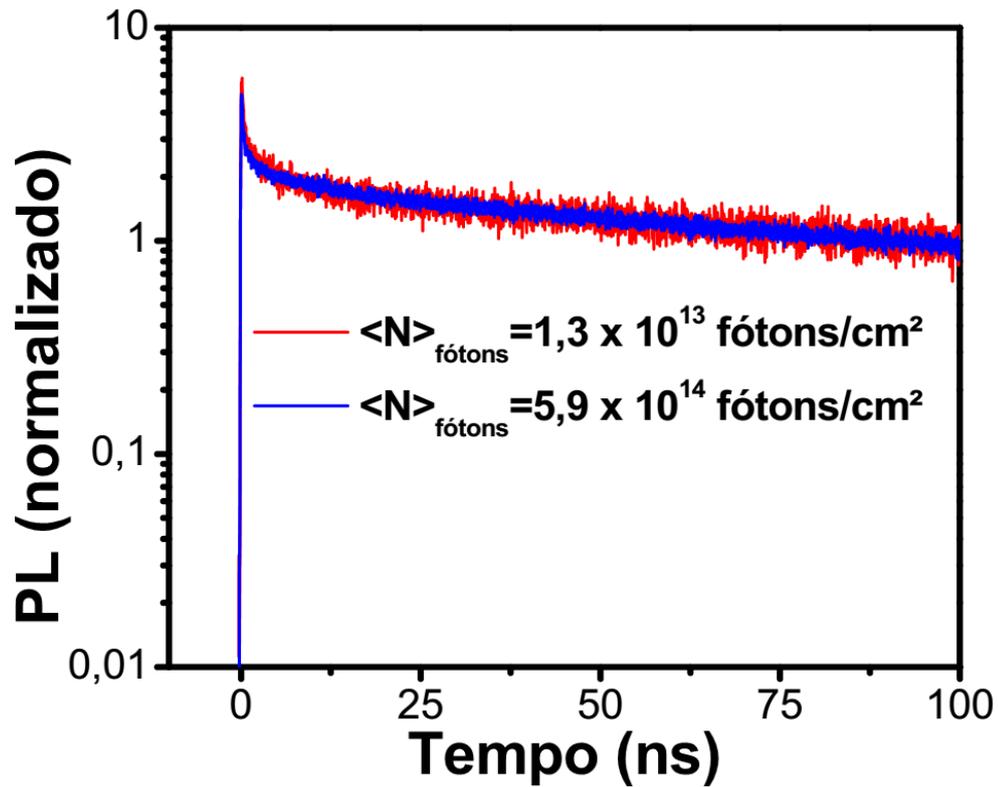
$$B \propto 1 - P_0 \Leftrightarrow B = B_0(1 - e^{-\sigma\langle N \rangle_{\text{fótons}}}) \quad (4.4)$$

no qual  $B_0$  é a constante de saturação da amostra e depende das condições experimentais. Portanto, se medirmos B em função de  $\langle N \rangle_{\text{fótons}}$ , à medida que aumentamos a fluência na amostra, já seria possível calcular a seção de choque pela equação 4.4. Porém, no experimento de absorção transiente, é necessário que a amostra seja exposta ao feixe de laser por vários minutos, o que pode gerar erros na medida devido a efeitos de fotodegradação. Por isso, alternativamente, para realizar essa medida de uma maneira mais adequada, optamos por utilizar o método da PL integrada, no qual o tempo de exposição da amostra é reduzido para apenas alguns segundos. Esse método se baseia no fato de que o B deverá ser proporcional também a área do espectro de PL da amostra excitada. Na **Figura 4. 4**, temos dados do experimento de TCSPC descrito na seção 3.1, que nos mostra a evolução temporal da PL emitida pela amostra, após ela ser excitada a uma baixa e alta fluência. Podemos notar, por essa

dinâmica, que o tempo de vida da PL ( $\tau_{PL}$ ) dessa amostra é de aproximadamente 150 ns, enquanto o tempo de vida da componente rápida ( $\tau_F$ ), ilustrada na **Figura 4. 3**, é de aproximadamente 15 ps. Ou seja  $\tau_{PL} \gg \tau_F$ , fazendo com que a contribuição dos processos que acontecem na ordem de tempo de  $\tau_F$  possam ser consideradas desprezíveis no espectro medido. Além disso, na **Figura 4. 4**, comparando a dinâmica da PL da amostra após ser excitada a uma baixa e alta potência, podemos ver que as curvas apresentam praticamente o mesmo comportamento. Ou seja, a contribuição para PL da componente devido a geração de multi-éxcitons pouco influencia na PL total emitida.

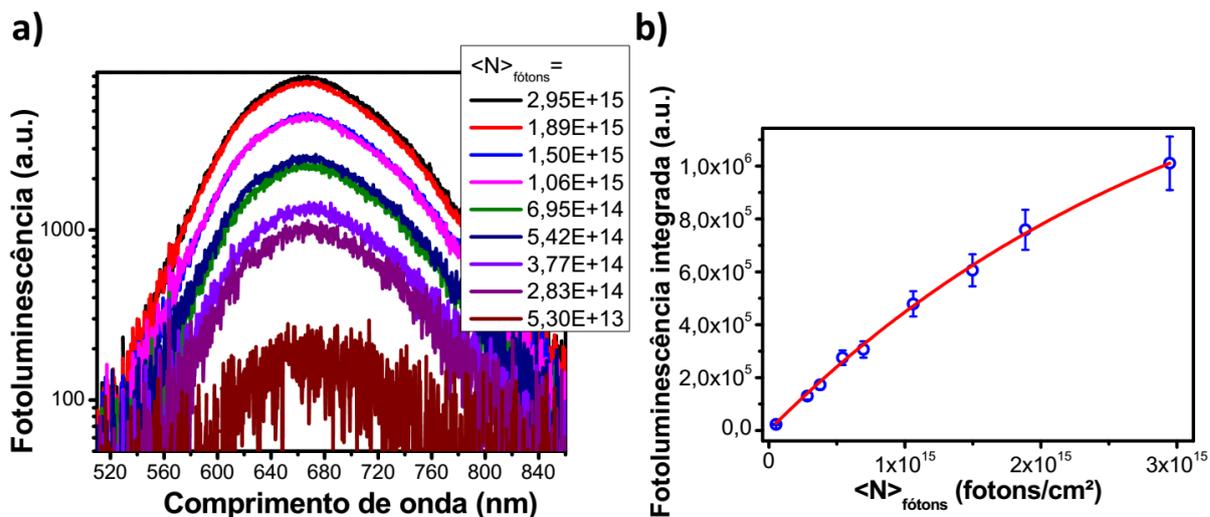


**Figura 4. 3:** Exemplo de dados obtidos com o experimento de absorção transiente. Em (a), podemos notar o surgimento de uma componente mais rápida do decaimento à medida que a fluência do feixe de excitação aumenta. Em (b), definimos B, que corresponde à amplitude do sinal para tempos longos, onde só restam 1 éxciton por QD. Definimos também a amplitude do sinal para os instantes iniciais,  $A = A' + B$ , no qual  $A'$  corresponde à contribuição do sinal decorrente da criação de 1 ou mais éxcitons na amostra.



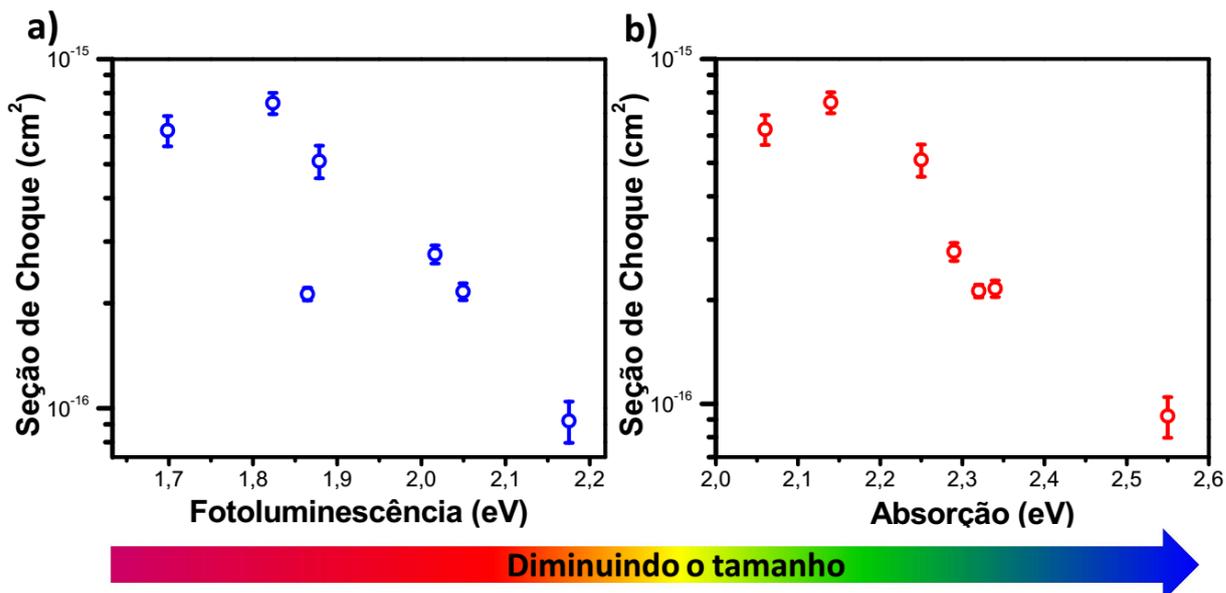
**Figura 4. 4:** Exemplo de dados obtidos com o experimento de TCSPC. Em azul temos o decaimento da PL da amostra após ser excitada com um feixe de 3,1 eV de alta potência e em vermelho o decaimento após ser excitada com uma fluência mais de 45 vezes menor. Ambos os decaimentos foram normalizados, e podemos notar que as duas curvas aparentam apresentar a mesma dinâmica. Ou seja, a componente rápida, que tem relação com a geração de multi-éxcitons pouco contribui no decaimento total da PL.

Assim, na **Figura 4. 5(a)**, mostramos um exemplo da medida da seção de choque através do método da PL integrada. Na **Figura 4. 5(a)**, temos os espectros de PL conforme aumentamos a fluência do feixe incidente. Se traçarmos os dados da integral desses espectros em função da fluência do feixe de excitação, temos a curva dada na **Figura 4. 5(b)**. Assim, ajustando essa curva pela equação (4.4) podemos obter a seção de choque da amostra estudada. Nesse exemplo, temos que o ajuste nos dá uma seção de choque de  $(2,12 \pm 0,09) \times 10^{-16} \text{cm}^2$ .



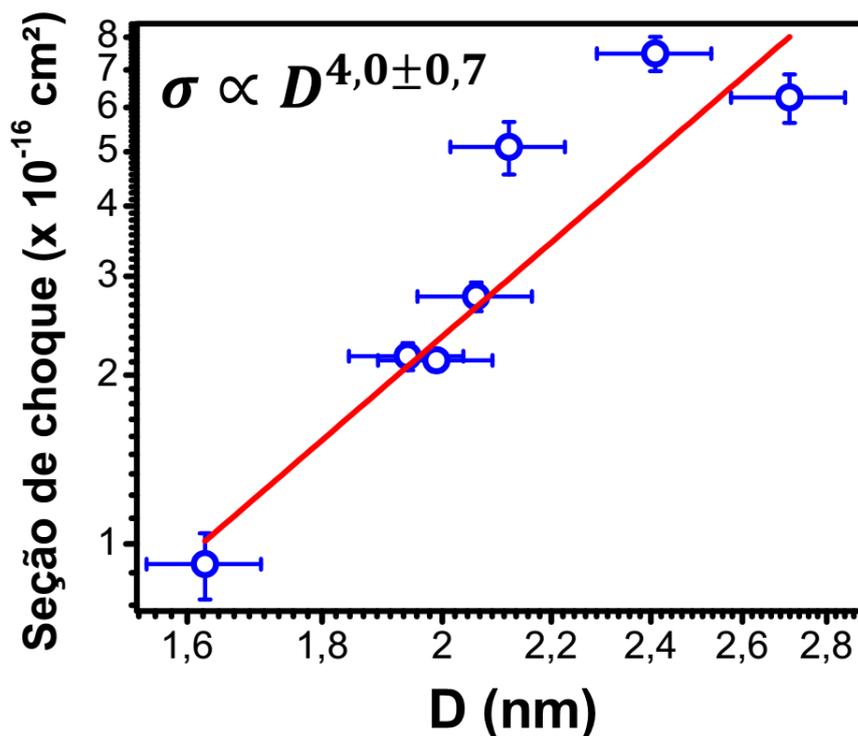
**Figura 4. 5:** Cálculo da seção de choque através do método da PL integrada na amostra CIS189. Em (a), temos os espectros de fotoluminescência conforme é aumentada a intensidade do feixe incidente. Em (b), podemos ver a curva de saturação da fotoluminescência integrada em função da fluência. Em vermelho temos a curva que representa o ajuste dado pela equação (4.4),  $y(x) = (2,12 \mp 0,06) \times 10^4 (1 - e^{-(2,12 \pm 0,09) \times 10^{-16} x})$ , que nos dá uma seção de choque para essa amostra de  $(2,12 \pm 0,09) \times 10^{-16} \text{cm}^2$ .

Dessa maneira, repetimos essa medida para 7 amostras CIS diferentes. Na figura 4.6 podemos ver os gráficos das seções de choque das amostras em função do seu pico de PL (Figura 4. 6(a)) e de absorção (Figura 4. 6(b)). Como esperado, podemos notar que as energias desses picos diminuem com o aumento da seção de choque (ou tamanho), devido ao efeito de confinamento quântico nesses nanomateriais. Apesar disso, essa tendência possui uma certa dispersão, que pode ser explicada pela influência de outros fatores na absorção e PL da amostra, como a razão entre as concentrações de Cu e In presentes em sua estrutura.



**Figura 4. 6:** Seção de choque das amostras em função da posição dos seus picos de fotoluminescência (a) e de absorção (b).

