

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALFENAS**

**GABRIEL FERRARI DE OLIVEIRA**

**ENGRANDECIMENTO DA FLUORESCÊNCIA INDUZIDA POR LASER EM  
NANOCRISTAIS DE PEROVSKITA  $\text{CsPbBr}_3$ : UM ESTUDO SOBRE ATIVAÇÃO  
FOTOTÉRMICA**

**POÇOS DE CALDAS/MG**

**2025**

**GABRIEL FERRARI DE OLIVEIRA**

**ENGRANDECIMENTO DA FLUORESCÊNCIA INDUZIDA POR LASER EM  
NANOCRISTAIS DE PEROVSKITA CsPbBr<sub>3</sub>: UM ESTUDO SOBRE ATIVAÇÃO  
FOTOTÉRMICA**

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais, pela Universidade Federal de Alfenas. Área de concentração: Ciência e Engenharia dos Materiais.

Orientador: Marcelo Gonçalves Vivas.

**POÇOS DE CALDAS/MG**

**2025**

Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal de Alfenas  
Biblioteca Campus Poços de Caldas

Oliveira, Gabriel Ferrari de.

Engrandecimento da fluorescência induzida por laser em nanocristais de perovskita CsPbBr<sub>3</sub>: um estudo sobre ativação fototérmica / Gabriel Ferrari de Oliveira. - Poços de Caldas, MG, 2025.

96 f. : il. -

Orientador(a): Marcelo Gonçalves Vivas.

Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de Alfenas, Poços de Caldas, MG, 2025.

Bibliografia.

1. Nanocristais de perovskita. 2. Engrandecimento da fluorescência. 3. Efeitos fototérmicos. 4. Pontos quânticos de CsPbBr<sub>3</sub>. I. Vivas, Marcelo Gonçalves, orient. II. Título.

GABRIEL FERRARI DE OLIVEIRA

ENGRANDECIMENTO DA FLUORESCÊNCIA INDUZIDA POR LASER EM NANOCRISTAIS DE PEROVSKITA CsPbBr<sub>3</sub>: UM ESTUDO SOBRE ATIVAÇÃO FOTOTÉRMICA

O Presidente da banca examinadora abaixo assina a aprovação da Dissertação apresentada como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais pela Universidade Federal de Alfenas. Área de concentração: Ciência e Engenharia de Materiais.

Aprovada em: 14 de julho de 2025.

Prof. Dr. Marcelo Gonçalves Vivas  
Presidente da Banca Examinadora  
Instituição: Universidade Federal de Alfenas

Prof. Dr. Diego Lourençoni Ferreira  
Instituição: Universidade Federal de Alfenas

Prof. Dr. José Carlos Germino  
Instituição: Universidade de Aveiro



Documento assinado eletronicamente por **Marcelo Gonçalves Vivas, Professor do Magistério Superior**, em 14/07/2025, às 17:22, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site [https://sei.unifal-mg.edu.br/sei/controlador\\_externo.php?acao=documento\\_conferir&id\\_orgao\\_acesso\\_externo=0](https://sei.unifal-mg.edu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0), informando o código verificador **1550508** e o código CRC **F1F33743**.

À memória de minha mãe, Tânia Mara Sant'Anna Ferrari.

Se sou o que sou e estou onde estou, é graças a ela.

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço aos meus familiares e amigos pelo apoio e incentivo durante minha trajetória acadêmica, na graduação e, principalmente, no mestrado.

Agradeço ao meu orientador, prof. Dr. Marcelo Gonçalves Vivas, pelos ensinamentos e pelas oportunidades durante esses dois anos de mestrado.

Agradeço ao Grupo de Pesquisa em Química de Materiais da Universidade Federal de São João Del-Rei, coordenado pelo Prof. Dr. Marco Antônio Schiavon, pelas amostras cedidas para a realização da minha pesquisa.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

“A ciência é muito mais que um corpo de conhecimentos. É uma maneira de pensar.”

(Carl Sagan, 1990)

## RESUMO

Nanocristais de perovskita (NCPs)  $\text{CsPbBr}_3$  são um material semicondutor com um tamanho entre 4 – 50 *nm*. Por isso, seus elétrons se encontram confinados nas três dimensões espaciais, tornando seus níveis de energia discretos e conferindo ao material propriedades ópticas e eletrônicas únicas. Graças a estas propriedades singulares, os NCPs possuem um grande potencial para serem aplicados em dispositivos optoeletrônicos, como lasers, células fotovoltaicas e LEDs. Porém, por se tratar de um material relativamente recente, mais estudos de ciência de base são necessários para compreender melhor suas características e então, aplicá-los. Já é de conhecimento da comunidade científica que a intensidade da fluorescência desse material aumenta quando os NCPs são excitados por laser. Algumas hipóteses já foram levantadas para explicar esse fenômeno e incluem origem fototérmica e passivação dos defeitos da superfície. Contudo, devido à natureza complexa dos portadores de carga neste nanomaterial, novos estudos são necessários para melhor compreender esse fenômeno. Neste contexto, esta dissertação tem como objetivo geral avançar no conhecimento científico acerca da natureza do engrandecimento da fluorescência induzida por laser em NCPs de  $\text{CsPbBr}_3$ . Trata-se de um trabalho experimental e teórico. Primeiramente, são apresentadas algumas caracterizações básicas, optoeletrônicas e estruturais, do nanomaterial estudado. A eficiência de conversão fototérmica do material foi determinada experimentalmente em  $(18,2 \pm 0,4) \%$ , sugerindo que 100 % dos fótons absorvidos são convertidos em luz ou em calor. Em seguida, com base nessa caracterização fototérmica, um algoritmo em Python foi criado para simular a injeção e difusão de calor em uma solução de NCPs de  $\text{CsPbBr}_3$  dispersos em tolueno. Os resultados experimentais foram replicados na simulação computacional, indicando que o algoritmo está bem calibrado. Em uma tentativa de relacionar o aumento da temperatura com o aumento da fluorescência, um modelo teórico foi proposto para descrever como os elétrons populam e depopulam estados excitados nomeados de estado de fotoativação e estado de armadilha rasa em função da temperatura. Este modelo se mostrou promissor, já que os resultados da sua simulação condizem com os resultados experimentais do aumento da fluorescência. Aqui, foi observado uma redução da contribuição do estado de armadilha rasa na fluorescência, enquanto a contribuição do estado de fotoativação aumentou substancialmente. Por fim, experimentos em filme fino de NCPs de  $\text{CsPbBr}_3$  excitado por laser pulsado foram realizados para avaliar como a fluorescência responde ao laser pulsado. Nesses experimentos, a fluorescência integrada em função do fluxo médio de fótons, após a excitação por laser pulsado, se aproxima de uma equação linear, mostrando a diminuição de

estados de armadilha nos NCPs. Também, nessa etapa foi realizada uma microscopia de fluorescência hiperespectral, onde foi constatado um aumento da fluorescência além da área do feixe do laser, reforçando a contribuição térmica para o aumento da fluorescência. Todos os resultados obtidos corroboram a ideia de que o aumento da fluorescência induzida por laser em NCPs de CsPbBr<sub>3</sub> é causado por fenômenos fototérmicos. Também, os resultados indicam uma diminuição na contribuição de estados de armadilha na fluorescência.

Palavras-chave: nanocristais de perovskita; engrandecimento da fluorescência; efeitos fototérmicos; pontos quânticos de CsPbBr<sub>3</sub>.

## ABSTRACT

CsPbBr<sub>3</sub> perovskite nanocrystals (PNCs) are semiconductor nanomaterial with sizes between 4 – 50 nm. Therefore, their electrons are confined in all three spatial dimensions, making their energy levels discrete and giving the material unique optical and electronic properties. Thanks to these singular properties, PNCs have great potential for application in optoelectronic devices such as lasers, photovoltaic cells, and LEDs. However, as a relatively recent material, more fundamental scientific studies are necessary to better understand its characteristics and, thus, apply them. It is already known to the scientific community that the fluorescence intensity of this material increases when the PNCs are excited by laser. Some hypotheses have already been proposed to explain this phenomenon, including photothermal origin and surface defect passivation. But, due to the complex nature of charge carriers in this nanomaterial, further studies are needed to better understand this phenomenon. In this context, the general objective of this dissertation is to advance scientific knowledge about the nature of laser-induced fluorescence enhancement in CsPbBr<sub>3</sub> PNCs. This is an experimental and theoretical work. First, some basic characterizations, optoelectronic and structural, of the studied nanomaterial are presented. The photothermal conversion efficiency of the material was experimentally determined as  $(18.2 \pm 0.4) \%$ , suggesting that 100 % of the absorbed photons are converted into light or heat. Then, based on this photothermal characterization, a Python algorithm was created to simulate the injection and diffusion of heat in a solution of CsPbBr<sub>3</sub> PNCs dispersed in toluene. The experimental results were replicated in the computational simulation, indicating that the algorithm is well-calibrated. In an attempt to relate the temperature increase with the fluorescence increase, a theoretical model was proposed to describe how electrons populate and depopulate excited states named photoactivation state and shallow trap state as a function of temperature. This model proved to be promising, as the results of its simulation are consistent with the experimental results of fluorescence increase. Here, a reduction in the contribution of the shallow trap state to the fluorescence was observed, while the contribution of the photoactivation state increased substantially. Finally, experiments on thin films of CsPbBr<sub>3</sub> PNCs excited by pulsed laser were carried out to evaluate how the fluorescence responds to pulsed laser. In these experiments, the integrated fluorescence as a function of the average photon flux after pulsed laser excitation approaches a linear equation, showing the reduction of trap states in the PNCs. Also, in this stage, hyperspectral fluorescence microscopy was carried out, where an increase in fluorescence beyond the laser beam area was observed, reinforcing the thermal

contribution to the fluorescence enhancement. All the results obtained support the idea that the laser-induced fluorescence enhancement in CsPbBr<sub>3</sub> PNCs is caused by photothermal phenomena. Also, the results indicate a decrease in the contribution of trap states to the fluorescence.

Keywords: perovskite nanocrystals; fluorescence enhancement; photothermal effects; CsPbBr<sub>3</sub> quantum dots.

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO.....</b>	<b>13</b>
1.1	MOTIVAÇÃO.....	15
1.2	OBJETIVOS.....	16
1.3	INFORMAÇÕES ADICIONAIS.....	17
1.3.1	<b>Sobre a Natureza da Pesquisa e o seu Desenvolvimento.....</b>	<b>17</b>
1.3.2	<b>Sobre a Estrutura do Trabalho Escrito.....</b>	<b>17</b>
1.3.3	<b>Sobre o Uso de Inteligência Artificial na Escrita Científica.....</b>	<b>18</b>
<b>2</b>	<b>REVISÃO DA LITERATURA.....</b>	<b>20</b>
2.1	FUNDAMENTOS.....	20
2.1.1	<b>História dos Nanocristais de Perovskita CsPbX<sub>3</sub> (X = Cl, Br, I).....</b>	<b>20</b>
2.1.2	<b>Aspectos Gerais sobre Perovskitas.....</b>	<b>21</b>
2.1.3	<b>Aspectos Gerais sobre Semicondutores.....</b>	<b>23</b>
2.1.4	<b>Aspectos Gerais sobre Pontos Quânticos.....</b>	<b>25</b>
2.1.5	<b>Propriedades Estruturais e Optoeletrônicas dos Nanocristais de Perovskita CsPbX<sub>3</sub> (X = Cl, Br, I).....</b>	<b>35</b>
2.1.6	<b>Mecanismos de Recombinação de Portadores de Carga em Nanocristais de Perovskita CsPbX<sub>3</sub> (X = Cl, Br, I).....</b>	<b>38</b>
2.1.7	<b>Acoplamento Elétron-Fônon em Nanocristais de Perovskita CsPbBr<sub>3</sub>.....</b>	<b>40</b>
2.2	AVANÇOS RECENTES SOBRE O ENGRANDECIMENTO DA FLUORESCÊNCIA INDUZIDA POR LASER EM NANOCRISTAIS DE PEROVSKITA CsPbBr <sub>3</sub> .....	41
2.2.1	<b>Efeito Fototérmico.....</b>	<b>41</b>
2.2.2	<b>Passivação dos Defeitos de Superfície.....</b>	<b>43</b>
<b>3</b>	<b>METODOLOGIA.....</b>	<b>45</b>
3.1	SÍNTESE DE NANOCRISTAIS DE PEROVSKITA CsPbBr <sub>3</sub> .....	45
3.2	FABRICAÇÃO DE FILMES FINOS.....	45
3.3	CARACTERIZAÇÕES OPTOELETRÔNICAS.....	46
3.4	CARACTERIZAÇÕES ESTRUTURAIS.....	46

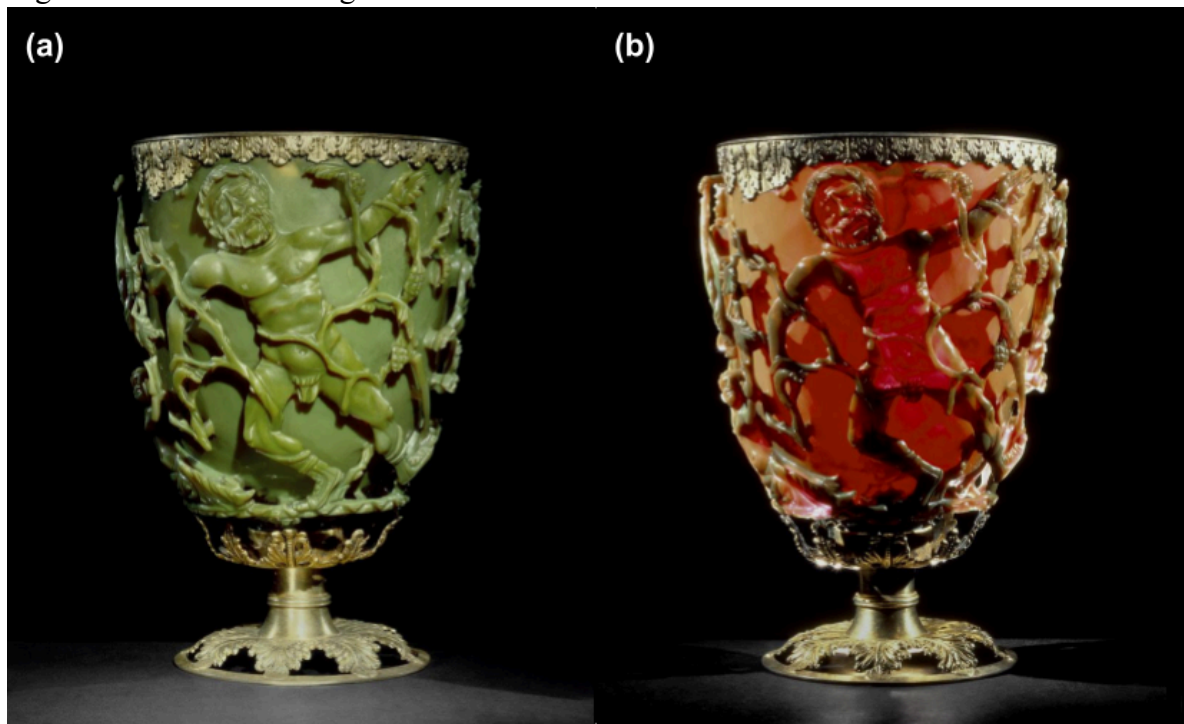
3.5	RENDIMENTO QUÂNTICO DE FLUORESCÊNCIA.....	47
3.6	CONCENTRAÇÃO DAS SOLUÇÕES.....	48
3.7	PERFIL DO FEIXE DO LASER DE EXCITAÇÃO.....	49
3.8	CARACTERIZAÇÃO FOTOTÉRMICA.....	50
3.9	SIMULAÇÃO DO AQUECIMENTO DA AMOSTRA POR EXCITAÇÃO LASER.....	54
3.10	ENGRANDECIMENTO DA FLUORESCÊNCIA INDUZIDA POR LASER EM SOLUÇÃO.....	56
3.11	ENGRANDECIMENTO DA FLUORESCÊNCIA INDUZIDA POR LASER PULSADO EM FILME FINO NANOCRISTALINO.....	58
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES.....</b>	<b>61</b>
4.1	DETERMINAÇÃO DA EFICIÊNCIA FOTOTÉRMICA E CINÉTICA DE FOTO-ATIVAÇÃO EM NANOCRISTAIS DE PEROVSKITA CsPbBr <sub>3</sub> EM SOLUÇÃO.....	61
4.2	ENGRANDECIMENTO DA FLUORESCÊNCIA INDUZIDA POR LASER EM FILME FINO NANOCRISTALINO.....	80
<b>5</b>	<b>CONCLUSÕES.....</b>	<b>90</b>
	<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>91</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Materiais nanoestruturados são materiais que possuem pelo menos uma das três dimensões entre 1 e 100 *nm*. Devido ao tamanho na escala nanométrica, esses materiais possuem propriedades diferentes de suas partes estruturadas na escala macroscópica [2, 3]. Por exemplo, uma solução de ouro (Au) *bulk* possui cor amarela; já uma solução de nanopartículas (NPs) de Au, possui cor avermelhada [2, 4]. Isso acontece, principalmente, devido à elevada razão entre a área superficial do material e o seu volume e por causa dos efeitos quânticos [4].

Os nanomateriais e suas propriedades singulares já são conhecidos pela humanidade há séculos. Um exemplo clássico da utilização de nanomateriais na antiguidade é o Cálice de Licurgo. Esse objeto, datado do século IV a.C., possui um vidro que é composto por NPs de prata (Ag) e de Au, fazendo com que o vidro reflita a cor verde e transmita a cor vermelha. Dessa forma, o cálice apresenta diferentes cores, a depender de como ele é iluminado, como pode ser conferido na Figura 1. Porém, foi apenas no século XX que a manipulação precisa dos nanomateriais e o entendimento pleno do seu funcionamento foram alcançados [2, 3].