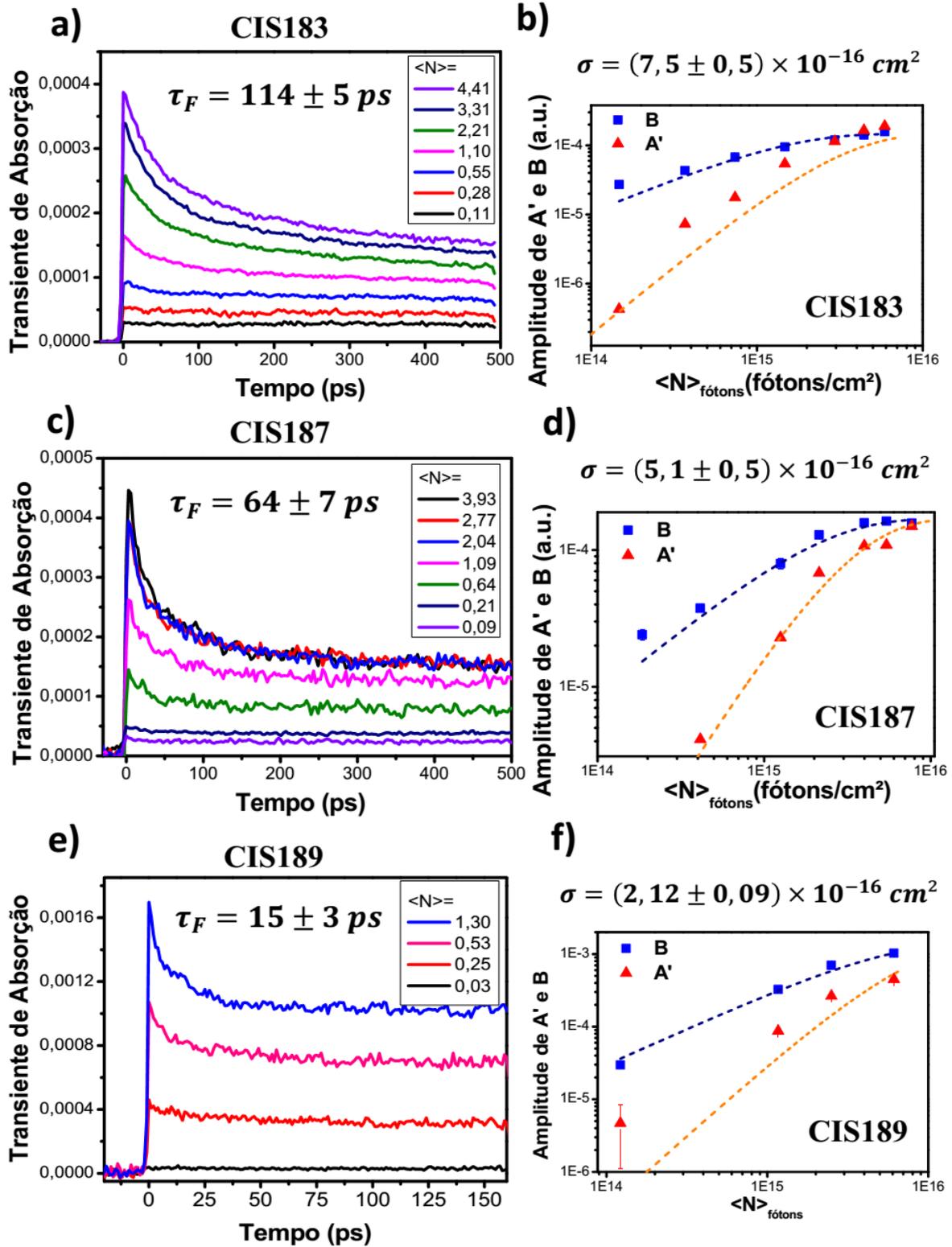
Uma vez calculadas as seções de choque, podemos verificar como esta depende do volume se considerarmos os tamanhos do núcleo, utilizando novamente da previsão teórica dada na referência [96]. Na **Figura 4. 7** temos a relação da seção de choque medida, com o tamanho da nanopartícula  $D$ , onde  $D$  é o diâmetro da nanopartícula, no caso das esféricas, e a altura no caso das piramidais. Se realizarmos um ajuste no gráfico na forma  $\sigma = AD^B$ , obtemos  $\sigma = (0,14 \pm 0,07)D^{4,0 \pm 0,7}$ , ou seja, uma dependência com o volume de aproximadamente  $\sigma \propto V^{1,3 \pm 0,2}$ . Esse valor, além de ser próximo da dependência linear esperada e vista pra outros nanomateriais, também confirma o resultado previamente publicado na referência [94], que reporta uma dependência de  $\sigma \propto V^{1,2 \pm 0,1}$ . Apesar dos valores absolutos dos tamanhos previstos pelas referências [94, 96] não serem os mesmos, como mostrado na **tabela 4.1**, as nossas medidas sugerem que ambos modelos preveem uma mesma dependência entre seção de choque e volume.



**Figura 4. 7:** Seção de choque em 3,1 eV medida, em função do tamanho D obtido através da referência [96]. A curva vermelha representa o melhor ajuste do gráfico, dado pela equação  $\sigma = (0,14 \pm 0,07)D^{(4,0 \pm 0,7)}$ .

### 4.3 INTERAÇÕES MULTI-EXCITON EM QDs CIS

Para medir a dinâmica de multi-éxciton nesses QDs, realizamos o experimento de absorção transiente, explicado em detalhes na seção **Erro! Fonte de referência não encontrada.** Para isso, excitamos as amostras com um feixe de bombeio de 3,1 eV e variamos sua intensidade em pelo menos uma ordem de grandeza. Dessa maneira, o número médio de fótons absorvidos por QD foi variado entre  $0,1 \leq \langle N \rangle \leq 10$ . Para o feixe de prova, foi utilizada uma energia próxima do pico de absorção linear para medirmos a dinâmica no fundo da banda desses nanomateriais. Assim, realizamos esse experimento para 6 amostras CIS distintas, com diferentes formatos e tamanhos. Na **Figura 4. 8**, temos exemplos de dados obtidos para 3 dessas amostras:



**Figura 4. 8:** Exemplos de dados do experimento de absorção transiente para 3 amostras de QDs CIS diferentes. Em (a), (c) e (e), vemos a dinâmica dos portadores, no qual foi utilizado um feixe de bombeio de 3,1 eV e um feixe de prova com a energia próxima ao primeiro pico de absorção linear da amostra. Em (b), (d) e (f), vemos as amplitudes B (quadrados azuis) e A' (triângulos vermelhos), em função da fluência do feixe de bombeio. Nas curvas tracejadas, temos os respectivos ajustes da distribuição de Poisson para tempos longos (curva azul) e nos instantes iniciais (curva laranja). Em cima de cada gráfico, temos as respectivas seções de choque utilizadas para os ajustes.

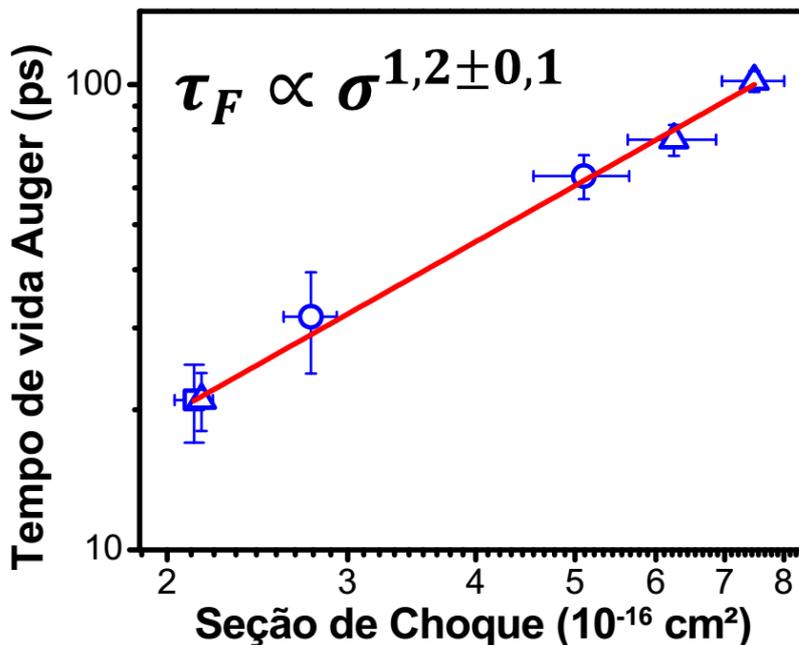
Ao aumentar a intensidade do feixe de excitação, vemos surgir uma componente do decaimento mais rápida, como mostrado nas **Figura 4.8 (a), (c) e (e)**. Para comprovar que essa componente provém da contribuição de bi-éxcitons, utilizamos a estatística de Poisson para modelar o comportamento da absorção de fótons em QDs para tempos curtos e longos. Para tempos longos, temos que a amplitude B deverá se comportar de acordo com a equação (4.4). Já para os instantes iniciais, temos que A' deverá ser proporcional à contribuição de pelo menos 2 fótons absorvidos, gerando 2 éxcitons. Assim, utilizando a equação (4.1), temos:

$$A' \propto 1 - P_0 - P_1 \Rightarrow A' = A'_0 (1 - e^{-\sigma \langle N \rangle_{\text{fótons}}} - e^{-\sigma \langle N \rangle_{\text{fótons}}} \sigma \langle N \rangle_{\text{fótons}}). \quad (4.5)$$

Portanto, se A' e B seguirem o comportamento descrito pelas equações (4.4) e (4.5), utilizando a mesma seção de choque em ambas, será comprovado que a componente rápida é devida à recombinação Auger gerada pela interação do bi-éxciton. Nas **Figura 4.8 (b), (d) e (f)**, temos os ajustes das amplitudes A' e B, segundo as equações (4.4) e (4.5) dadas, respectivamente, nas **Figura 4.8 (a), (c) e (e)**. Assim, por esses ajustes, podemos confirmar que a componente rápida, que surge com o aumento da fluência, é realmente devida à recombinação Auger entre bi-éxcitons gerados.

#### 4.4 DEPENDÊNCIA COM O TAMANHO E FORMATO

Após medir a constante de tempo da componente rápida (que surge devido à recombinação Auger),  $\tau_F$ , de todas as amostras, como ilustrado na **Figura 4.8**, analisamos a sua dependência com a seção de choque, como mostrado na **Figura 4.9**:



**Figura 4. 9:** Tempo de vida da componente rápida das amostras estudadas em função das suas seções de choque, em 3,1 eV. Os pontos representados por círculos representam as amostras predominantemente esféricas, enquanto os pontos representados por triângulos, as predominantemente piramidais. Na amostra com menor seção de choque, representada por um quadrado, não foi possível obter imagens nítidas o suficiente para determinar o seu formato, até a escrita dessa dissertação. A equação do ajuste representado pela curva vermelha foi  $\tau_F = (8,2 \pm 0,6)\sigma^{1,2 \pm 0,1}$ .

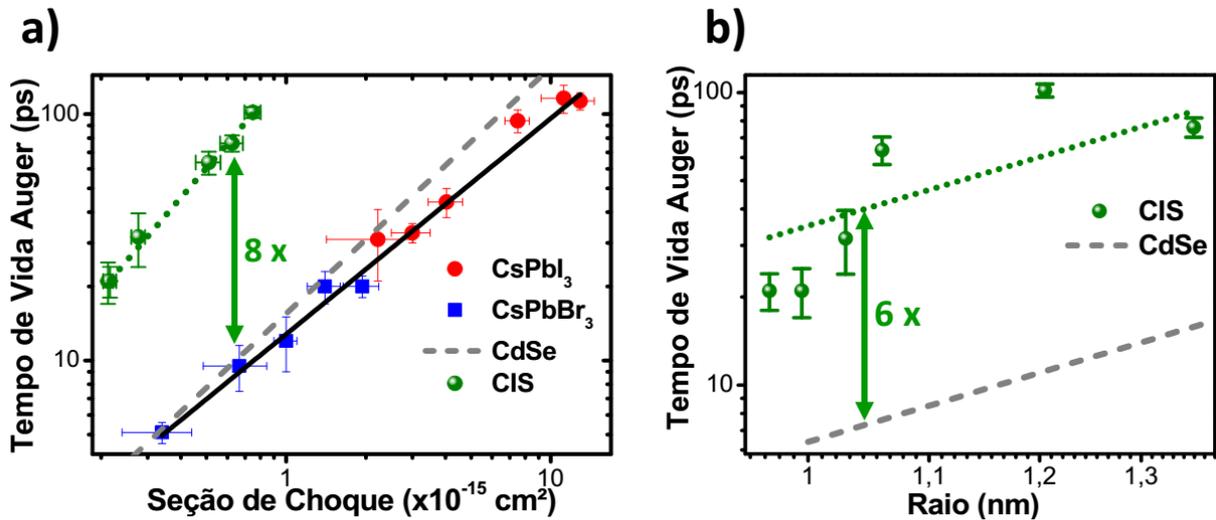
Como podemos ver na **Figura 4. 9**, os dados obtidos aqui concordam com o que já é conhecido na literatura para dependência do tempo de combinação Auger com o tamanho do QD. Nossos dados mostram uma relação quase linear entre a constante de tempo do decaimento rápido com a seção de choque,  $\tau_F \propto \sigma^{1,2 \pm 0,1}$ . Na literatura, tanto em QDs esféricos (como PbSe, CdSe e InAs) [70] como em cúbicos (perovskitas) [76], no regime de forte confinamento quântico, as relações conhecidas dessa dependência também são lineares. Outro resultado importante, que pode ser extraído da **Figura 4. 9**, é a respeito da dependência das interações Coulombianas entre os multi-éxcitons gerados com relação ao formato das nanopartículas. Podemos notar que não há diferença de comportamento entre os QDs predominantemente piramidais e os predominantemente esféricos quando medimos a dependência do tempo da interação Auger em relação a seção de choque da amostra. Ou seja, quando realizamos a comparação da magnitude das interações Coulombianas entre os multi-éxcitons gerados nesses QDs, com relação a sua seção de choque, essas interações não parecem depender do formato das partículas estudadas. Dessa maneira, nossos dados corroboram com a discussão apresentada na referência [76], que sugere que a seção de choque é uma boa medida de um volume efetivo

do éxciton. Dessa maneira, esse volume corresponderia apenas à região efetiva na qual os éxcitons interagem entre si no nanomaterial, sendo independente do seu formato.

Outro resultado interessante pode ser visto quando comparamos diretamente os tempos das componentes rápidas obtidos para os QDs CIS com os de outros nanomateriais bem conhecidos na literatura. Na **Figura 4. 10 (a)**, comparamos nossos resultados com os tempos de recombinação Auger do bi-éxciton em QDs de CdSe e perovskita (extraídos da referência [76]), com relação a sua seção de choque de absorção em 3,1 eV. Como já foi mencionado anteriormente, no regime de forte confinamento, todos esses nanomateriais apresentam uma dependência linear entre o tempo de recombinação Auger e a seção de choque. Porém, se compararmos esses tempos para uma mesma seção de choque, podemos notar que QDs CIS possuem um tempo de recombinação cerca de 8 vezes mais lento. Ou seja, as interações Coulombianas entre os éxcitons gerados nesse material são muito mais fracas do que em outros nanomateriais, como de CdSe ou perovskita, quando comparadas em relação à sua seção de choque. Para reforçar essa conclusão, podemos também realizar essa comparação em relação ao raio das nano partículas estudadas, como feito na **Figura 4. 10 (b)**. Nessa figura, utilizamos o primeiro pico de absorção linear medido nas amostras para extrapolar o seu raio, utilizando a relação teórica dada na referência [94]. Já os dados apresentados para o QD de CdSe foram retirados da referência [104] (utilizamos aqui a comparação com QDs de CdSe pois eles exemplificam a dependência universal, verificada em [70] para diversos QDs, entre o tempo de recombinação do bi-éxciton e o tamanho). Dessa maneira, podemos notar que, mesmo quando realizamos a comparação em relação ao raio das partículas, QDs CIS ainda apresentam um tempo de recombinação cerca de 6 vezes mais lento.