Figura 1 - Cálice de Licurgo



Fonte: Retirado de [5].

Legenda: Duas fotografias do Cálice de Licurgo. Em cada registro, a posição da luz para iluminar o cálice é diferente para mostrar suas propriedades ópticas decorrentes dos nanocristais de Ag e Au. Em (a) o cálice está iluminado pela frente, dando-lhe uma cor esverdeada. Já em (b), a iluminação do cálice está por trás, conferindo-lhe uma cor avermelhada.

O ponto de inflexão para os nanomateriais aconteceu no ano de 1959, quando o renomado físico Richard Feynman fez uma apresentação histórica no encontro anual da American Physical Society, intitulada “There’s Plenty of Room at the Bottom: An Invitation to Enter a New Field of Physics” (“Há Muito Espaço na Parte Inferior: Um Convite para Adentrar em uma Nova Área da Física”, em português) [2, 3, 6]. Durante a palestra, Feynman trouxe ideias audaciosas e disruptivas e, de fato, inaugurou uma nova área da ciência. Na ocasião, dentre muitas outras coisas, ele provocou: “por que não podemos escrever todos os 24 volumes da Enciclopédia Britânica na cabeça de um alfinete?”; propôs um experimento mental: uma máquina gera uma cópia sua em uma escala menor, que gera uma outra cópia em uma escala ainda menor e assim sucessivamente; e hipotetizou que as propriedades de um material se alteram em uma escala de tamanho extremamente reduzida, devido aos efeitos quânticos. Durante toda a apresentação, Feynman evidenciou que não existem limitações físicas para manipular a matéria em escala atômica e sim limitações tecnológicas. A principal mensagem que ele quis transmitir é que é possível interagir com a matéria em nível atômico e que isso poderia trazer muitos benefícios à humanidade [6].

A palestra foi o suficiente para mobilizar a comunidade científica e fazê-la olhar para o “muito espaço na parte inferior”. Assim nasceu o que mais tarde seria conhecido como nanotecnologia. O termo “nanotecnologia” foi utilizado pela primeira vez pelo cientista Norio Taniguchi em 1974 e, segundo o criador do termo, a nanotecnologia “consiste principalmente no processo de separação, consolidação e deformação de materiais por um átomo ou uma molécula” [2, 3]. Uma definição mais moderna e mais clara do termo vem da iniciativa do governo dos Estados Unidos que visa coordenar e promover o avanço da nanotecnologia, o National Nanotechnology Initiative (NNI). De acordo com a NNI, nanotecnologia é “uma ciência, engenharia e tecnologia conduzida em nanoescala (1 a 100 *nm*), onde fenômenos únicos permitem novas aplicações em uma ampla gama de campos, desde química, física e biologia, até medicina, engenharia e eletrônica” [3]. Até a década de 1980, a nanotecnologia era apenas uma área de discussão acadêmica. O cenário mudou com a invenção de técnicas de espectroscopia e microscopia mais sofisticadas [2]. Desde então, a nanotecnologia segue sendo altamente aprimorada e ajudando no desenvolvimento de áreas como física, ciência dos materiais, química, biologia, ciência da computação e engenharia [3].

Na área da ciência dos materiais, em específico, a nanotecnologia permite controlar de forma precisa o tamanho e o formato de nanomateriais durante a síntese. Esses dois parâmetros influenciam diretamente nas propriedades do nanomaterial. Assim, as condições de síntese podem ser ajustadas para otimizar as características do nanomaterial conforme

necessidades específicas, possibilitando a criação de nanomateriais inovadores, com propriedades excepcionais e aplicações diversas [2, 3].

O material estudado neste trabalho pertence a uma classe de nanomateriais conhecida como pontos quânticos (PQs). Os PQs são resultado do avanço da nanotecnologia, representando um marco significativo no desenvolvimento de materiais nanoestruturados. Eles foram descobertos no início da década de 1980, quase simultaneamente e de forma independente, em dois estudos distintos: um realizado na União Soviética por Alexei Ekimov [7, 8] e outro nos Estados Unidos por Louis Brus [9-11]. Na década seguinte, o cientista francês Mounji Bawendi fez uma contribuição revolucionária ao desenvolver uma técnica capaz de sintetizar os PQs com uma qualidade nunca antes alcançada [12, 13]. Em reconhecimento à importância da descoberta e síntese dos PQs, Ekimov, Brus e Bawendi foram laureados com o Prêmio Nobel de Química do ano de 2023 [14, 15].

## 1.1 MOTIVAÇÃO

Os PQs estudados neste trabalho são os nanocristais de perovskita (NCPs) de haleto de cério (Cs) e chumbo (Pb), contendo pelo menos um dos seguintes halogênios: cloro (Cl), bromo (Br) ou iodo (I). Sua fórmula química é  $\text{CsPbX}_3$ , onde X é um dos halogênios ou mistura de Cl/Br ou Br/I [16, 17]. Eles foram sintetizados pela primeira vez em 2015, e desde então têm atraído crescente interesse da comunidade científica [17]. O principal chamariz dos NCPs de  $\text{CsPbX}_3$  são suas propriedades ópticas e eletrônicas únicas (a Figura 2 ilustra algumas dessas propriedades), tornando-os excelentes candidatos para serem aplicados em dispositivos optoeletrônicos, como LEDs, lasers e células fotovoltaicas. Entretanto, por se tratar de um material novo, muitas características dos NCPs de  $\text{CsPbX}_3$  permanecem desconhecidas e precisam ser investigadas para que eles possam ser empregados de maneira ótima em situações práticas [16, 17]. Atualmente, o maior desafio enfrentado pelos cientistas ao lidar com os NCPs de  $\text{CsPbX}_3$  é em relação à instabilidade do nanomaterial em condições ambientais [18].

Especificamente sobre os NCPs de  $\text{CsPbBr}_3$ , algumas pesquisas recentes reportaram um aumento na intensidade da fluorescência dos NCs após excitação por laser [19-21]. Segundo o estudo conduzido por De Souza *et al.*, o aumento da fluorescência está atrelado a efeitos fototérmicos [19]. Já no estudo publicado por Bonato *et al.*, os autores justificam o engrandecimento da fluorescência com base na passivação dos defeitos das superfícies dos NCPs e a contribuição do ligante nesse processo [20]. Apesar dessas ideias propostas para

justificar e descrever o engrandecimento da fluorescência dos NCPs de  $\text{CsPbBr}_3$  devido à excitação por laser, ainda há muitas questões que não são plenamente conhecidas e mais estudos investigando esses aspectos fundamentais são necessários [19-21].

Figura 2 - Soluções de Nanocristais de Perovskita de  $\text{CsPbX}_3$



Fonte: Retirado de [16].

Legenda: Seis soluções de NCPs de  $\text{CsPbX}_3$  organizadas em ordem decrescente da energia emitida por fluorescência. A ideia desta fotografia é evidenciar a alta intensidade da fluorescência, a estreita largura da banda de emissão de luz, que se traduz na pureza da cor emitida, e o fato de a fluorescência cobrir todo o espectro visível, indo do violeta ao vermelho.

## 1.2 OBJETIVOS

Tendo em vista a lacuna existente no entendimento do engrandecimento da intensidade da fluorescência induzida por laser de NCPs de  $\text{CsPbBr}_3$ , este trabalho se propõe a investigar mais a fundo esse fenômeno. Para isso, os seguintes objetivos específicos foram estabelecidos:

- Determinar a eficiência de conversão fototérmica dos NCPs de  $\text{CsPbBr}_3$  em solução;
- Simular a evolução da temperatura dos NCPs de  $\text{CsPbBr}_3$  em solução quando excitados por laser;
- Avaliar o impacto da excitação por laser no espectro de fluorescência dos NCPs de  $\text{CsPbBr}_3$  em solução;
- Investigar o efeito da excitação por laser pulsado na fluorescência de filmes finos de NCPs de  $\text{CsPbBr}_3$ .

## 1.3 INFORMAÇÕES ADICIONAIS

### 1.3.1 Sobre a Natureza da Pesquisa e o seu Desenvolvimento

Em suma, esta dissertação é caracterizada por ser um estudo experimental e de ciência de base sobre as propriedades ópticas e eletrônicas de NCPs de  $\text{CsPbBr}_3$ . Além dos experimentos, há também algumas abordagens teóricas que visam suportar, complementar e corroborar os resultados experimentais.

A maior parte dos experimentos e os mais importantes foram conduzidos pelo autor no Laboratório de Espectroscopia Óptica e Fotônica (LEO&F) da Universidade Federal de Alfenas (Unifal-MG) *campus* Poços de Caldas, coordenado pelo prof. Dr. Marcelo Gonçalves Vivas. As amostras de NCPs de  $\text{CsPbBr}_3$  foram sintetizadas e cedidas pelo Grupo de Pesquisa em Química de Materiais (GPQM) da Universidade Federal de São João del-Rei (UFSJ), coordenado pelo Prof. Dr. Marco Antônio Schiavon. O GPQM foi responsável, também, por fazer algumas caracterizações básicas dos NCs: determinar a eficiência quântica de fluorescência, o tempo de vida do elétron no estado excitado e fazer a difração de raios-X (DRX). Já a microscopia eletrônica de transmissão (MET) foi realizada no Laboratório Nacional de Nanotecnologia do Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais (LNNano/CNPEM).