Uma possível explicação para as interações Coulombianas reduzidas nesses nanomateriais pode vir do alinhamento incomum das suas bandas energéticas ou da presença de estados de armadilha. Como sugerido na literatura [21, 42, 53, 54, 56, 60, 85], a estrutura de bandas desses QDs é rica em estados intermediários de defeitos. Dessa maneira, portadores excitados para as bandas de condução e/ou valência poderiam decair rapidamente para esses estados intermediários. A função de onda nesses estados é muito localizada e pouco se sobrepõe às funções de onda dos estados confinados do QD. Assim, efetivamente, para consideração de interações Coulombianas, os bi-éxcitons podem ser considerados como trions nos estados de fundo/topo de banda desses QDs mais um portador fortemente localizado que não participaria da interação Auger. Devido ao reduzido número de portadores envolvidos no decaimento de um trion, comparado ao do bi-éxciton, o tempo de vida de trions é 4 a 5 vezes mais lento do

que o tempo de vida do bi-éxciton [68], o que explicaria a redução nas interações Coulombianas vista nesses nanomateriais. Porém, neste momento, essa discussão é especulativa, necessitando de mais experimentos para comprovar essa hipótese.

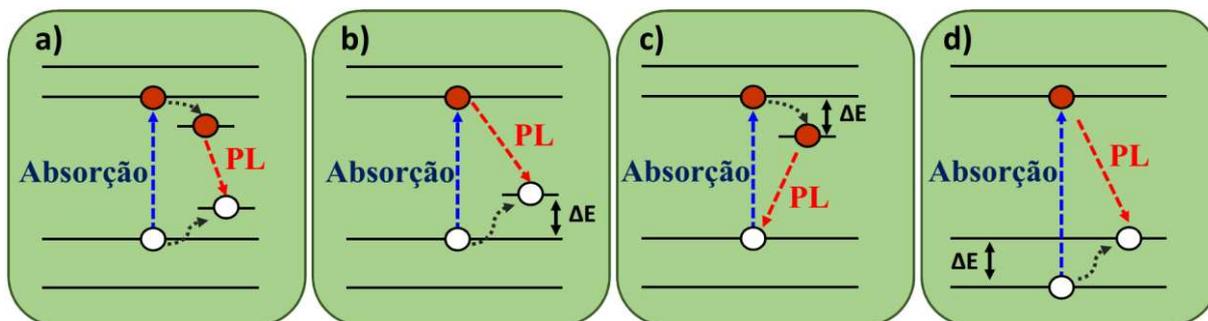


**Figura 4. 10:** Comparação do tempo de vida de componente rápida medida em QDs CIS (esferas verdes) com dados retirados da literatura para outros nanomateriais. Em (a), temos essa comparação feita em relação à seção de choque em 3,1 eV, com QDs de perovskita (quadrados azuis e esferas vermelhas, ajustados pela curva preta) e QDs de CdSe (linha tracejada cinza). Os dados para os QDs de perovskita e CdSe foram retirados da referência [76]. Podemos notar nesse gráfico que, para uma mesma seção de choque, os QDs CIS apresentam um tempo de vida da componente rápida cerca de 8 vezes mais lento. Em (b), temos a comparação feita em relação ao raio das nanopartículas. Para os QDs CIS, utilizamos a referência [96] para obter o tamanho das nanopartículas estudadas, através da posição do primeiro pico de absorção medido. O melhor ajuste desses dados, representado pela reta pontilhada verde, foi de  $\tau_F = (35 \pm 10)r^{3 \pm 1}$ . Já os dados para o QD de CdSe (linha tracejada cinza) foi extraído da referência [104]. Podemos notar que, para nanopartículas com um mesmo raio, QDs CIS apresentam um tempo de vida cerca de 6 vezes mais lento.

## 5 ESPECTROSCOPIA ÓPTICA NÃO-LINEAR EM QDS CIS

### 5.1 INTRODUÇÃO

Como já mencionamos anteriormente, QDs ternários, como CIS, surgiram como uma possível alternativa ecologicamente mais correta a QDs binários, como os de CdSe ou PbSe, por não possuírem metais pesados em sua composição. Adicionalmente, QDs CIS possuem propriedades ópticas únicas e ainda pouco compreendidas, que os diferem radicalmente de QDs binários. Dessas propriedades, podemos citar um largo espectro de PL (como pode ser visto na **Figura 4. 2**), decaimentos da PL longos e multi-exponenciais e um espectro de absorção pouco definido, com uma ampla cauda que vai para o infra-vermelho. Podemos destacar também o fato de QDs CIS apresentarem um *Stokes shift* incomumente grande, que pode chegar até 500 meV. Essa propriedade torna-o ideal para diversos tipos de aplicações, por diminuir significativamente perdas por processos de reabsorção [22, 105]. Apesar disso, a origem do amplo *Stokes shift* nesses nanomateriais ainda não é completamente compreendida e, como foi detalhado na seção 2.4, ainda existe um grande debate na literatura acerca do mecanismo que o origina. Na **Figura 5. 1** temos um resumo das principais teorias existentes para tentar explicar a origem do *Stokes shift* nesses nanomateriais.

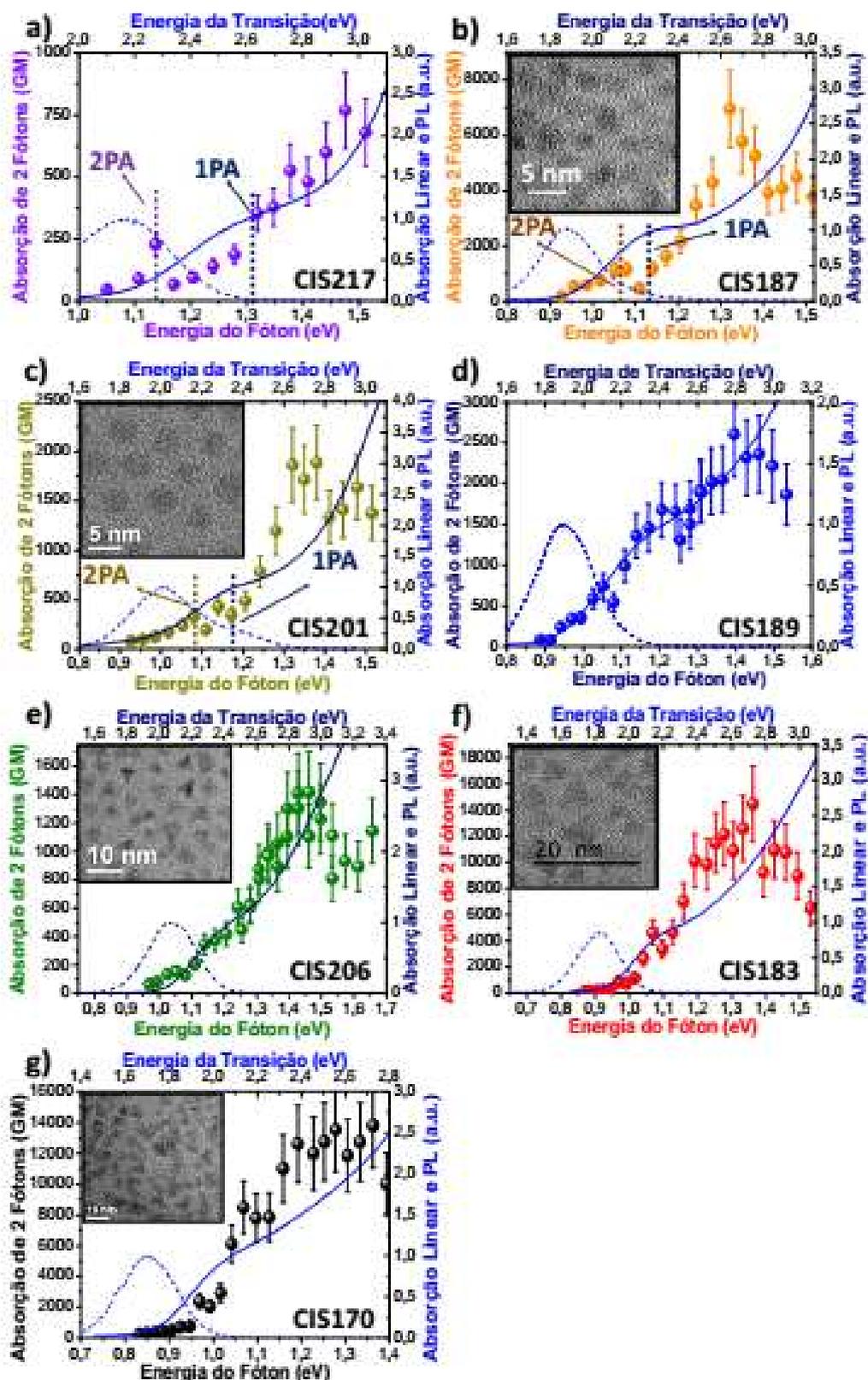


**Figura 5. 1:** Ilustração das principais teorias existentes para explicar a origem da PL em QDs CIS. Em (a), temos a teoria DAP, que diz que a PL nesses nanomateriais é originada da recombinação de elétrons e buracos bem localizados em estados de defeito inerentes a estrutura desses QDs. Em (b) e (c), temos as teorias que dizem que a PL em QDs CIS deve se originar da recombinação entre estados bem localizados e estados quantizados do próprio QD. Em (d), temos o modelo teórico proposto na referência [23], que diferentemente das outras teorias, não recorre a argumentos de defeito para explicar a PL nesses nanomateriais. Segundo esse trabalho, o *Stokes shift* é decorrente da estrutura incomum nos estados presentes na estrutura fina no fundo da banda de valência desses QDs.

Nesse capítulo, realizaremos um estudo acerca das propriedades ópticas não lineares de QDs CIS, em particular, 2PA. Através desses estudos, será possível investigar a física relacionada à origem do *Stokes Shift* nesses nanomateriais. Também, serão discutidas as características da 2PA nesses QDs e como elas dependem tanto do formato como do tamanho dessas nanopartículas estudadas.

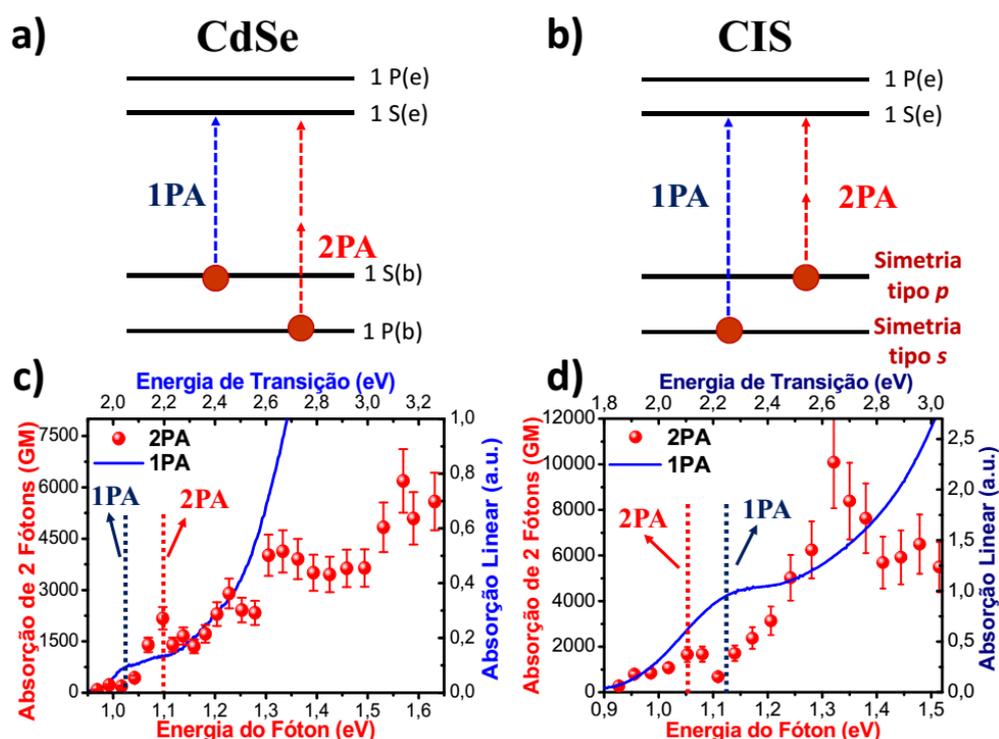
## 5.2 ESTUDO DAS REGRAS DE SELEÇÃO EM QDs CIS

Na seção **2.2**, mostramos, através de um modelo simplificado, que as transições por 1PA e por 2PA devem seguir diferentes regras de seleção em QDs. Em particular, nessa mesma seção, também foi mostrado que a primeira transição permitida por 1PA deve acontecer a menores energias do que a primeira transição permitida por 2PA. Apesar do modelo descrito ser simples, esse resultado representa qualitativamente o que é visto experimentalmente em todos os QDs conhecidos até hoje [30, 31, 106, 107]. Já na seção 2.4.3, introduzimos o trabalho dado na referência [23], que calcula as regras de seleção em QDs CIS através de um modelo bem mais completo. Através desses cálculos, os autores desse trabalho preveem que o nível fundamental da banda de valência seria composto apenas por funções de onda do tipo  $p$ , o que explicaria o grande *Stokes shift* observado nesses nanomateriais. Além disso, esse resultado também acarretaria em alterações nos espectros de 1PA e 2PA observados nesses QDs. Diferentemente do que é visto nos QDs conhecidos, QDs CIS deveriam mostrar uma primeira transição por 2PA a mais baixas energias do que a primeira transição por 1PA. Apesar desse trabalho trazer uma abordagem totalmente nova para entender a física por trás do *Stokes shift* apresentado por esses nanomateriais, até a data de escrita dessa dissertação, ainda não existe nenhum estudo experimental para testar os seus resultados. Dessa maneira, medimos o espectro de 2PA de 7 amostras CIS, com diferentes tamanhos e formatos, como mostrado na **Figura 5.2**. Esses resultados foram obtidos através do experimento de Fluorescência por Absorção de 2 Fótons (F2PA), descrito em detalhes na **seção 3.3**:



**Figura 5. 2:** Espectro da seção de choque de 2PA obtido através do experimento de F2PA. As curvas azuis contínuas representam o espectro 1PA e as tracejadas, o de PL. As escalas desses espectros estão representadas nos eixos superior e direito. O espectro de 2PA está representado pelas esferas coloridas, e sua magnitude é mostrada nos eixos ao lado esquerdo. Dentro dos gráficos temos as imagens de TEMs das amostras estudadas. Para as amostras CIS217 e CIS189, não foi possível obter imagens nítidas de TEM, até a escrita dessa dissertação. Podemos notar que algumas delas possuem partículas com formato predominantemente esférico e algumas delas com formato predominantemente piramidal.