### 1.3.2 Sobre a Estrutura do Trabalho Escrito

Este trabalho está fragmentado em cinco grandes seções, cujos temas estão bem estabelecidos, a fim de tornar a leitura mais agradável e proveitosa.

Na primeira seção, Introdução, o tema abordado é contextualizado e apresentado, além de uma descrição da motivação do estudo. Além disso, é nesta parte que as ideias que guiarão todo o documento são estabelecidas.

A Revisão da Literatura é dividida em duas subseções onde são realizadas revisões das principais publicações da área. Na primeira subseção, Fundamentos, são descritas as ideias fundamentais que permeiam o assunto NCPs de  $\text{CsPbX}_3$ . Já na segunda subseção, Avanços Recentes, é realizada uma explanação dos estudos mais recentes que abordam o engrandecimento da fluorescência induzida por laser de NCPs de  $\text{CsPbBr}_3$ .

A terceira seção, Metodologia, apresenta os métodos, sejam eles teóricos ou experimentais, utilizados durante a pesquisa. A lista inclui o procedimento de síntese dos

NCs, a fabricação de filmes finos, os aparatos experimentais e os modelos matemáticos teóricos.

Resultados e Discussões é a quarta seção. Aqui, os resultados obtidos são apresentados e discutidos.

Por fim, a quinta seção, Conclusões, fecha o trabalho. Nesta parte, é apresentada a conclusão do trabalho para o “engrandecimento da fluorescência induzida por laser em NCPs de CsPbBr<sub>3</sub>”. Também, são listadas as lacunas ainda existentes no conhecimento sobre esse assunto e são propostas ideias para estudos futuros.

### **1.3.3 Sobre o Uso de Inteligência Artificial na Escrita Científica**

Uma pesquisa publicada em setembro de 2023 na Nature revelou o que os cientistas pensam sobre o uso da inteligência artificial (IA) na pesquisa científica. O estudo “revela que cientistas estão preocupados, e também entusiasmados, com o crescente uso de ferramentas de inteligência artificial na pesquisa”. Nesse trabalho, os autores aplicaram um questionário sobre o uso de IA na pesquisa científica a mais de 1600 cientistas de diversas áreas do conhecimento e de várias partes do mundo. Em relação ao uso de IA para a escrita científica, os entrevistados mostraram uma certa preocupação na possibilidade de gerar desinformações, plágios, inconsistências científicas e vieses. Por outro lado, os cientistas reconhecem vantagens no uso de IA para esse fim. Por exemplo, cerca de 1/3 dos entrevistados responderam que o maior benefício das IAs generativas é no auxílio para escrever textos mais rápido e quase 30 % dos respondentes disseram que usam a IA para esse fim [22].

“IA para escrita científica” segue sendo um tema polêmico e tem gerado bastante debate entre os acadêmicos. Contudo, a comunidade científica parece estar favorável a essa prática, desde que feita com responsabilidade [22-24]. Nesse sentido, alguns artigos discutindo o uso de IA na redação científica e instruindo a forma correta de se fazer e dando dicas já foram publicados. De maneira geral, as orientações para o uso de IA na escrita científica incluem: (i) a IA não substitui o intelecto, criatividade e senso crítico do ser humano; (ii) deve ser citado no trabalho que a escrita foi assistida por IA e como se deu essa assistência; (iii) a IA pode ser usada para traduzir, resumir, sugerir títulos, gerar rascunhos e corrigir; (iv) revisar a resposta da IA para certificar que o sentido do texto está correto [23, 24].

Tendo em vista esse novo paradigma na escrita científica e com o intuito de tornar o processo de escrita mais eficiente, alguns trechos deste trabalho foram produzidos com o

auxílio do ChatGPT, a mais famosa ferramenta de processamento de linguagem natural baseada em IA. Nesses casos, a IA foi utilizada de forma responsável e ética apenas para corrigir e aprimorar o texto previamente redigido pelo autor. Em nenhum momento foi utilizado um texto gerado inteiramente pela IA. Vale ressaltar, também, que as modificações sugeridas pela IA foram analisadas antes de serem incorporadas ao trabalho, a fim de preservar o estilo de escrita do autor e a mensagem transmitida.

## 2 REVISÃO DA LITERATURA

### 2.1 FUNDAMENTOS

#### 2.1.1 História dos Nanocristais de Perovskita $\text{CsPbX}_3$ (X = Cl, Br, I)

No fim da década de 1830, um novo mineral foi descoberto nos Montes Urais. O inspetor-chefe de minas do Império Russo, August Alexander Kämmerer, recolheu e enviou uma amostra desse novo mineral a Berlim para a análise do mineralogista Gustav Rose. Após estudar o mineral, Rose determinou suas propriedades físicas, sua estrutura e sua composição química. Ele identificou que o mineral tinha uma estrutura cristalina muito específica, composta por átomos de cálcio (Ca), titânio (Ti) e oxigênio (O), formando o titanato de cálcio ( $\text{CaTiO}_3$ ). Mais tarde, Kämmerer sugeriu que o mineral fosse nomeado em homenagem ao Conde Lev Alekseyevich Perovski, um famoso mineralogista e político russo. Rose aceitou a sugestão e denominou o mineral como “perovskita”. Eventualmente, outros materiais, artificiais e naturais, com a mesma estrutura cristalina do titanato de cálcio foram descobertos e o termo “perovskita” passou a ser utilizado para designá-los também [25].

Décadas mais tarde, em 1893 foi reportada pela primeira vez a síntese de um composto com a fórmula química  $\text{CsPbX}_3$  [17, 18]. Na época, o novo material recebeu pouca atenção e levou décadas para que ele fosse devidamente caracterizado. Isso ocorreu somente no ano de 1958, quando o cientista Møller estudou o material e descobriu sua estrutura cristalina de perovskita e suas propriedades fotocondutoras e semicondutoras [18, 26, 27].

Após a descoberta dos PQs no início da década de 1980, diversos PQs foram sintetizados e estudados ao longo das décadas seguintes [14, 15]. Alguns dos PQs mais recorrentes na literatura são: seleneto de cádmio ( $\text{CdSe}$ ), seleneto de chumbo ( $\text{PbSe}$ ), telureto de cádmio ( $\text{CdTe}$ ) e fosfeto de índio ( $\text{InP}$ ) [15, 18].

Até a década de 2010, a perovskita  $\text{CsPbX}_3$  havia sido sintetizada apenas na forma *bulk* [17]. Motivados pelos excelentes resultados dos estudos envolvendo os PQs citados no parágrafo anterior, Protesescu *et al.* sintetizaram, pela primeira vez, NCPs de  $\text{CsPbX}_3$  e publicaram seus resultados num trabalho que se tornou pioneiro no assunto [16-18]. Neste estudo, é descrita de forma detalhada a rota de síntese dos NCPs de  $\text{CsPbX}_3$  e são apresentadas as excelentes propriedades dos NCPs recém-criados. A partir de então, os NCPs de  $\text{CsPbX}_3$  passaram a ser amplamente estudados de maneira fundamental e aplicada [17, 28].

### 2.1.2 Aspectos Gerais sobre Perovskitas

Independentemente da composição, todos os materiais que possuem uma estrutura cristalina da perovskita possuem uma fórmula molecular genérica  $ABX_3$ , em que A é um cátion monovalente, B é um cátion bivalente e X é um ânion [26, 29].

O íon B é um cátion metálico bivalente, como o chumbo ( $Pb^{2+}$ ), estanho ( $Sn^{2+}$ ) e o germânio ( $Ge^{2+}$ ), e o íon X é um ânion halogênio, como o cloreto ( $Cl^-$ ), brometo ( $Br^-$ ) e o iodeto ( $I^-$ ) ou um ânion de oxigênio ( $O^-$ ). Esses dois íons formam um octaedro  $BX_6$  na estrutura cristalina da perovskita que implica diretamente nas propriedades optoeletrônicas do material [26, 29].

A componente A da perovskita dá o caráter orgânico-inorgânico ou puramente inorgânico ao material. Para uma perovskita orgânica-inorgânica, geralmente esse espaço é ocupado por um íon metilamônio ( $CH_3NH_3^+ = MA^+$ ) ou por um íon formamidínio  $CH(NH_2)_2^+$ . Já para uma perovskita puramente inorgânica, o local é ocupado por um cátion metálico, como o cério ( $Cs^+$ ) ou rubídio ( $Rb^+$ ) [26, 29]. A princípio, este íon não interfere nas propriedades optoeletrônicas do material. Porém, o cátion A é muito maior que os demais íons que compõem a perovskita, com isso ele tem a capacidade de distorcer a estrutura cristalina da perovskita, afetando as ligações do octaedro  $BX_6$ , que são responsáveis pelas propriedades optoeletrônicas [26].