Nas amostras dadas na **Figura 5. 2 (a), (b) e (c)**, podemos ver claramente que existe uma transição bem definida para 2PA a menores energias do que a primeira transição permitida por 1PA. Esse resultado, que traz uma confirmação experimental da teoria proposta em [23], representa um comportamento bastante incomum quando tratamos de QDs. Esse fato está exemplificado na **Figura 5. 3**, onde mostramos como a mudança na paridade nos níveis no topo da banda de valência altera os espectros de 1PA e 2PA de QDs CIS em relação aos outros QDs já conhecidos (exemplificado por medidas realizadas em um QD de CdSe).

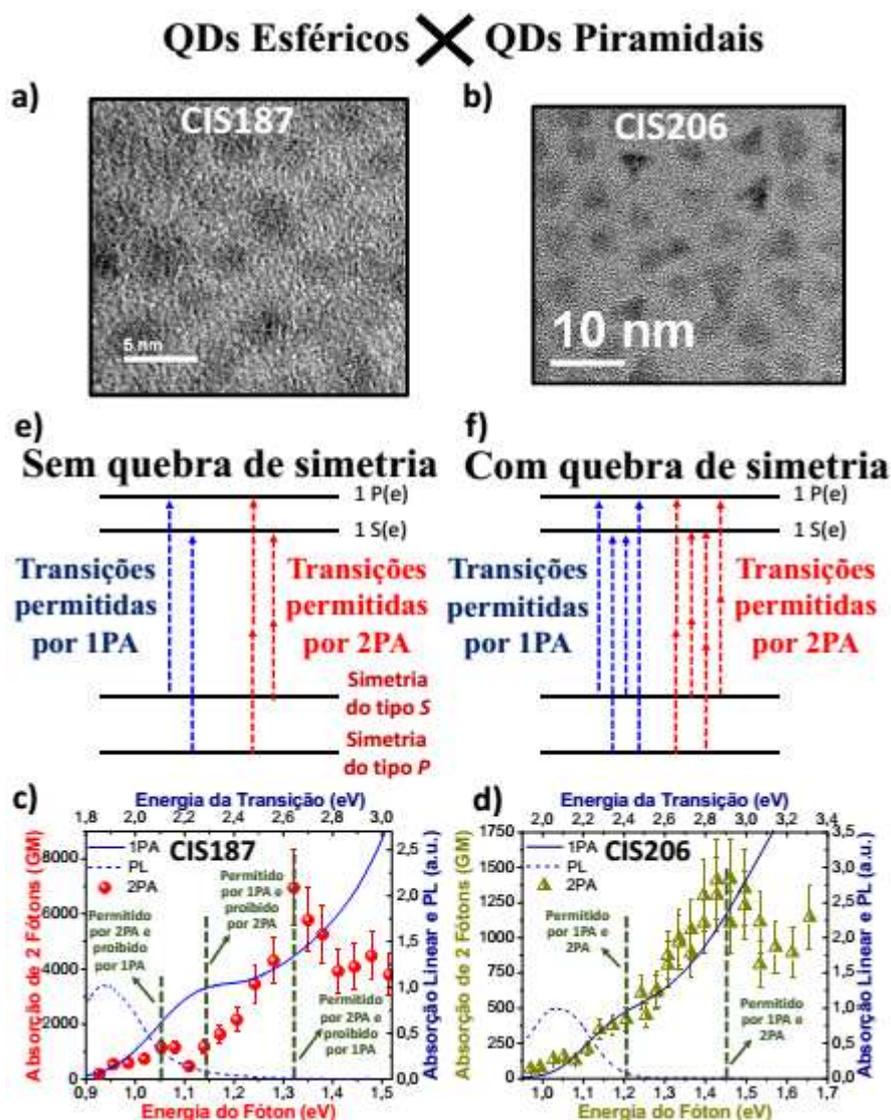


**Figura 5. 3:** Diferença nas regras de seleção para transições por 1PA e 2PA em QDs de CdSe **(a)** e CIS **(b)**. Em **(c)** e **(d)**, temos os espectros de 1PA (linha contínua azul) e de 2PA (esferas vermelhas) de QDs de CdSe e CIS, respectivamente. As linhas pontilhadas azuis e vermelhas nesses gráficos ilustram as posições das primeiras transições por 1PA e 2PA, respectivamente. Podemos notar que, no QD de CdSe, a primeira transição por 1PA acontece a mais baixas energias do que a primeira transição por 2PA. Já para QDs CIS esse resultado é invertido, mostrando uma primeira transição por 2PA com energia mais baixa do que a primeira transição por 2PA.

### 5.3 DEPENDÊNCIA COM O FORMATO

Apesar das amostras dadas na **Figura 5. 2 (a)-(c)** apresentarem uma transição por 2PA bem definida antes da primeira transição por 1PA, podemos ver que o mesmo não acontece para as amostras restantes. Adicionalmente, podemos notar que na **Figura 5. 2 (d)-(g)**, as amostras aparentam apresentar transições que são permitidas tanto para 1PA quanto para 2PA.

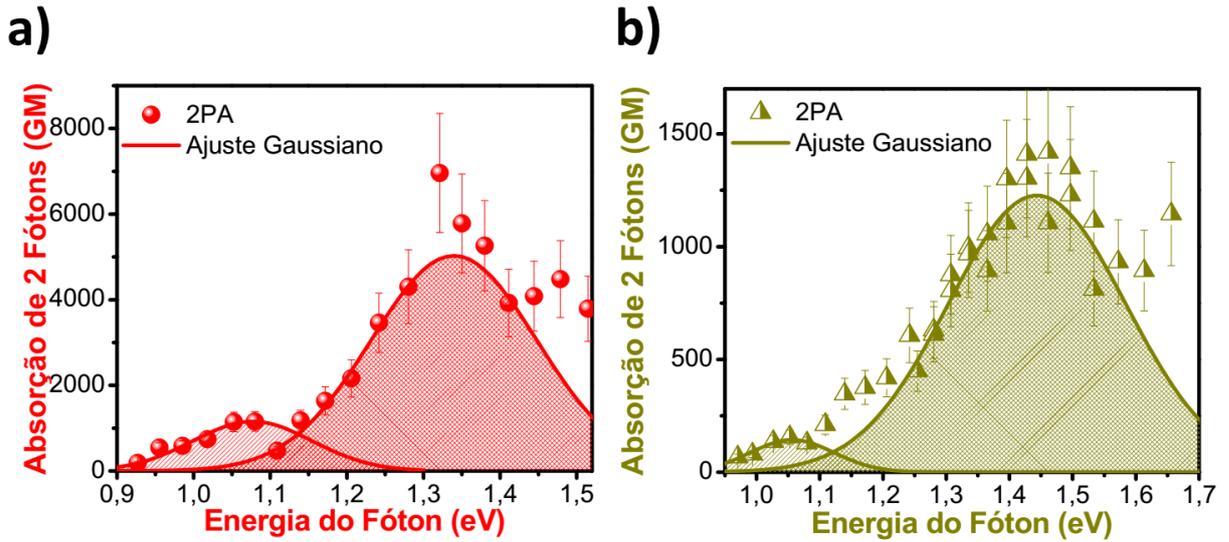
Dessa maneira, atribuímos esses fatores a uma quebra na simetria das funções de onda dos portadores nesses QDs devido ao seu formato. Tanto no modelo simples descrito na seção 2.2, quanto no modelo desenvolvido na referência [23], os nanomateriais são considerados esféricamente simétricos, de modo que as funções de onda apresentam simetrias de paridade. Com a mudança no formato do nanomaterial, diferente de esférico, espera-se que as regras de seleção fiquem menos rígidas e transições, que antes eram proibidas, agora passam a ser permitidas tanto para um quanto para dois fótons [30, 108]. Na **Figura 5. 4**, temos uma ilustração comparando as regras de seleção para QDs esférico e piramidal:



**Figura 5. 4:** Comparação entre regras de seleção de QDs CIS com partículas esféricas (**a**, **c**, **e**) e com partículas piramidais (**b**, **d**, **f**). Em (**a**) e (**b**), temos as imagens de TEM das duas amostras utilizadas para a comparação. Em (**c**) e (**d**), temos os gráficos dos espectros de 1PA (linha azul contínua) e 2PA (esferas vermelhas para os QDs esféricos e triângulos amarelos para os QDs piramidais) das amostras comparadas. Em (**e**) e (**f**), temos uma ilustração de como seriam as transições permitidas por 1PA (setas pontilhadas azuis) e 2PA (setas pontilhadas vermelhas) sem e com quebra na simetria do sistema.

Na **Figura 5. 4 (a), (c) e (e)**, temos dados relativos a amostra CIS187, que é predominantemente esférica. Nessa amostra, podemos notar que existe uma transição bem definida ao redor de 1,05 eV, que é permitida por 2PA e proibida por 1PA e uma segunda transição, ao redor de 1,15 eV, que é permitida por 1PA e proibida por 2PA. Esse resultado é coerente com o modelo teórico proposto na referência [23], que utiliza o modelo da partícula confinada em uma caixa esférica com paredes de potencial infinito (como foi descrito na seção 2.4.3). Porém, quando analisamos os espectros de 1PA e 2PA da amostra predominantemente piramidal (**Figura 5. 4 (b), (d) e (f)**), podemos notar que essas regras de seleção não são mais seguidas. Ao contrário do que acontece com a amostra anterior, ao redor de 1,2 eV e 1,45 eV podemos notar transições que são permitidas tanto por 1PA como para 2PA. Ou seja, houve um enfraquecimento das regras de seleção das amostras piramidais em relação às esféricas. Essa alteração deve ter sido originada pela quebra de simetria das funções de onda, devido à mudança no formato do potencial de confinamento.

Uma outra evidência da mudança nas regras de seleção nesses QDs com a quebra de simetria pode ser vista quando analisamos a magnitude relativa da primeira transição permitida por 2PA. Na **Figura 5. 5**, temos ajustes gaussianos da primeira e segunda transição permitidas por 2PA em uma amostra predominantemente esférica e outra predominantemente piramidal. Quando dividimos a magnitude entre as duas primeiras transições permitidas por 2PA dessas amostras, obtemos uma razão de 6 para a amostra esférica e uma razão de 18,7 para a piramidal. Ou seja, a primeira transição permitida por 2PA na amostra esférica possui uma magnitude relativa mais de 3 vezes maior do que a primeira transição permitida por 2PA na amostra predominantemente piramidal, o que evidencia a quebra de simetria devido ao formato.

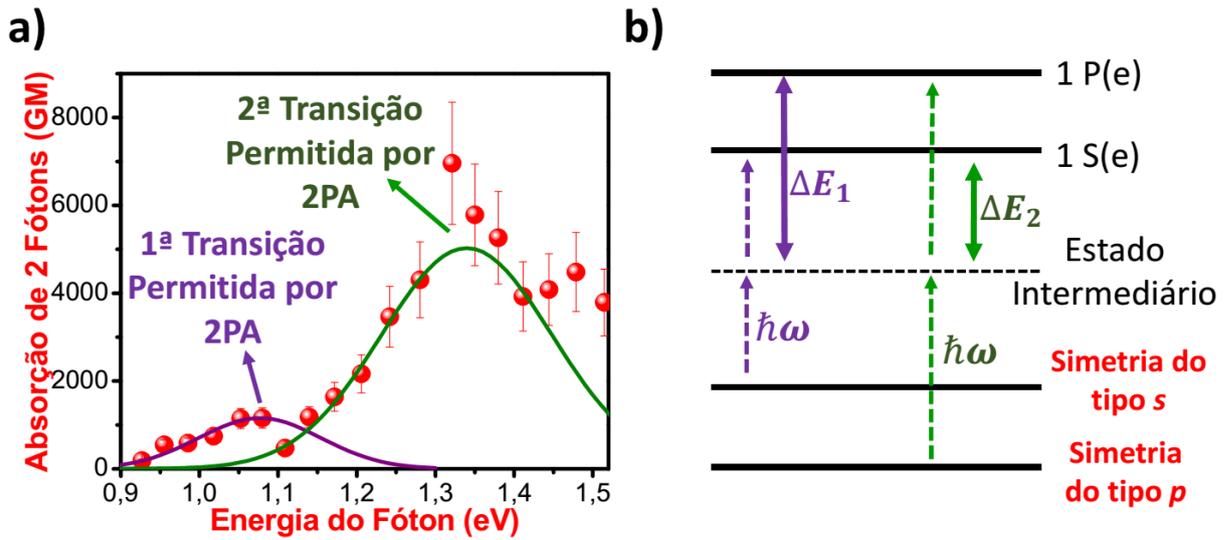


**Figura 5.5:** Comparação entre a magnitude das transições permitidas por 2PA entre amostras esféricas (a) e piramidais (b).

Mesmo a magnitude relativa da primeira transição permitida por 2PA sendo significativamente maior nas amostras esféricas do que nas piramidais, uma questão que pode surgir é o motivo pelo qual ela é 6 vezes menor do que a segunda transição permitida. Podemos entender parcialmente esse fato recorrendo à teoria dada na seção 2.2.2, onde mostramos que o processo de 2PA consiste na verdade de 2 processos de 1PA simultâneos, no qual os estados finais e iniciais são interligados por um estado intermediário. Pelas equações (2.16) e (2.18), temos que a taxa de probabilidade de ocorrer o processo de 2PA é dada por:

$$W \propto \left| \frac{\langle \Psi_f | \hat{e} \cdot \vec{p}_1 | \Psi_{int} \rangle \langle \Psi_{int} | \hat{e} \cdot \vec{p}_2 | \Psi_i \rangle}{E_{int} - E_{ini} - \hbar\omega} \right|^2 \quad (5.1)$$

Onde o termo  $E_{int} - E_{ini} - \hbar\omega = \Delta E$  é o deslocamento de energia do estado intermediário e, assim como foi feito na seção 2.2.2, consideramos como relevante apenas a contribuição do primeiro estado intermediário possível. Ou seja, a magnitude do processo de 2PA será inversamente proporcional ao termo  $\Delta E^2$ . Na **Figura 5.6**, temos a ilustração dos deslocamentos de energia dos estados intermediários para a primeira e segunda transições permitidas por 2PA:

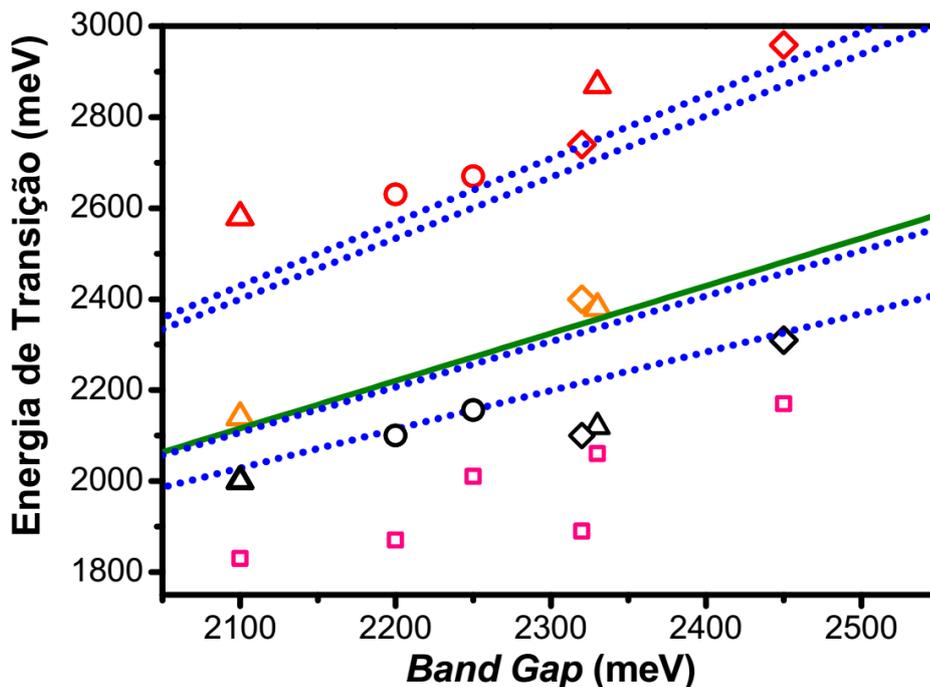


**Figura 5. 6:** Comparação entre as magnitudes da primeira transição permitida por 2PA e a segunda transição permitida por 2PA. Podemos notar que para a primeira transição, o estado intermediário de maior contribuição será o 1 P(e), enquanto para a segunda será o 1 S(e). Dessa maneira temos que  $\Delta E_1 > \Delta E_2$ , o que implica em  $W_2 > W_1$ .