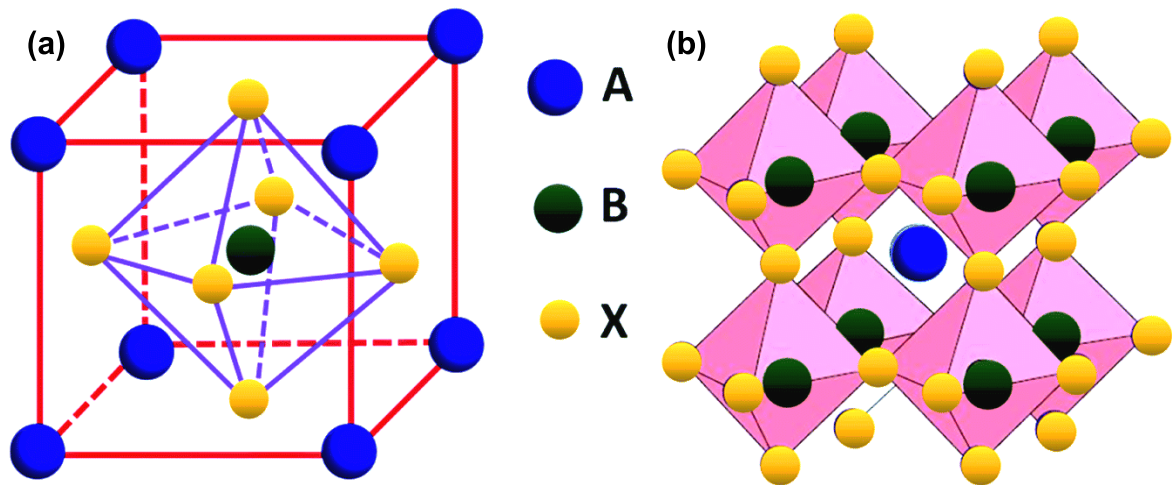
Geralmente, a célula unitária da perovskita é representada no formato cúbico, onde os íons se organizam da seguinte maneira: o cátion A ocupa os vértices, o ânion X situa-se no centro das faces e o cátion B encontra-se no centro do cubo, como ilustrado na Figura 3 (a). Também, frequentemente, a estrutura cristalina da Perovskita é representada a partir de octaedros  $BX_6$ , como ilustrado na Figura 3 (b). Nessa segunda representação, o ânion X ocupa os vértices e o cátion B, o centro dos octaedros, enquanto o cátion A situa-se no espaço vazio entre os octaedros [26, 29].

Além do sistema de cristalização cúbico, a perovskita pode apresentar também sistema ortorrômbico, tetragonal ou romboédrico, a depender dos raios dos íons presentes na estrutura. Nesse contexto, o fator de tolerância de Goldschmidt ( $FTG$ ) é uma abordagem teórica utilizada para prever a estabilidade, a distorção da estrutura cristalina e o sistema de cristalização de uma perovskita. Esse fator é calculado em função dos raios  $r_{íon A}$ ,  $r_{íon B}$  e  $r_{íon X}$ , dos íons A, B e X, respectivamente, como mostra a seguinte equação: [26, 29]

$$FTG = \frac{r_{ion A} + r_{ion B}}{\sqrt{2} \cdot (r_{ion B} + r_{ion X})}. \quad (1)$$

No caso das perovskitas de haleto, por exemplo, elas assumem um sistema de cristalização cúbico quando  $0,85 < FTG < 1,11$  [26].

Figura 3 - Estrutura Cristalina da Perovskita



Fonte: Retirado de [29].

Legenda: Estrutura cristalina genérica da perovskita. Os círculos azuis representam o cátion A, os círculos verdes representam o cátion B e os círculos amarelos representam o ânion X. Em (a) está ilustrada a célula unitária da perovskita no sistema cúbico e em (b) a estrutura está representada a partir de octaedros  $BX_6$ .

Além do fator de tolerância de Goldschmidt, existe um outro fator, conhecido como fator octaédrico ( $FO$ ), que auxilia na análise da estabilidade e distorção de uma estrutura octaédrica, como a encontrada na perovskita. Ela é obtida através da razão do raio do íon B pelo raio do íon X: [26, 29]

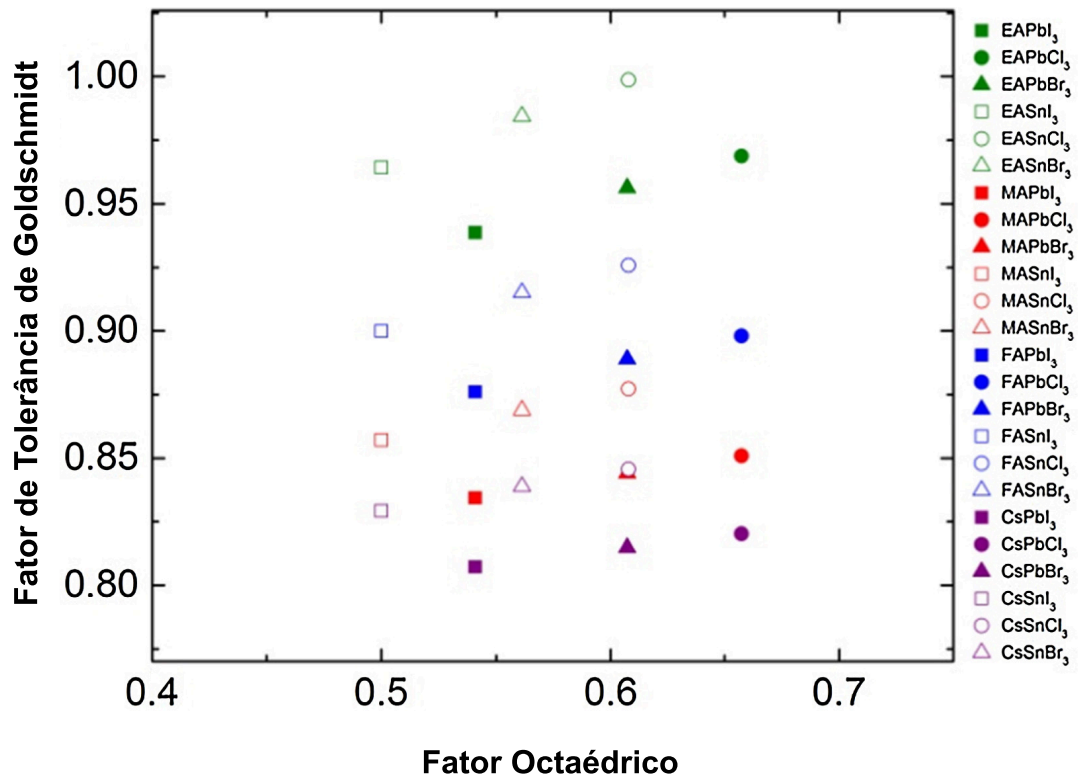
$$FO = \frac{r_{ion B}}{r_{ion X}}. \quad (2)$$

Para perovskitas de haleto, o fator octaédrico deve ser maior que 0,442 para que a estrutura cristalina da perovskita se torne estável e seja formada.

A Figura 4 apresenta um gráfico contendo o fator de tolerância de Goldschmidt e o fator octaédrico para 24 composições de perovskita diferentes. A perovskita de interesse deste

trabalho, o  $\text{CsPbBr}_3$ , está representada na Figura 4 por um triângulo preenchido na cor roxa, que corresponde às seguintes características:  $FTG \cong 0,81$  e  $FO \cong 0,6$  [26].

Figura 4 - Fator de Tolerância de Goldschmidt e Fator Octaédrico para 24 Composições de Perovskita Diferentes



Fonte: Adaptado de [26].

Legenda: O fator de tolerância de Goldschmidt se encontra no eixo y e o fator octaédrico se encontra no eixo x. Na parte direita da figura, há uma legenda indicando qual composição química cada símbolo representa.

### 2.1.3 Aspectos Gerais sobre Semicondutores

A condutividade elétrica é uma propriedade física que expressa a facilidade com que um material conduz corrente elétrica. Com base nessa característica, os materiais são, em geral, classificados em condutores, semicondutores e isolantes. Essa classificação está diretamente relacionada à estrutura eletrônica do material [30, 31].

Os isolantes possuem condutividade elétrica extremamente baixa, tornando-os péssimos condutores de corrente. Nesses materiais, a banda de valência se encontra substancialmente afastada da banda de condução. Com isso, é necessário aplicar uma energia mínima, conhecida como energia de *bandgap* ( $E_g$ ), para promover elétrons da banda de

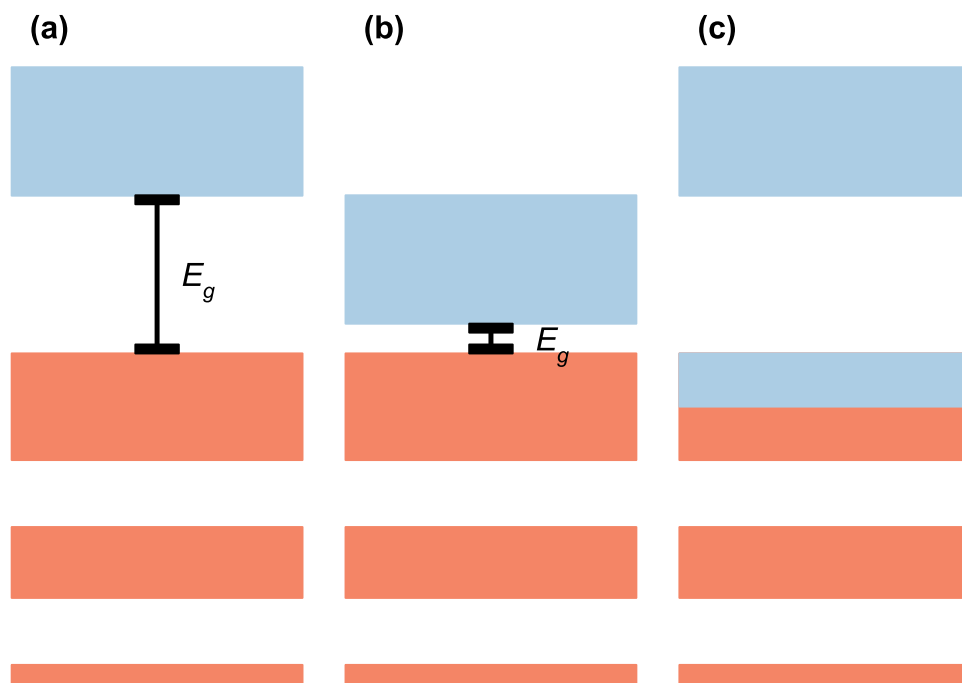
valência para a de condução e então conduzir eletricidade. Quanto maior a separação entre as bandas de valência e condução, maior a energia de *bandgap* [30, 31].

Por outro lado, os condutores possuem uma alta condutividade elétrica e, portanto, uma facilidade para conduzir eletricidade. Isso ocorre porque há uma sobreposição entre as bandas de valência e condução, resultando em elétrons livres. Esses elétrons podem se mover com facilidade, necessitando de pouca energia para conduzir eletricidade [30, 31].

Por fim, os semicondutores, onde as perovskitas se encaixam, são um material que possui uma condutividade elétrica intermediária entre um condutor e um isolante. Assim como nos isolantes, suas bandas de valência e condução estão separadas, mas a energia de *bandgap* é muito menor [30, 31].

A Figura 5 apresenta esquematicamente a estrutura de bandas dos três tipos de materiais, destacando a posição relativa da banda de valência, da banda de condução e da largura do *bandgap*.

Figura 5 - Bandas de energia em um isolante, semicondutor e condutor



Fonte: Elaborado pelo autor.

Legenda: Representação esquemática das bandas de energia em (a) um isolante, (b) um semicondutor e (c) um condutor. As bandas na cor laranja indicam as bandas de valência, enquanto as bandas na cor azul indicam as bandas de condução. Através desse esquema, é possível perceber a diferença de energia de *bandgap* entre um material isolante e um condutor e a ausência dessa energia no material condutor.

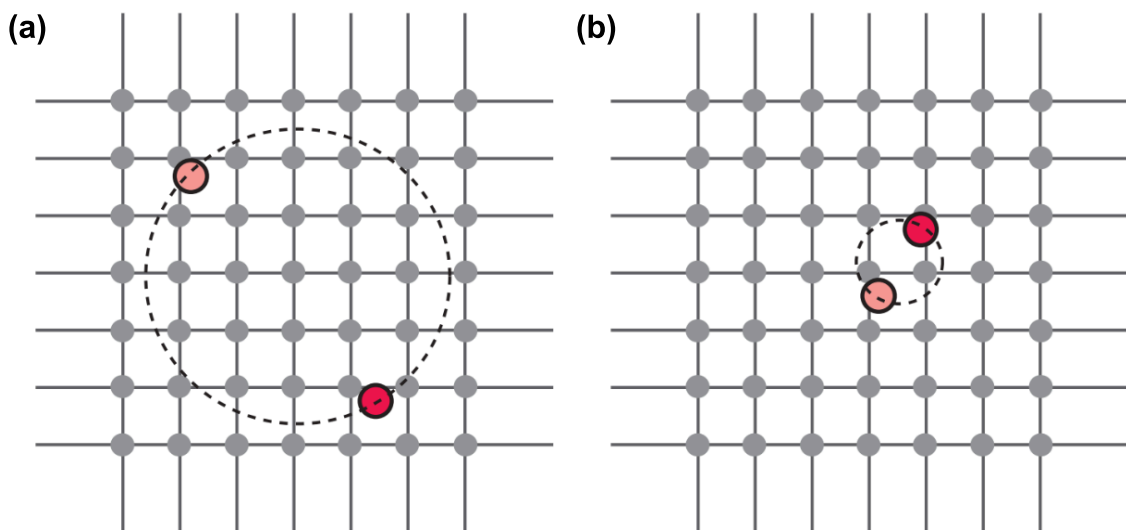
A energia para promover elétrons da banda de valência para a banda de condução em um semicondutor pode ser proveniente de um campo elétrico, de fótons ou de calor. Uma vez

excitados para a banda de condução, os elétrons deixam na banda de valência um portador de carga positiva, conhecido como buraco [30, 31].

Se o elétron e seu respectivo buraco permanecerem ligados através de interação Coulombiana, forma-se um quasipartícula conhecida como éxciton. Existem dois tipos de éxcitons: de Mott-Wannier e de Frenkel. No éxciton de Mott-Wannier (ilustrado na Figura 6 (a)) o elétron e o buraco ficam afastados, implicando em uma baixa atração Coulombiana e uma baixa energia de ligação, que fica em torno de  $10\text{ meV}$  [32]. O éxciton de Frenkel (ilustrado na Figura 6 (b)), por outro lado, apresenta energia de ligação muito maior, na casa dos  $100\text{ meV}$ , devido à proximidade entre os portadores de carga.

Após a promoção de um elétron para a banda de condução, eventualmente, há o relaxamento do elétron excitado e ele se recombina com um buraco na banda de valência. A energia liberada durante esse processo pode ser radiativa e emitir luz ou não-radiativa e ser transformada em vibração na rede cristalina, que se traduz em geração de calor [30-32].

Figura 6 - Principais Tipos de Éxcitons



Fonte: Adaptado de [32].

Legenda: Ilustração esquemática dos principais tipos de éxcitons: (a) éxciton de Mott-Wannier e (b) éxciton de Frenkel. A grade na cor cinza representa a estrutura cristalina do material; os círculos vermelhos indicam o elétron e o seu respectivo buraco; e o círculo tracejado corresponde ao raio de Bohr excitônico.

#### 2.1.4 Aspectos Gerais sobre Pontos Quânticos

Os PQs são nanocristais de materiais semicondutores que possuem tamanhos efetivos de  $1$  a  $10\text{ nm}$  [2, 15]. Eles destacam-se pelas excelentes propriedades ópticas e eletrônicas

(como alto rendimento quântico de fluorescência e emissão de luz no espectro visível), que podem ser ajustadas ao controlar o tamanho, forma e composição dos NCs [4, 15, 32, 33].

As propriedades excepcionais dos PQs vêm do seu tamanho extremamente reduzido. Nessa escala de tamanho, há o confinamento dos portadores de carga (elétrons, buracos e éxcitons) no volume do PQ, onde os elétrons e buracos têm sua mobilidade limitada. Como consequência do confinamento espacial, os portadores de carga têm seus níveis de energia discretizados, tal como em átomos isolados. Por esse motivo, os PQs são frequentemente chamados de átomos artificiais [4, 15, 32, 33].

Existem duas abordagens principais para determinar o tamanho limite do semicondutor para que haja o confinamento de seus portadores de carga: utilizando o conceito do raio de Bohr ( $a_0$ ) ou o comprimento de onda de de Broglie ( $\lambda_{dB}$ ) [32].

No início do século XX, ainda era um mistério para os cientistas por que o átomo de hidrogênio absorve e emite luz em apenas quatro comprimentos de onda específicos. Em 1913, a fim de explicar este fenômeno, o físico Niels Bohr propôs um novo modelo atômico para o átomo de hidrogênio. Bohr postulou que o elétron orbita o núcleo atômico em trajetórias circulares, semelhante às órbitas dos planetas ao redor de uma estrela. Além disso, com base na observação de que a absorção e emissão ocorrem de forma descontínua, Bohr propôs que a energia do elétron fosse quantizada. Consequentemente, o momento angular do elétron também é quantizado, conforme descrito pela seguinte equação:

$$m_0 v r = n \hbar. \quad (3)$$

Na Equação 3, o lado esquerdo da igualdade representa o momento angular do elétron, dado pelo produto da massa do elétron livre ( $m_0 = 9,11 \times 10^{-31} \text{ kg}$ ), da velocidade ( $v$ ) e do raio da órbita ( $r$ ). O lado direito expressa a quantização do momento angular, em que  $n$  é um número inteiro positivo (número quântico principal) e  $\hbar$  é a constante de Planck reduzida que vale  $h/(2\pi) = 6,626 \times 10^{-34} / (2\pi) \text{ J} \cdot \text{s}$  [30, 32].