Assim, podemos notar que o deslocamento de energia para a primeira transição permitida por 2PA deverá ser significativamente maior do que para a segunda, o que explica parcialmente a diferença entre a magnitude das duas transições. Se calcularmos o valor de  $\Delta E$  para as duas transições, obtemos que  $\frac{\Delta E_1^2}{\Delta E_2^2} \cong 2$ , ainda abaixo do fator de 6 que é visto experimentalmente. Isso ocorre porque, como veremos na próxima seção, a magnitude da segunda transição medida está relacionada a duas possíveis transições por 2PA.

## 5.4 COMPARAÇÃO COM A TEORIA

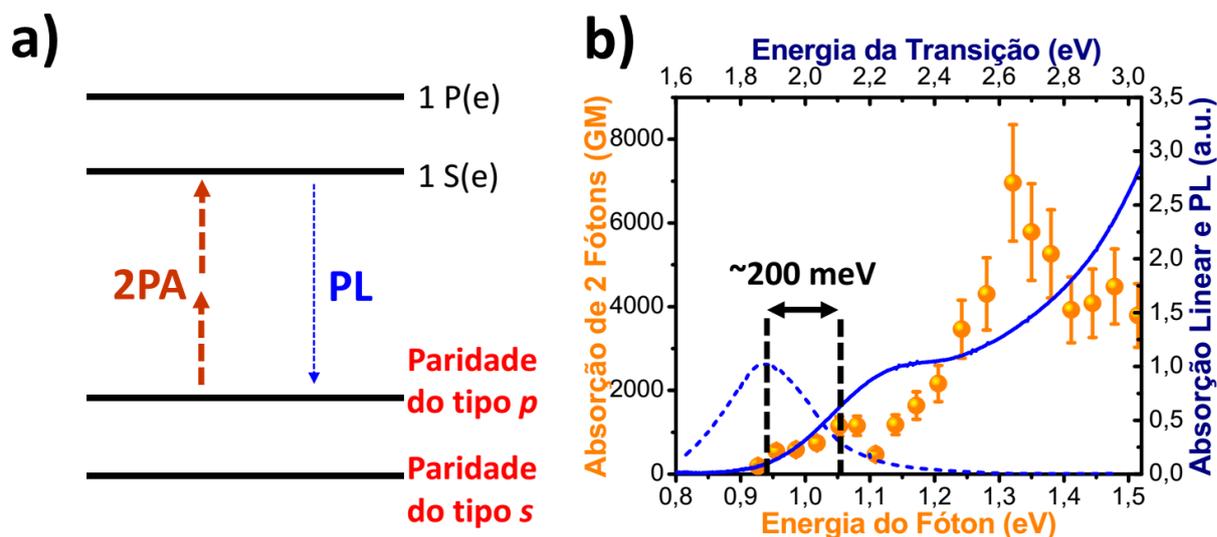
Na **Figura 5. 7**, temos a comparação entre as energias das transições na referência [23] com as medidas obtidas experimentalmente nessa dissertação:



**Figura 5.7:** Comparação entre os dados obtidos experimentalmente nessa dissertação e os calculados na referência [23]. As linhas pontilhadas azuis representam as energias das transições permitidas por 2PA calculadas teoricamente, como função do *band gap* do QD. A linha contínua verde representa a primeira transição permitida por 1PA. Os pontos circulares, triangulares e losangos representam, respectivamente, as energias das transições medidas para partículas esféricas, piramidais e sem imagem. Os pontos pretos e vermelhos representam, respectivamente, as medidas das energias das primeiras e segundas transições permitidas por 2PA. Os pontos amarelos são as energias das primeiras transições permitidas por 1PA. Os quadrados rosas representam a PL das amostras. Os cálculos para as transições, feitos em [23], não contemplavam o *band gap* de todas as amostras estudadas nessa dissertação, indo até aproximadamente 2300 meV. Por isso, entre 2000 meV até 2300 meV, os dados mostrados representam um ajuste polinomial para extrapolar esses valores.

Nessa figura, podemos ver que as energias das transições por 2PA medidas nessa dissertação estão de acordo com o previsto pelos cálculos teóricos. Em particular, as medidas realizadas nas amostras esféricas parecem ser melhor ajustadas pela teoria, o que faz sentido, uma vez que nesse modelo é utilizada a aproximação de uma partícula confinada em uma caixa esférica. Além disso, podemos notar que o modelo também prevê uma transição fracamente permitida por 2PA, que praticamente coincide com a primeira transição permitida por 1PA. Porém, somente apresentaram essa transição algumas das amostras predominantemente piramidais. Apesar de não ter sido possível obter imagens de duas das amostras, podemos notar que a que possui a menor energia de *band gap*, se comporta como uma amostra piramidal, enquanto a de maior *band gap*, se comporta mais como esférica. Ou seja, esse modelo talvez possa servir para se prever a morfologia das partículas estudadas. Para concluir, podemos ver que existe uma grande diferença entre a energia que corresponde a primeira transição por 2PA permitida e a PL, de aproximadamente 200 meV, para quase todas as amostras. Esse

resultado vai de encontro com o que é proposto pelo modelo, uma vez que essas transições deveriam possuir as mesmas energias, como é ilustrado na **Figura 5. 8**. Ou seja, esse modelo por si só não é suficiente para explicar o grande *Stokes shift* observado em QDs CIS.



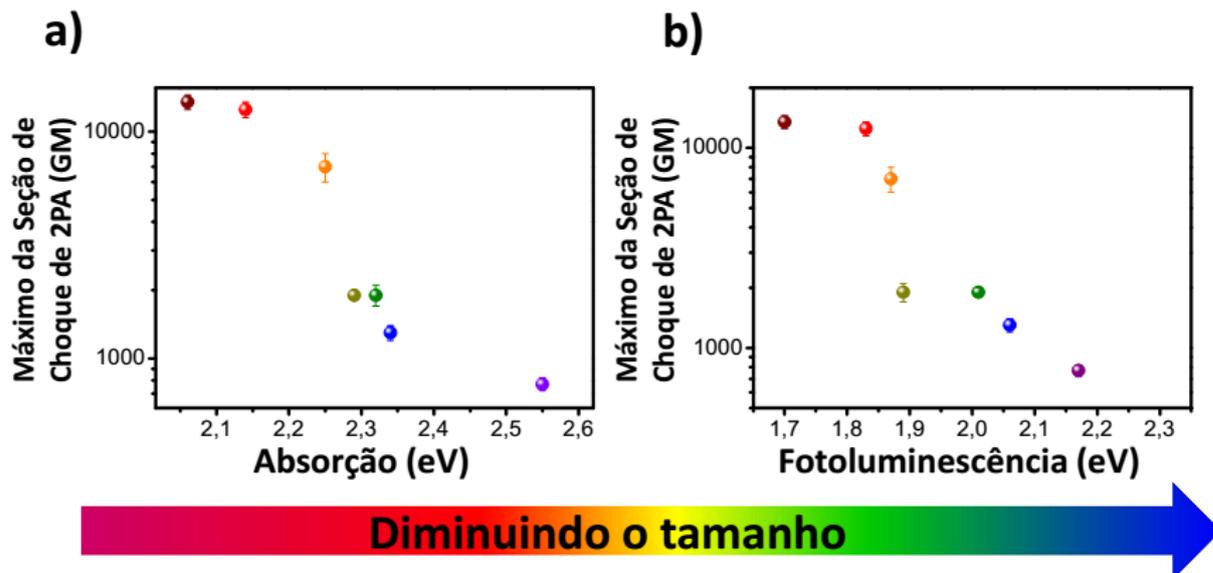
**Figura 5. 8:** Em (a), podemos ver que a primeira transição por 2PA permitida no modelo dado em [23] deverá corresponder a mesma energia da PL emitida pela amostra. Porém, como é ilustrado em (b), existe uma diferença de aproximadamente 200 meV entre as energias medidas.

Por fim, podemos concluir que, realizando estudos de espectroscopia por 2PA, comprovamos a inversão na paridade nos níveis energético no topo da banda de valência desses nanomateriais, previsto teoricamente em [23]. Porém, também mostramos que esse modelo sozinho não consegue explicar o grande *Stokes shift* observado nesses nanomateriais, uma vez que existe uma diferença da ordem de 200 meV entre a energia da sua primeira transição por 2PA e sua PL. Além disso, também mostramos que, em algumas amostras, existe uma alteração nas regras de seleção, devido à quebra da simetria das funções de onda confinadas nesses QDs. Com auxílio de imagens de TEM, atribuímos essa quebra de simetria ao formato das nanopartículas.

## 5.4 DEPENDÊNCIA COM O TAMANHO

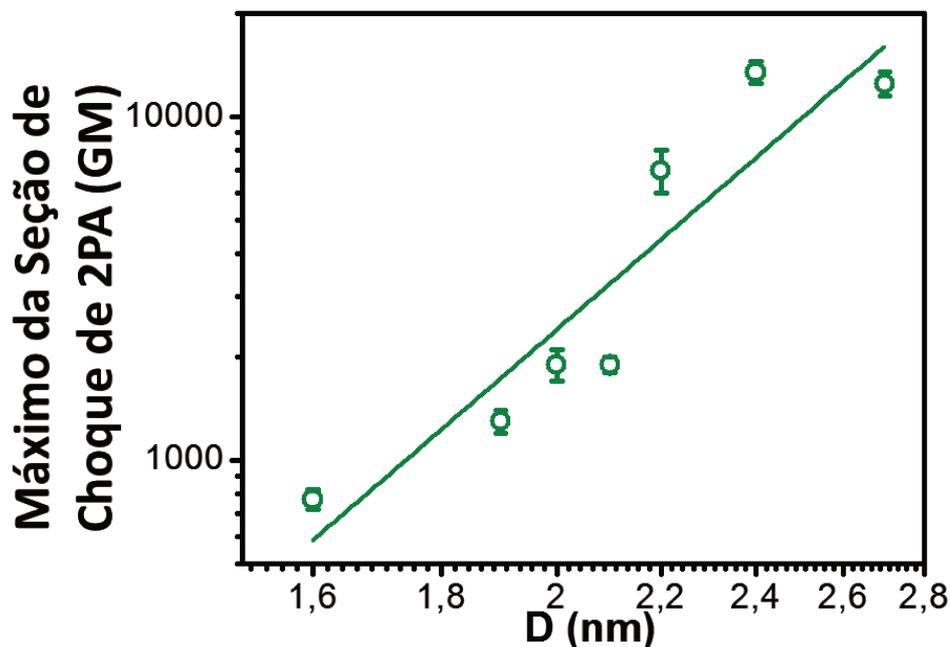
Também foi analisada a dependência da magnitude da seção de choque de 2PA com relação ao tamanho das amostras. Pelos mesmos problemas mencionados no capítulo 4, não foi

possível obter o tamanho através das imagens de TEM. Diferentemente do que foi feito no capítulo anterior, também não foi utilizada a seção de choque de absorção linear em 3,1 eV como medida de tamanho, uma vez que esse parâmetro também entra no cálculo da seção de choque de 2PA, como foi mostrado na seção 3.3. Por isso, analisamos a dependência do máximo de 2PA como função dos picos de absorção linear e da PL, como pode ser visto na **Figura 5. 9**:



**Figura 5. 9:** Máximo da magnitude de 2PA em função do pico de absorção linear das amostras (a) e do pico do espectro de PL (b).

Dessa maneira, vemos que a seção de choque de 2PA cresce drasticamente nesses nanomateriais com o aumento do seu tamanho, podendo chegar a até 13500 GM nas maiores nanopartículas. Podemos também, utilizando os valores estimados de tamanhos, como feito na seção 4.4, com base nos cálculos da referência [96], obter uma previsão para dependência entre a magnitude de 2PA e o tamanho da partícula, como feito na **Figura 5. 10**. Como discutido anteriormente, nessa referência o autor apresenta um modelo teórico para descrever a dependência do *band gap* do nanomaterial como função do diâmetro  $D$  da partícula. No caso das partículas piramidais,  $D$  foi definido como a altura da pirâmide.



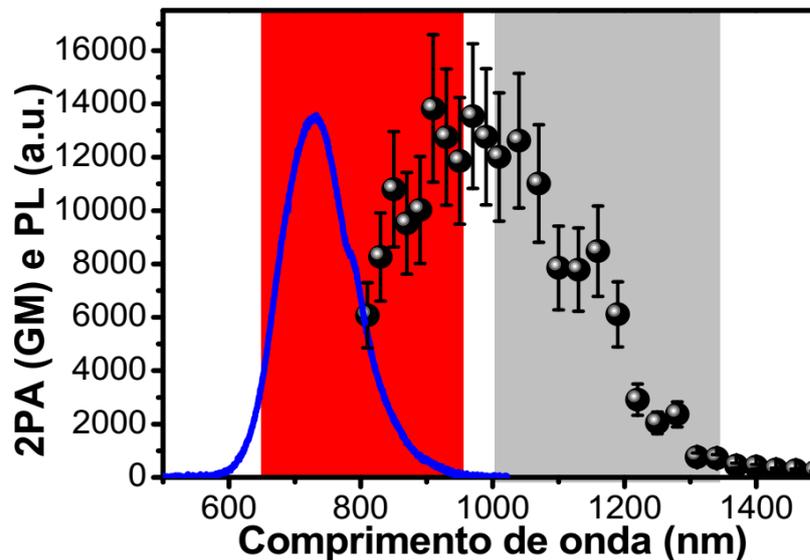
**Figura 5. 10:** Máximo do espectro de 2PA em função do tamanho da nanopartícula. O tamanho D (diâmetro das partículas esféricas e altura das piramidais) foi obtido através da referência [96]. A linha verde corresponde ao ajuste  $\delta \propto D^{6\pm 1}$ . Podemos notar que a magnitude do máximo de 2PA aumenta drasticamente com o tamanho das nanopartículas.

Usualmente, em QDs binários, a seção de choque de 2PA tem uma dependência praticamente linear com o volume da partícula [109]. Todavia, para QDs CIS vemos aqui uma dependência super linear, de modo que, com os dados obtidos, o máximo valor de  $\delta$  é proporcional aproximadamente ao diâmetro elevado a sexta potência. Uma possível explicação para tal diferença pode estar no fato de que enquanto em QDs binários o máximo da 2PA se dá em uma região de quase-contínuo de transições, de modo que  $\delta$  é aproximadamente proporcional ao volume, em CIS, devido ao grande Stokes shift e à largura de banda de emissão, não é possível alcançar a região espectral do quase-contínuo e a dependência da magnitude das transições com o tamanho é fortemente influenciada pelo confinamento quântico.

## 5.5 APLICAÇÕES EM BIOLOGIA

Por fim, como foi mencionado anteriormente, QDs CIS possuem uma série de características que os fazem altamente promissores para aplicações como marcadores para

imagens de tecidos biológicos [82, 110]. Por isso, nos últimos anos, diversos estudos foram feitos para consolidar a sua utilização nesse tipo de aplicação [110-112]. Porém, apesar disso, poucos trabalhos são encontrados na literatura [113, 114] acerca das suas propriedades ópticas não lineares, que poderiam ser úteis para diversas técnicas de microscopia, em particular a microscopia por 2PA [14]. Dessa maneira, reportamos aqui que, escolhendo adequadamente o tamanho da partícula e sua composição, é possível controlar suas propriedades ópticas de maneira a inserir tanto o espectro de PL como o de 2PA (como mais de 13000 GM de magnitude) dentro das janelas de transparência do tecido humano, como mostrado na **Figura 5. 11**. Os valores de comprimentos de onda que correspondem às janelas de transparência de tecidos do corpo humano foram retirados da referência [115].



**Figura 5. 11:** Espectros de PL (linha contínua azul) e de 2PA (esferas pretas) de uma das amostras estudadas. Em vermelho e cinza vemos as janelas de transparência do corpo humano. Os valores para essas janelas foram retirados da referência [115].



## 6 CONCLUSÕES

---

Nesse trabalho, tínhamos como objetivo investigar a estrutura das bandas eletrônicas de QDs CIS. Para isso, utilizamos duas abordagens diferentes, porém, complementares. Na primeira, por meio de técnicas de espectroscopia ultrarrápida, investigamos as interações multi-éxciton nesses nanomateriais. Na segunda, por meio de medidas de espectroscopia óptica não-linear, estudamos as suas regras de seleção para 2PA e 1PA.

Nas medidas da dinâmica ultrarrápida, estudamos a dependência das interações multi-éxcitons nesses QDs com o confinamento quântico gerado pelo tamanho nanométrico das partículas. Avaliando a dependência do tempo de recombinação Auger como função do tamanho dos nanomateriais, encontramos que as interações Coulombianas são drasticamente reduzidas nesses nanomateriais, se comparadas com outros QDs já bastante investigados, como os de CdSe, PbS, perovskitas, entre outros [70, 76]. Apesar de reportarmos interações Coulombianas reduzidas em QDs CIS, o motivo para isso ainda não é totalmente compreendido. Especulamos que, devido a sua estrutura rica em defeitos, elétrons ou buracos poderiam decair rapidamente para estados bem localizados de armadilha, diminuindo sua interação com os demais. Assim, para fins de interações Coulombianas, isso equivaleria a formação de trions, o que explicaria o efeito Auger reduzido. Apesar disso, ainda são necessários mais experimentos para testar essa hipótese. Independentemente de sua origem, essa redução de taxa de decaimento não radiativo pode ser uma característica potencialmente explorável para aplicações em emissão de luz, como em LEDs ou LSCs.

Também, realizamos análises utilizando a seção de choque de absorção em 3,1 eV desses QDs como sua medida de tamanho. Desses estudos, verificamos uma dependência quase linear da seção de choque com o tempo de recombinação Auger. Além disso, encontramos que esse comportamento independe do formato das partículas estudadas. Mostramos que, seguindo a discussão introduzida em [76], a seção de choque pode nos dar uma medida de um volume efetivo, que independe da morfologia do QD, apenas da região efetiva onde os éxcitons interagem entre si. Dessa maneira, essa definição de volume pode ser particularmente interessante em estudos de QDs CIS, uma vez que essas amostras frequentemente apresentam uma alta variabilidade morfológica.

Nas medidas de espectroscopia não-linear, obtivemos os espectros de 2PA das amostras estudadas. Comparando as transições obtidas por essas medidas e levando em conta os seus espectros de 1PA, realizamos um estudo acerca das regras de seleção óptica desses QDs. Como resultado, mostramos que a transição entre os níveis fundamentais das camadas de valência e de condução é proibida por 1 fóton, em partículas esféricas. Essa é a primeira comprovação experimental da teoria introduzida em [23], que propõe que a origem do grande *Stokes shift* observado nesses materiais seria decorrente das suas regras de seleção para transições ópticas. Porém, mostramos também que existe uma grande diferença entre a energia da transição que gera a PL nesses nanomateriais e a transição entre os níveis fundamentais da banda de valência e condução ( $\sim 200$  meV). Dessa maneira, apesar do modelo proposto em [23] ser coerente com as nossas medidas, ele não seria suficiente para explicar o grande *Stokes shift* observado nesses nanomateriais. Além disso, com o auxílio de imagens de TEM, também estudamos a dependência dessas regras de seleção com o formato das partículas analisadas. Desses estudos, mostramos uma alteração nas regras de seleção para transições ópticas, devido a uma quebra na simetria das funções de onda dos portadores, possivelmente gerada pela mudança no formato. Assim, podemos concluir que uma possível maneira de diminuir as perdas energéticas por processos de reabsorção nesses materiais seria através da síntese de partículas mais esféricas. Assim, tanto a primeira transição 1PA como a PL estariam associados a duas transições diferentes e mais definidas, o que conseqüentemente diminuiria a sobreposição entre os seus respectivos espectros.

Adicionalmente, também verificamos a dependência da seção de choque de 2PA em QDs CIS com o seu tamanho. Mostramos que a seção de choque nessas nanopartículas aumenta drasticamente com o seu volume, com uma dependência maior do que a linear, usualmente vista para QDs binários. Além disso, demonstramos que, escolhendo sabiamente a composição e o tamanho de QDs CIS, é possível inserir os seus espectros de PL e de 2PA dentro das janelas de absorção do tecido do corpo humano. Dessa maneira, a união dessas características ao fato desses QDs não possuírem metais pesados na sua composição, os torna um candidato promissor a ser aplicado como marcador biológico em microscopia por 2PA.

## REFERÊNCIAS

---

1. Efros, A.L. and A.L. Efros, *Band-to-band absorption of the light in semiconductor spherula*. Fizika Tverdogo Tela, 1982. **16**(7): p. 1209-1214.
2. Brus, L., *A simple model for the ionization potential, electron affinity, and aqueous redox potentials of small semiconductor crystallites*. The Journal of chemical physics, 1983. **79**(11): p. 5566-5571.
3. Brus, L.E., *Electron-electron and electron-hole interactions in small semiconductor crystallites: The size dependence of the lowest excited electronic state*. The Journal of chemical physics, 1984. **80**(9): p. 4403-4409.
4. Murray, C., D.J. Norris, and M.G. Bawendi, *Synthesis and characterization of nearly monodisperse CdE (E= sulfur, selenium, tellurium) semiconductor nanocrystallites*. Journal of the American Chemical Society, 1993. **115**(19): p. 8706-8715.
5. <https://apps.webofknowledge.com>. 2017 [cited 2017 20/05]; Available from: <https://apps.webofknowledge.com>.
6. Nozik, A., *Quantum dot solar cells*. Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures, 2002. **14**(1): p. 115-120.
7. Aroutiounian, V., et al., *Quantum dot solar cells*. Journal of Applied Physics, 2001. **89**(4): p. 2268-2271.
8. Semonin, O.E., et al., *Peak external photocurrent quantum efficiency exceeding 100% via MEG in a quantum dot solar cell*. Science, 2011. **334**(6062): p. 1530-1533.
9. Padilha, L.A., et al., *Carrier Multiplication in Semiconductor Nanocrystals: Influence of Size, Shape, and Composition*. Accounts of Chemical Research, 2013. **46**(6): p. 1261-1269.
10. Bae, W.K., et al., *Controlling the influence of Auger recombination on the performance of quantum-dot light-emitting diodes*. Nature communications, 2013. **4**.
11. Sun, Q., et al., *Bright, multicoloured light-emitting diodes based on quantum dots*. Nature Photonics, 2007. **1**(12): p. 717-722.
12. Caruge, J., et al., *Colloidal quantum-dot light-emitting diodes with metal-oxide charge transport layers*. Nature Photonics, 2008. **2**(4): p. 247-250.
13. Pons, T., et al., *Cadmium-Free CuInS<sub>2</sub>/ZnS Quantum Dots for Sentinel Lymph Node Imaging with Reduced Toxicity*. Acs Nano, 2010. **4**(5): p. 2531-2538.
14. Larson, D.R., et al., *Water-soluble quantum dots for multiphoton fluorescence imaging in vivo*. Science, 2003. **300**(5624): p. 1434-1436.
15. Medintz, I.L., et al., *Quantum dot bioconjugates for imaging, labelling and sensing*. Nature materials, 2005. **4**(6): p. 435-446.
16. Michalet, X., et al., *Quantum dots for live cells, in vivo imaging, and diagnostics*. Science, 2005. **307**(5709): p. 538-544.
17. Hakimi, F., et al., *Quantum dot Laser*. 1993, Google Patents.
18. Huffaker, D., et al., *1.3 μm room-temperature GaAs-based quantum-dot laser*. Applied Physics Letters, 1998. **73**(18): p. 2564-2566.
19. Konstantatos, G., et al., *Ultrasensitive solution-cast quantum dot photodetectors*. Nature, 2006. **442**(7099): p. 180-183.

20. McDaniel, H., et al., *Simple yet Versatile Synthesis of  $CuInSexS_{2-x}$  Quantum Dots for Sunlight Harvesting*. Journal of Physical Chemistry C, 2014. **118**(30): p. 16987-16994.
21. Li, L., et al., *Efficient synthesis of highly luminescent copper indium sulfide-based core/shell nanocrystals with surprisingly long-lived emission*. Journal of the American Chemical Society, 2011. **133**(5): p. 1176-1179.
22. Meinardi, F., et al., *Highly efficient large-area colourless luminescent solar concentrators using heavy-metal-free colloidal quantum dots*. Nature Nanotechnology, 2015. **10**(10): p. 878-885.
23. Shabaev, A., M. Mehl, and A.L. Efros, *Energy band structure of  $CuInS_2$  and optical spectra of  $CuInS_2$  nanocrystals*. Physical Review B, 2015. **92**(3): p. 035431.
24. Kittel, C., *Introdução à Física do Estado Sólido*. 8<sup>a</sup> ed. 2006.
25. Bastard, G., *Wave Mechanics Applied to Semiconductor Heterostructures*.
26. Weber, G.B.A.H.J., *Física Matemática Métodos Matemáticos para Engenharia e Física*. 6<sup>a</sup> ed.
27. Klimov, V.I., *Nanocrystal Quantum Dots*. 2<sup>a</sup> ed.
28. Göppert-Mayer, M., *Über elementarakte mit zwei quantensprüngen*. Annalen der Physik, 1931. **401**(3): p. 273-294.
29. Hutchings, D. and E.W. Van Stryland, *Nondegenerate two-photon absorption in zinc blende semiconductors*. JOSA B, 1992. **9**(11): p. 2065-2074.
30. Nootz, G., et al., *Role of Symmetry Breaking on the Optical Transitions in Lead-Salt Quantum Dots*. Nano letters, 2010. **10**(9): p. 3577-3582.
31. Fedorov, A., A. Baranov, and K. Inoue, *Two-photon transitions in systems with semiconductor quantum dots*. Physical Review B, 1996. **54**(12): p. 8627.
32. Tell, B., J. Shay, and H. Kasper, *Electrical Properties, Optical Properties, and Band Structure of  $CuGaS_2$  and  $CuInS_2$* . Physical review B, 1971. **4**(8): p. 2463.
33. Jaffe, J. and A. Zunger, *Theory of the band-gap anomaly in  $AB_2C_2$  chalcopyrite semiconductors*. Physical Review B, 1984. **29**(4): p. 1882.
34. Brandt, G., A. Räuber, and J. Schneider, *ESR and x-ray analysis of the ternary semiconductors  $CuAlS_2$ ,  $CuInS_2$  and  $AgGaS_2$* . Solid State Communications, 1973. **12**(6): p. 481-483.
35. Ueng, H.Y. and H. Hwang, *The defect structure of  $CuInS_2$ . part I: Intrinsic defects*. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 1989. **50**(12): p. 1297-1305.
36. Ueng, H. and H. Hwang, *The defect structure of  $CuInS_2$ . Part II: Thermal annealing defects*. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 1990. **51**(1): p. 1-10.
37. Ueng, H. and H. Hwang, *The defect structure of  $CuInS_2$ . part III: Extrinsic impurities*. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 1990. **51**(1): p. 11-18.
38. Binsma, J., L. Giling, and J. Bloem, *Luminescence of  $CuInS_2$ : I. The broad band emission and its dependence on the defect chemistry*. Journal of Luminescence, 1982. **27**(1): p. 35-53.
39. Binsma, J., L. Giling, and J. Bloem, *Luminescence of  $CuInS_2$ : II. Exciton and near edge emission*. Journal of Luminescence, 1982. **27**(1): p. 55-72.
40. Kröger, F. and H. Vink, *Relations between the concentrations of imperfections in crystalline solids*. Solid state physics, 1956. **3**: p. 307-435.
41. Jackson, P., et al., *New world record efficiency for  $Cu(In,Ga)Se_2$  thin-film solar cells beyond 20%*. Progress in Photovoltaics, 2011. **19**(7): p. 894-897.