Com base nesse modelo atômico, Bohr desenvolveu uma formulação matemática para descrever o raio das órbitas eletrônicas em função do número quântico principal. Para isso, ele igualou a força centrípeta exercida sobre o elétron à força eletrostática entre o elétron e o núcleo atômico, que no caso do hidrogênio é composto por apenas um próton:

$$\frac{m_0 v^2}{r} = \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0 r^2}. \quad (4)$$

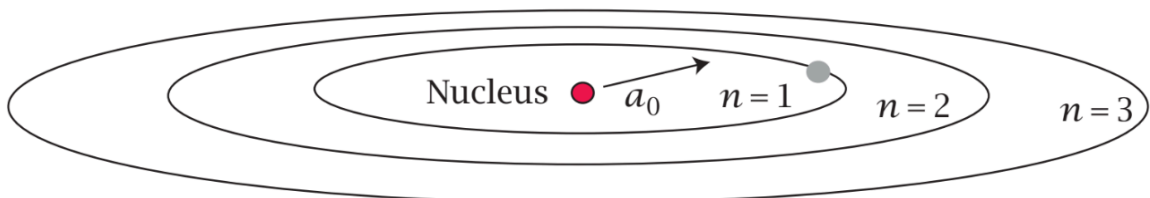
O lado esquerdo da Equação 4 representa a força centrípeta e o lado direito a força eletrostática entre um elétron e um próton no vácuo, onde  $q = 1,602 \times 10^{-19} \text{ C}$  é a carga elétrica elementar e  $\epsilon_0 = 8,854 \times 10^{-12} \text{ F/m}$  é a permissividade do vácuo [30, 32].

Isolando a velocidade na Equação 3, substituindo-a na Equação 4 e, por fim, isolando o raio, obtém-se a seguinte equação:

$$r = \frac{4\pi\epsilon_0 n^2 \hbar^2}{m_0 q^2}, \quad (5)$$

que fornece o raio da órbita eletrônica no átomo de hidrogênio em função do número quântico  $n$ . Ao resolver a Equação 5 considerando a órbita mais próxima do núcleo, ou seja  $n = 1$ , o raio calculado é uma constante física conhecida como raio de Bohr:  $a_0 = (4\pi\epsilon_0 \hbar^2) / (m_0 q^2) = 5,292 \times 10^{-11} \text{ m}$  [30, 32]. O raio de Bohr está ilustrado na Figura 7.

Figura 7 - Raio de Bohr



Fonte: Retirado de [32].

Legenda: O círculo vermelho localizado no centro da imagem representa o núcleo do átomo de hidrogênio; o círculo cinza simboliza o elétron; as elipses simbolizam os três primeiros orbitais eletrônicos desse átomo; e a seta que parte do núcleo indica a constante física conhecida como raio de Bohr.

A partir do modelo atômico de Bohr, é possível adaptá-lo para descrever o confinamento de portadores de carga em NCs semicondutores. Para isso, resolve-se a Equação 5 considerando um éxciton, e o resultado é a distância média entre o elétron e o

buraco, denominado raio de Bohr excitônico ( $a_{ex}$ ). Matematicamente, essa adaptação consiste em substituir a massa do elétron livre pela massa reduzida do par elétron-buraco:

$$\mu = 1/\left(\frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h}\right), \quad (6)$$

onde  $m_e$  e  $m_h$  são, respectivamente, as massas efetivas do elétron e do buraco. Além disso, deve-se acrescentar a constante dielétrica relativa do meio ( $\epsilon_r$ ) e considerar  $n = 1$ : [32]

$$a_{ex} = \frac{4\pi\epsilon_r\epsilon_0\hbar^2}{\mu q^2}. \quad (7)$$

Com o intuito de simplificar a Equação 7, ela pode ser escrita em termos do raio de Bohr do hidrogênio, que é uma constante física:

$$a_{ex} = \frac{\epsilon_r m_0}{\mu} a_0. \quad (8)$$

Nesse contexto, diz-se que os portadores de carga em um NC semiconductor estão fortemente confinados quando o tamanho do NC ( $L$ ) é menor do que seu raio de Bohr do éxciton [32].

É possível também descrever o confinamento de forma mais detalhada, calculando individualmente os raios de Bohr do elétron ( $a_e$ ) e do buraco ( $a_h$ ), conforme a equação:

$$a_{e(h)} = \frac{4\pi\epsilon_r\epsilon_0\hbar^2}{m_{e(h)}q^2}. \quad (9)$$

A Equação 9 corresponde à resolução da Equação 7 considerando a massa efetiva do elétron ou do buraco em vez da massa reduzida do par elétron-buraco. A soma desses dois raios resulta no raio de Bohr do éxciton:  $a_e + a_h = a_{ex}$  [32].

Considerando os raios de Bohr individuais do elétron e do buraco e supondo que a massa efetiva do elétron seja muito menor que a do buraco ( $m_e \ll m_h$ ), é possível classificar o confinamento de portadores em três regimes distintos: fraco, intermediário ou forte, que foram originalmente aplicados ao estudo do efeito de quantização de tamanhos em nanopartículas esféricas. No regime de confinamento fraco, o tamanho do nanocristal é maior que os raios de Bohr tanto do elétron quanto do buraco ( $L > a_e, a_h$ ). Nesta condição, o confinamento espacial é desprezível e o tamanho do NC exerce pouca influência sobre as propriedades optoeletrônicas do material. No regime intermediário, o tamanho do NC está entre os raios de Bohr do buraco e do elétron ( $a_h < L < a_e$ ). Neste caso, os efeitos de quantização começam a se manifestar, e as propriedades optoeletrônicas passam a ser moderadamente influenciadas pelo tamanho da estrutura. Por fim, no regime de confinamento forte, o tamanho do NC é menor que os raios de Bohr do elétron e do buraco ( $L < a_e, a_h$ ). Neste regime, os portadores estão fortemente confinados, e as propriedades optoeletrônicas do material dependem significativamente do tamanho do NC [32, 34]. A Figura 8 apresenta o esquema das três classificações de confinamento de portadores de carga em um NC semiconductor com forma arbitrária e tamanho característico  $L$ , que representa a extensão linear da região de confinamento tridimensional.

O comprimento de onda de de Broglie é um conceito introduzido pelo físico Louis de Broglie em sua tese de doutorado, no ano de 1924. de Broglie postulou que a matéria também possui características ondulatórias (assim como a luz, uma onda, possui características de partícula) e que haveria um comprimento de onda específico e associado a cada partícula, o comprimento de onda de de Broglie. Matematicamente, o comprimento de onda de de Broglie é expresso por:

$$\lambda_{dB} = \frac{h}{mv}, \quad (10)$$

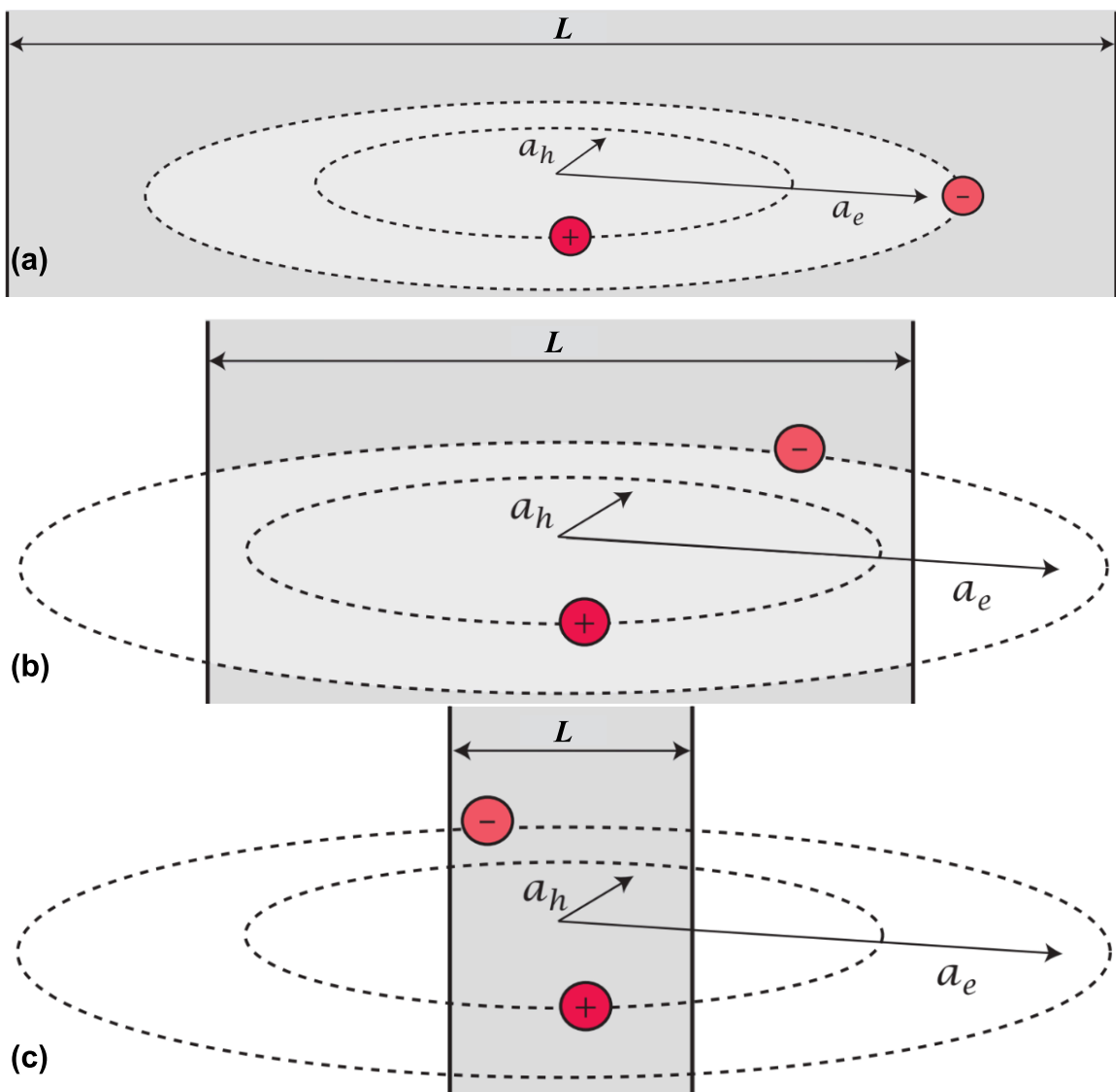
onde  $h$  é a constante de Planck,  $m$  é a massa e  $v$  é a velocidade da partícula. Nesse cenário, o confinamento do elétron e/ou do buraco se dá quando o tamanho do nanocristal semiconductor é menor do que o respectivo comprimento de onda de de Broglie do portador de carga [32].