42. Leach, A.D. and J.E. Macdonald, *Optoelectronic Properties of CuInS<sub>2</sub> Nanocrystals and Their Origin*. The journal of physical chemistry letters, 2016. **7**(3): p. 572-583.
43. Yoshino, K., et al., *Dependence of Cu/In ratio of structural and electrical characterization of CuInS<sub>2</sub> crystal*. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2008. **19**(4): p. 301-304.
44. Zhong, H., Z. Bai, and B. Zou, *Tuning the luminescence properties of colloidal I-III-VI semiconductor nanocrystals for optoelectronics and biotechnology applications*. The journal of physical chemistry letters, 2012. **3**(21): p. 3167-3175.
45. Uehara, M., et al., *Synthesis of Cu In S<sub>2</sub> fluorescent nanocrystals and enhancement of fluorescence by controlling crystal defect*. The Journal of chemical physics, 2008. **129**(13): p. 134709.
46. Kolny-Olesiak, J. and H. Weller, *Synthesis and application of colloidal CuInS<sub>2</sub> semiconductor nanocrystals*. ACS applied materials & interfaces, 2013. **5**(23): p. 12221-12237.
47. Debnath, T., et al., *Subpicosecond Exciton Dynamics and Biexcitonic Feature in Colloidal CuInS<sub>2</sub> Nanocrystals: Role of In-Cu Antisite Defects*. The journal of physical chemistry letters, 2015. **6**(17): p. 3458-3465.
48. Chen, B., et al., *Highly Emissive and Color-Tunable CuInS<sub>2</sub>-Based Colloidal Semiconductor Nanocrystals: Off-Stoichiometry Effects and Improved Electroluminescence Performance*. Advanced Functional Materials, 2012. **22**(10): p. 2081-2088.
49. Liu, W., et al., *Photoluminescence of indium-rich copper indium sulfide quantum dots*. Journal of Luminescence, 2015. **162**: p. 191-196.
50. Tran, T.K.C., et al., *Time-resolved photoluminescence study of CuInS<sub>2</sub>/ZnS nanocrystals*. Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology, 2010. **1**(2): p. 025007.
51. Nose, K., et al. *Photoluminescence of CuInS<sub>2</sub>-based semiconductor quantum dots; its origin and the effect of ZnS coating*. in *Journal of Physics: Conference Series*. 2009. IOP Publishing.
52. Thomas, D., J. Hopfield, and W. Augustyniak, *Kinetics of radiative recombination at randomly distributed donors and acceptors*. Physical Review, 1965. **140**(1A): p. A202.
53. Knowles, K.E., et al., *Luminescent Colloidal Semiconductor Nanocrystals Containing Copper: Synthesis, Photophysics, and Applications*. Chemical reviews, 2016. **116**(18): p. 10820-10851.
54. Van Der Stam, W., A.C. Berends, and C. de Mello Donega, *Prospects of Colloidal Copper Chalcogenide Nanocrystals*. ChemPhysChem, 2016.
55. Nam, D.-E., W.-S. Song, and H. Yang, *Noninjection, one-pot synthesis of Cu-deficient CuInS<sub>2</sub>/ZnS core/shell quantum dots and their fluorescent properties*. Journal of colloid and interface science, 2011. **361**(2): p. 491-496.
56. Kraatz, I.T., et al., *Sub-Bandgap Emission and Intraband Defect-Related Excited-State Dynamics in Colloidal CuInS<sub>2</sub>/ZnS Quantum Dots Revealed by Femtosecond Pump-Dump-Probe Spectroscopy*. The Journal of Physical Chemistry C, 2014. **118**(41): p. 24102-24109.
57. Sun, J., et al., *Ultrafast carrier dynamics in CuInS<sub>2</sub> quantum dots*. Applied Physics Letters, 2014. **104**(2): p. 023118.
58. Cadirci, M., et al., *Ultrafast charge dynamics in CuInS<sub>2</sub> nanocrystal quantum dots*. Chemical Physics, 2014. **438**: p. 60-65.

59. Xie, R., M. Rutherford, and X. Peng, *Formation of high-quality I– III– VI semiconductor nanocrystals by tuning relative reactivity of cationic precursors*. Journal of the American Chemical Society, 2009. **131**(15): p. 5691-5697.
60. Knowles, K.E., et al., *Singlet–Triplet Splittings in the Luminescent Excited States of Colloidal Cu<sup>+</sup>: CdSe, Cu<sup>+</sup>: InP, and CuInS<sub>2</sub> Nanocrystals: Charge-Transfer Configurations and Self-Trapped Excitons*. Journal of the American Chemical Society, 2015. **137**(40): p. 13138-13147.
61. Omata, T., et al., *Electronic transition responsible for size-dependent photoluminescence of colloidal CuInS<sub>2</sub> quantum dots*. Journal of Materials Chemistry C, 2014. **2**(33): p. 6867-6872.
62. Koprucki, M.E.T., *Multi-Band Effective Mass Approximations*. Springer.
63. Efros, A.L. and M. Rosen, *The electronic structure of semiconductor nanocrystals 1*. Annual Review of Materials Science, 2000. **30**(1): p. 475-521.
64. Luttinger, J., *Quantum theory of cyclotron resonance in semiconductors: General theory*. Physical Review, 1956. **102**(4): p. 1030.
65. Limpijumnong, S. and W.R. Lambrecht, *Band structure of CdGeAs<sub>2</sub> near the fundamental gap*. Physical Review B, 2002. **65**(16): p. 165204.
66. Bae, W.K., et al., *Controlled Alloying of the Core–Shell Interface in CdSe/CdS Quantum Dots for Suppression of Auger Recombination*. ACS Nano, 2013. **7**(4): p. 3411-3419.
67. Park, Y.-S., et al., *Auger recombination of biexcitons and negative and positive trions in individual quantum dots*. ACS nano, 2014. **8**(7): p. 7288-7296.
68. Klimov, V.I., *Multicarrier interactions in semiconductor nanocrystals in relation to the phenomena of Auger recombination and carrier multiplication*. Annu. Rev. Condens. Matter Phys., 2014. **5**(1): p. 285-316.
69. Klimov, V.I., et al., *Quantization of multiparticle Auger rates in semiconductor quantum dots*. Science, 2000. **287**(5455): p. 1011-1013.
70. Robel, I., et al., *Universal size-dependent trend in auger recombination in direct-gap and indirect-gap semiconductor nanocrystals*. Physical review letters, 2009. **102**(17): p. 177404.
71. Tkachenko, N.V., *Optical spectroscopy: methods and instrumentations*. 2006: Elsevier.
72. Xu, C. and W.W. Webb, *Measurement of two-photon excitation cross sections of molecular fluorophores with data from 690 to 1050 nm*. JOSA B, 1996. **13**(3): p. 481-491.
73. McClain, W., R. Harris, and E. Lim, *Two-photon molecular spectroscopy in liquids and gases in excited states*. 1977, Academic, New York.
74. Guild, J., *Applied Physics, Cornell University, Ithaca, New York 14853 (personal communications, 1995)*. The estimated relative accuracy of the volume integration is. **3**.
75. Makarov, N.S., M. Drobizhev, and A. Rebane, *Two-photon absorption standards in the 550–1600 nm excitation wavelength range*. Optics Express, 2008. **16**(6): p. 4029-4047.
76. Castañeda, J.A., et al., *Efficient Biexciton Interaction in Perovskite Quantum Dots Under Weak and Strong Confinement*. ACS Nano, 2016.
77. Makarov, N.S., et al., *Spectral and dynamical properties of single excitons, biexcitons, and trions in cesium–lead-halide perovskite quantum dots*. Nano letters, 2016. **16**(4): p. 2349-2362.

78. Klimov, V.I., *Optical nonlinearities and ultrafast carrier dynamics in semiconductor nanocrystals*. Journal of Physical Chemistry B, 2000. **104**(26): p. 6112-6123.
79. Yappert, M.C. and J. Ingle, *Correction of polychromatic luminescence signals for inner-filter effects*. Applied Spectroscopy, 1989. **43**(5): p. 759-767.
80. Ruska, E., *The development of the electron microscope and of electron microscopy*. Reviews of modern physics, 1987. **59**(3): p. 627.
81. Fultz, B. and J.M. Howe, *Transmission electron microscopy and diffractometry of materials*. 2012: Springer Science & Business Media.
82. Li, L., et al., *Highly Luminescent CuInS<sub>2</sub>/ZnS Core/Shell Nanocrystals: Cadmium-Free Quantum Dots for In Vivo Imaging*. Chemistry of Materials, 2009. **21**(12): p. 2422-2429.
83. Cragg, G.E. and A.L. Efros, *Suppression of Auger Processes in Confined Structures*. Nano Letters, 2010. **10**(1): p. 313-317.
84. Park, Y.-S., et al., *Effect of the Core/Shell Interface on Auger Recombination Evaluated by Single-Quantum-Dot Spectroscopy*. Nano Letters, 2014. **14**(2): p. 396-402.
85. Zang, H., et al., *Thick-Shell CuInS<sub>2</sub>/ZnS Quantum Dots with Suppressed "Blinking" and Narrow Single-Particle Emission Line Widths*. Nano Letters, 2017. **17**(3): p. 1787-1795.
86. Deng, D., et al., *High-quality CuInS<sub>2</sub>/ZnS quantum dots for in vitro and in vivo bioimaging*. Chemistry of Materials, 2012. **24**(15): p. 3029-3037.
87. Klimov, V., et al., *Optical gain and stimulated emission in nanocrystal quantum dots*. Science, 2000. **290**(5490): p. 314-317.
88. Colvin, V., M. Schlamp, and A.P. Alivisatos, *Light-emitting diodes made from cadmium selenide nanocrystals and a semiconducting polymer*. 1994.
89. Tessler, N., et al., *Efficient near-infrared polymer nanocrystal light-emitting diodes*. Science, 2002. **295**(5559): p. 1506-1508.
90. Im, J.-H., et al., *6.5% efficient perovskite quantum-dot-sensitized solar cell*. Nanoscale, 2011. **3**(10): p. 4088-4093.
91. Patel, P., *Quantum dots are behind new displays*. IEEE Spectrum, 2012. **49**(8).
92. Chuang, C.H. and C. Burda, *Contribution of Femtosecond Laser Spectroscopy to the Development of Advanced Optoelectronic Nanomaterials*. Journal of Physical Chemistry Letters, 2012. **3**(14): p. 1921-1927.
93. Castañeda, J.A., et al., *Efficient Biexciton Interaction in Perovskite Quantum Dots Under Weak and Strong Confinement*. ACS nano, 2016. **10**(9): p. 8603-8609.
94. Booth, M., et al., *Determining the concentration of CuInS<sub>2</sub> quantum dots from the size-dependent molar extinction coefficient*. Chemistry of Materials, 2012. **24**(11): p. 2064-2070.
95. Qin, L., et al., *The determination of extinction coefficient of CuInS<sub>2</sub>, and ZnCuInS<sub>3</sub> multinary nanocrystals*. Nanoscale, 2012. **4**(20): p. 6360-6364.
96. Omata, T., K. Nose, and S. Otsuka-Yao-Matsuo, *Size dependent optical band gap of ternary I-III-VI<sub>2</sub> semiconductor nanocrystals*. Journal of Applied Physics, 2009. **105**(7): p. 5.
97. Zhong, H., et al., *Noninjection gram-scale synthesis of monodisperse pyramidal CuInS<sub>2</sub> nanocrystals and their size-dependent properties*. ACS nano, 2010. **4**(9): p. 5253-5262.

98. Shi, Y., et al., *Effect of [Cu]/[In] ratio on properties of CuInS<sub>2</sub> thin films prepared by successive ionic layer absorption and reaction method*. Applied Surface Science, 2006. **252**(10): p. 3737-3743.
99. Yu, W.W., et al., *Experimental Determination of the Extinction Coefficient of CdTe, CdSe, and CdS Nanocrystals*. Chemistry of Materials, 2003. **15**(14): p. 2854-2860.
100. Leatherdale, C.A., et al., *On the absorption cross section of CdSe nanocrystal quantum dots*. The Journal of Physical Chemistry B, 2002. **106**(31): p. 7619-7622.
101. Moreels, I., et al., *Composition and Size-Dependent Extinction Coefficient of Colloidal PbSe Quantum Dots*. Chemistry of Materials, 2007. **19**(25): p. 6101-6106.
102. Khosrofian, J.M. and B.A. Garetz, *Measurement of a Gaussian laser beam diameter through the direct inversion of knife-edge data*. Applied Optics, 1983. **22**(21): p. 3406-3410.
103. de Araújo, M.A., et al., *Measurement of Gaussian laser beam radius using the knife-edge technique: improvement on data analysis*. Applied Optics, 2009. **48**(2): p. 393-396.
104. Klimov, V., et al., *Scaling of multiexciton lifetimes in semiconductor nanocrystals*. Physical Review B, 2008. **77**(19): p. 195324.
105. Sumner, R., et al., *Analysis of Optical Losses in High-Efficiency CuInS<sub>2</sub>-Based Nanocrystal Luminescent Solar Concentrators: Balancing Absorption versus Scattering*. J. Phys. Chem, 2017. **100**(121): p. 3252-3260.
106. Padilha, L.A., et al., *Two-photon absorption in CdTe quantum dots*. Optics express, 2005. **13**(17): p. 6460-6467.
107. Padilha, L., et al., *Frequency degenerate and nondegenerate two-photon absorption spectra of semiconductor quantum dots*. Physical Review B, 2007. **75**(7): p. 075325.
108. Goupalov, S., *Selection rules for optical transitions in PbSe nanocrystal quantum dots: Drastic effect of structure inversion asymmetry*. Physical Review B, 2009. **79**(23): p. 233305.
109. Padilha, L.A., et al., *Optimization of band structure and quantum-size-effect tuning for two-photon absorption enhancement in quantum dots*. Nano letters, 2011. **11**(3): p. 1227-1231.
110. Yong, K.-T., et al., *Synthesis of ternary CuInS<sub>2</sub>/ZnS quantum dot bioconjugates and their applications for targeted cancer bioimaging*. Integrative biology, 2010. **2**(2-3): p. 121-129.
111. Liu, S., et al., *One-pot synthesis of ternary CuInS<sub>2</sub> quantum dots with near-infrared fluorescence in aqueous solution*. Rsc Advances, 2012. **2**(3): p. 819-825.
112. Speranskaya, E.S., et al., *Hydrophilic, bright CuInS<sub>2</sub> quantum dots as Cd-free fluorescent labels in quantitative immunoassay*. Langmuir, 2014. **30**(25): p. 7567-7575.
113. Cichy, B., et al., *Optical nonlinearities and two-photon excited time-resolved luminescence in colloidal quantum-confined CuInS<sub>2</sub>/ZnS heterostructures*. RSC Advances, 2014. **4**(64): p. 34065-34072.
114. Cichy, B., et al., *Third-order nonlinear optical response of CuInS<sub>2</sub> quantum dots—Bright probes for near-infrared biodetection*. Applied Physics Letters, 2013. **102**(24): p. 243702.

115. Quek, C.-H. and K.W. Leong, *Near-Infrared Fluorescent Nanoprobes for in Vivo Optical Imaging*. *Nanomaterials*, 2012. **2**(2): p. 92.

## APÊNDICE

---

Para achar as regras de seleção para transições ópticas por 2PA, segundo as equações (2. 18), (2. 19) e (2. 20), basta determinarmos  $\langle f_{n''l''m''} | \mathbf{e} \cdot \mathbf{p} | f_{n'l'm'} \rangle$ . Podemos aplicar  $\mathbf{e} \cdot \mathbf{p}$  na função envoltória (que é composta por harmônicos esféricos e funções de Bessel) expandindo esse operador em termos de componentes do momento angular orbital:

$$\begin{aligned} \mathbf{e} \cdot \mathbf{p} = -i\hbar \left\{ \left[ \cos \theta \frac{d}{dr} + \frac{\sin \theta}{2r} (e^{i\varphi} L_- - e^{-i\varphi} L_+) \right] e_z \right. \\ \left. + \left[ \sin \theta e^{-i\varphi} \frac{d}{dr} + \frac{1}{r} (\sin \theta e^{-i\varphi} L_z - \cos \theta L_-) \right] \frac{e_x + ie_y}{2} \right. \\ \left. + \left[ \sin \theta e^{i\varphi} \frac{d}{dr} + \frac{1}{r} (-\sin \theta e^{i\varphi} L_z + \cos \theta L_+) \right] \frac{e_x - ie_y}{2} \right\} \end{aligned} \quad (\text{A.1})$$

onde:

$$L_{\pm} Y_l^m = \hbar \sqrt{l(l+1) - m(m \pm 1)} Y_l^{m \pm 1} \quad (\text{A.2})$$

$$L_z Y_l^m = \hbar m Y_l^m. \quad (\text{A.3})$$

Além disso, por [26], temos as relações de recorrência dos harmônicos esféricos:

$$\begin{aligned} \cos \theta Y_l^m(\Omega) = \left[ \frac{(l-m+1)(l+m+1)}{(2l+1)(2l+3)} \right]^{1/2} Y_{l+1}^m(\Omega) \\ + \left[ \frac{(l-m)(l+m)}{(2l-1)(2l+1)} \right]^{1/2} Y_{l-1}^m(\Omega) \end{aligned} \quad (\text{A.4})$$

$$\begin{aligned}
e^{i\varphi} \sin \theta Y_l^m(\Omega) &= - \left[ \frac{(l+m+1)(l+m+2)}{(2l+1)(2l+3)} \right]^{1/2} Y_{l+1}^{m+1}(\Omega) \\
&+ \left[ \frac{(l-m)(l-m-1)}{(2l-1)(2l+1)} \right]^{1/2} Y_{l-1}^{m+1}(\Omega)
\end{aligned} \tag{A.5}$$

$$\begin{aligned}
e^{-i\varphi} \sin \theta Y_l^m(\Omega) &= \left[ \frac{(l-m+1)(l-m+2)}{(2l+1)(2l+3)} \right]^{1/2} Y_{l+1}^{m-1}(\Omega) \\
&- \left[ \frac{(l+m)(l+m-1)}{(2l-1)(2l+1)} \right]^{1/2} Y_{l-1}^{m-1}(\Omega)
\end{aligned} \tag{A.6}$$

e a relação de ortogonalidade:

$$\int d\Omega Y_l^{*m}(\Omega) Y_{l'}^{m'}(\Omega) = \delta_{m,m'} \delta_{l,l'}. \tag{A.7}$$

Podemos também definir  $e_{\pm}$ :

$$e_+ = \frac{\sqrt{2}}{2} (e_x + ie_y) \tag{A.8}$$

$$e_- = \frac{\sqrt{2}}{2} (e_x - ie_y). \tag{A.9}$$

Assim, o termo  $\langle f_{nlm} | \mathbf{e} \cdot \mathbf{p} | f_{n'l'm'} \rangle$ , pela equação (A.1), fica:

$$\begin{aligned}
\langle f_{nlm} | \mathbf{e} \cdot \mathbf{p} | f_{n'l'm'} \rangle &= -i\hbar \left( \langle f_{nlm} | (\mathbf{e} \cdot \mathbf{p})_z | f_{n'l'm'} \rangle e_z + \langle f_{nlm} | (\mathbf{e} \cdot \mathbf{p})_+ | f_{n'l'm'} \rangle \right. \\
&> \frac{e_+}{\sqrt{2}} + \left. \langle f_{nlm} | (\mathbf{e} \cdot \mathbf{p})_- | f_{n'l'm'} \rangle \frac{e_-}{\sqrt{2}} \right)
\end{aligned} \tag{A.10}$$

onde:

$$\begin{aligned} \langle f_{nlm} | (\mathbf{e} \cdot \mathbf{p})_z | f_{n'l'm'} \rangle = \\ \langle f_{nlm} | \left[ \cos \theta \frac{d}{dr} + \frac{\sin \theta}{2r} (e^{i\varphi} L_- - e^{-i\varphi} L_+) \right] | f_{n'l'm'} \rangle \end{aligned} \quad (\text{A.11})$$

$$\begin{aligned} \langle f_{nlm} | (\mathbf{e} \cdot \mathbf{p})_+ | f_{n'l'm'} \rangle = \\ \langle f_{nlm} | \left[ \sin \theta e^{-i\varphi} \frac{d}{dr} + \frac{1}{r} (\sin \theta e^{-i\varphi} L_z - \cos \theta L_-) \right] | f_{n'l'm'} \rangle \end{aligned} \quad (\text{A.12})$$

$$\begin{aligned} \langle f_{nlm} | (\mathbf{e} \cdot \mathbf{p})_- | f_{n'l'm'} \rangle = \\ \langle f_{nlm} | \left[ \sin \theta e^{i\varphi} \frac{d}{dr} + \frac{1}{r} (-\sin \theta e^{i\varphi} L_z + \cos \theta L_+) \right] | f_{n'l'm'} \rangle \end{aligned} \quad (\text{A.13})$$

Assim, aplicando as equações (A.2) e (A.3) na equação (A.11):

$$\begin{aligned} \langle f_{nlm} | (\mathbf{e} \cdot \mathbf{p})_z | f_{n'l'm'} \rangle \\ = \int dr r^2 f^*(r) \frac{dg(r)}{dr} \int d\Omega Y_l^{*m}(\Omega) \cos \theta Y_{l'}^{m'}(\Omega) \\ + \int dr f^*(r) r g(r) \int d\Omega Y_l^{*m}(\Omega) \left[ \sin \theta e^{i\varphi} ((l' + m')(l' - m' \right. \\ \left. + 1))^{1/2} Y_{l'}^{m'-1}(\Omega) - \sin \theta e^{-i\varphi} ((l' - m')(l' + m' \right. \\ \left. + 1))^{1/2} Y_{l'}^{m'+1}(\Omega) \right] \end{aligned} \quad (\text{A.14})$$

onde  $g(r)$  e  $f(r)$  são as funções radiais dos estados finais e iniciais, respectivamente. Assim, utilizando as relações de recorrência para os harmônicos esféricos dadas pelas equações (A.4), (A.5) e (A.6), a sua relação de ortogonalidade (A.7) e desenvolvendo, obtemos:

$$\begin{aligned}
& \langle f_{nlm} | (\mathbf{e} \cdot \mathbf{p})_z | f_{n'l'm'} \rangle \\
&= F_1(r) \left[ \left( \frac{(l+m)(l-m)}{(2l-1)(2l+1)} \right)^{\frac{1}{2}} \delta_{m,m' l,l'+1} \right. \\
&\quad \left. + \left( \frac{(l+m+1)(l-m+1)}{(2l+3)(2l+1)} \right)^{\frac{1}{2}} \delta_{m,m' l,l'-1} \right] \\
&\quad + F_2(r) \left[ -(l+1) \left( \frac{(l+m)(l-m)}{(2l+1)(2l-1)} \right)^{\frac{1}{2}} \delta_{m,m' l,l'+1} + (l \right. \\
&\quad \left. + 2) \left( \frac{(l+m+1)(l-m+1)}{(2l+1)(2l+3)} \right)^{1/2} \delta_{m,m' l,l'+1} \right]
\end{aligned} \tag{A.15}$$

onde as dependências radiais estão inseridas nas funções  $F_{1,2}(r)$ . Repetido esse processo para a componente  $\langle f_{nlm} | (\mathbf{e} \cdot \mathbf{p})_+ | f_{n'l'm'} \rangle$ , aplicando a equações (A.3) e (A.2) em (A.12):

$$\begin{aligned}
& \langle f_{nlm} | (\mathbf{e} \cdot \mathbf{p})_+ | f_{n'l'm'} \rangle \\
&= \int dr r^2 f^*(r) \frac{dg(r)}{dr} \int d\Omega Y_l^{*m}(\Omega) \sin \theta e^{-i\varphi} Y_{l'}^{m'}(\Omega) \\
&\quad + \int dr f^*(r) r g(r) \int d\Omega Y_l^{*m}(\Omega) \left[ \sin \theta e^{-i\varphi} m' Y_{l'}^{m'}(\Omega) \right. \\
&\quad \left. - \cos \theta ((l'+m')(l'-m'+1))^{1/2} Y_{l'}^{m'-1}(\Omega) \right].
\end{aligned} \tag{A.16}$$

Novamente, aplicando as relações de recorrência e de ortogonalidade dos harmônicos esféricos e desenvolvendo, obtemos:

$$\begin{aligned}
& \langle f_{nlm} | (\mathbf{e} \cdot \mathbf{p})_+ | f_{n'l'm'} \rangle \\
&= F_1(r) \left[ \left( \frac{(l-m-1)(l-m)}{(2l-1)(2l+1)} \right)^{\frac{1}{2}} \delta_{m,m'-1} \delta_{l,l'+1} \right. \\
&\quad \left. - \left( \frac{(l+m+2)(l+m+1)}{(2l+1)(2l+3)} \right)^{\frac{1}{2}} \delta_{m,m'-1} \delta_{l,l'-1} \right] \\
&+ F_2(r) \left[ -(l-1) \left( \frac{(l-m)(l-m-1)}{(2l+1)(2l-1)} \right)^{\frac{1}{2}} \delta_{m,m'-1} \delta_{l,l'+1} - (l \right. \\
&\quad \left. + 2) \left( \frac{(l+m+1)(l+m+2)}{(2l+1)(2l+3)} \right)^{1/2} \delta_{m,m'-1} \delta_{l,l'-1} \right].
\end{aligned} \tag{A.17}$$

Finalmente, para (A.13):

$$\begin{aligned}
& \langle f_{nlm} | (\mathbf{e} \cdot \mathbf{p})_- | f_{n'l'm'} \rangle \\
&= \int dr r^2 f^*(r) \frac{dg(r)}{dr} \int d\Omega Y_l^{*m}(\Omega) \sin \theta e^{-i\varphi} Y_{l'}^{m'}(\Omega) \\
&+ \int dr f^*(r) r g(r) \int d\Omega Y_l^{*m}(\Omega) \left[ -\sin \theta e^{i\varphi} m' Y_{l'}^{m'}(\Omega) \right. \\
&\quad \left. + \cos \theta ((l' - m')(l' + m' + 1))^{1/2} Y_{l'}^{m'+1}(\Omega) \right]
\end{aligned} \tag{A.18}$$

E aplicando as relações de recorrência e ortogonalidade:

$$\begin{aligned}
& \langle f_{nlm} | (\mathbf{e} \cdot \mathbf{p}) - | f_{n'l'm'} \rangle \\
&= F_1(r) \left[ - \left( \frac{(l+m-1)(l+m)}{(2l-1)(2l+1)} \right)^{\frac{1}{2}} \delta_{m,m'+1} \delta_{l,l'+1} \right. \\
&\quad \left. + \left( \frac{(l-m+2)(l-m+1)}{(2l+1)(2l+3)} \right)^{\frac{1}{2}} \delta_{m,m'+1} \delta_{l,l'-1} \right] \\
&\quad + F_2(r) \left[ (l-1) \left( \frac{(l+m-1)(l+m)}{(2l+1)(2l-1)} \right)^{\frac{1}{2}} \delta_{m,m'+1} \delta_{l,l'+1} + (l \right. \\
&\quad \left. + 2) \left( \frac{(l-m+2)(l-m+1)}{(2l+1)(2l+3)} \right)^{1/2} \delta_{m,m'+1} \delta_{l,l'-1} \right].
\end{aligned} \tag{A.19}$$

Assim, substituindo (A.19), (A.17) e (A.15) em (A.11):

$$\begin{aligned}
& \langle f_{nlm} | \mathbf{e} \cdot \mathbf{p} | f_{n'l'm'} \rangle \\
&= -i\hbar \left\{ F_1(r) \left[ \left( \frac{(l+m)(l-m)}{(2l-1)(2l+1)} \right)^{\frac{1}{2}} \delta_{m,m' l,l'+1} \right. \right. \\
&\quad \left. \left. + \left( \frac{(l+m+1)(l-m+1)}{(2l+3)(2l+1)} \right)^{\frac{1}{2}} \delta_{m,m' l,l'-1} \right] \right. \\
&\quad + F_2(r) \left[ -(l+1) \left( \frac{(l+m)(l-m)}{(2l+1)(2l-1)} \right)^{\frac{1}{2}} \delta_{m,m' l,l'+1} + (l \right. \\
&\quad \left. + 2) \left( \frac{(l+m+1)(l-m+1)}{(2l+1)(2l+3)} \right)^{1/2} \delta_{m,m' l,l'+1} \right] e_z \\
&\quad + F_1(r) \left[ \left( \frac{(l-m-1)(l-m)}{(2l-1)(2l+1)} \right)^{\frac{1}{2}} \delta_{m,m'-1 l,l'+1} \right. \\
&\quad \left. - \left( \frac{(l+m+2)(l+m+1)}{(2l+1)(2l+3)} \right)^{\frac{1}{2}} \delta_{m,m'-1 l,l'-1} \right] \\
&\quad + F_2(r) \left[ -(l-1) \left( \frac{(l-m)(l-m-1)}{(2l+1)(2l-1)} \right)^{\frac{1}{2}} \delta_{m,m'-1 l,l'+1} - (l \right. \\
&\quad \left. + 2) \left( \frac{(l+m+1)(l+m+2)}{(2l+1)(2l+3)} \right)^{1/2} \delta_{m,m'-1 l,l'-1} \right] \frac{e_+}{\sqrt{2}} \\
&\quad + F_1(r) \left[ - \left( \frac{(l+m-1)(l+m)}{(2l-1)(2l+1)} \right)^{\frac{1}{2}} \delta_{m,m'+1 l,l'+1} \right. \\
&\quad \left. + \left( \frac{(l-m+2)(l-m+1)}{(2l+1)(2l+3)} \right)^{\frac{1}{2}} \delta_{m,m'+1 l,l'-1} \right] \\
&\quad + F_2(r) \left[ (l-1) \left( \frac{(l+m-1)(l+m)}{(2l+1)(2l-1)} \right)^{\frac{1}{2}} \delta_{m,m'+1 l,l'+1} + (l \right. \\
&\quad \left. + 2) \left( \frac{(l-m+2)(l-m+1)}{(2l+1)(2l+3)} \right)^{1/2} \delta_{m,m'+1 l,l'-1} \right] \frac{e_-}{\sqrt{2}} \left. \right\}
\end{aligned} \tag{A.20}$$

Onde podemos ver que as regras de seleção para  $l$  e  $m$  serão dadas por  $\Delta m = \pm 1, 0$  e  $\Delta l = \pm 1$ .