Com base na quantização das órbitas eletrônicas proposta por Bohr e na natureza ondulatória da matéria formulada por de Broglie, as órbitas permitidas para os elétrons são

aquelas em que o elétron descreve uma onda estacionária ao longo de sua trajetória. Isso significa que o comprimento da órbita deve ser um múltiplo inteiro do comprimento de onda de de Broglie do elétron, sendo esse múltiplo associado ao número quântico principal. Este conceito está ilustrado na Figura 9 e pode ser expresso matematicamente por:

$$n\lambda_{dB} = 2\pi r. \quad (11)$$

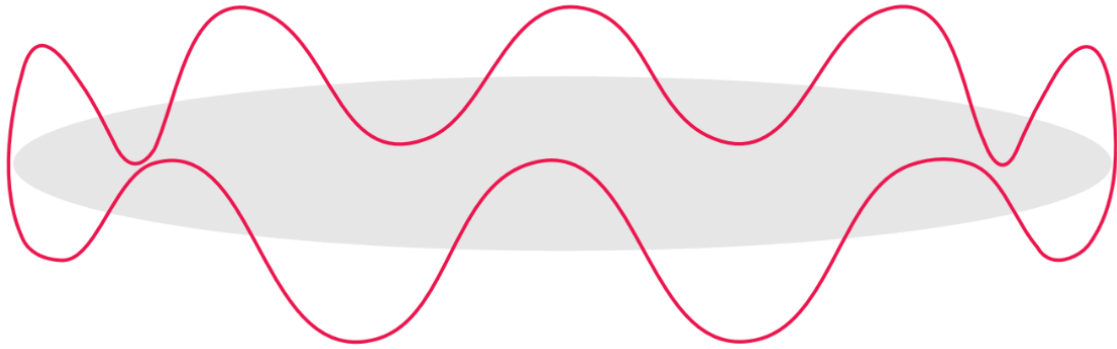
Figura 8 - Regimes de Confinamento Quântico em Nanocristais Semicondutores



Fonte: Adaptado de [32].

Legenda: Representação esquemática dos regimes de confinamento quântico em NCs semicondutores: (a) confinamento fraco, (b) confinamento intermediário e (c) confinamento forte. Os círculos vermelhos simbolizam o elétron e seu respectivo buraco; as linhas tracejadas representam as órbitas dos portadores de carga; e a parte pintada de cinza indica o tamanho do NC semiconductor ( $L$ ). Há, também, setas partindo do centro que indicam o raio de Bohr do buraco ( $a_h$ ) e do elétron ( $a_e$ ).

Figura 9 - Elétron em Órbita Descrevendo uma Onda Estacionária



Fonte: Retirado de [32].

A seguir, apresenta-se a dedução matemática que relaciona o raio de Bohr ao comprimento de onda de de Broglie. Primeiramente, deve-se igualar o comprimento de onda das equações 10 e 11 e isolar a velocidade. A equação obtida é:

$$v = \frac{nh}{2\pi mr}, \quad (12)$$

que é equivalente à Equação 3. Em seguida, o raio presente na Equação 12 é substituído pelo raio de Bohr. Como o raio de Bohr considera o número quântico principal igual a 1, a equação resultante é:

$$v = \frac{q^2}{2\epsilon_0 h}. \quad (13)$$

Substituindo a Equação 13 na Equação 10:

$$\lambda_{dB} = \frac{2\epsilon_0 h^2}{mq^2}. \quad (14)$$

Para facilitar a análise, a Equação 14 é colocada em termos da constante de Planck reduzida:

$$\lambda_{dB} = \frac{8\pi^2 \epsilon_0 \hbar^2}{mq^2}. \quad (15)$$

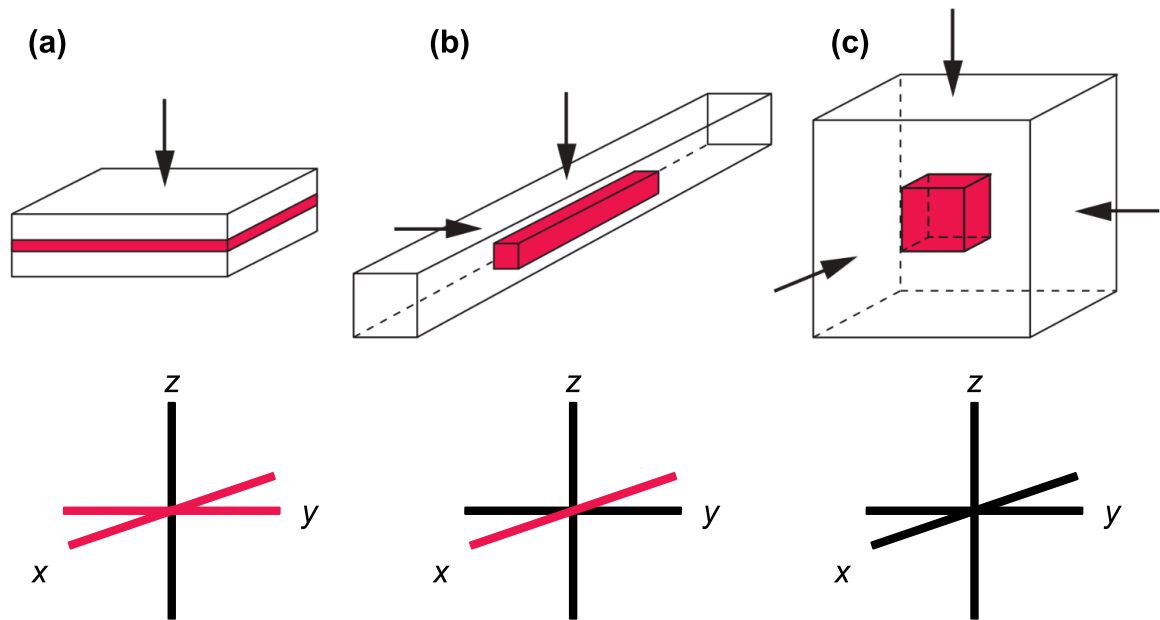
Ao comparar a Equação 15 com o raio de Bohr, percebe-se que a relação entre eles é de um fator de  $2\pi$ : [32]

$$\lambda_{dB} = 2\pi a_0. \quad (16)$$

Dentre os materiais semicondutores, é possível formar três tipos principais de nanoestruturas, dependendo do número de dimensões espaciais nas quais os portadores de carga se encontram confinados. À medida que se aumenta o número de dimensões com confinamento quântico, a densidade de estados tende à discretização. Em semicondutores na forma *bulk*, a densidade de estados é contínua. Quando uma das dimensões do material é reduzida à escala nanométrica, obtém-se a estrutura conhecida como poço quântico, na qual os portadores de carga possuem dois graus de liberdade. Ao reduzir duas dimensões, forma-se o fio quântico, que restringe ainda mais os portadores. Por fim, ao confinar as três dimensões espaciais, obtém-se o PQ, onde os portadores estão completamente confinados, e a densidade de estados torna-se totalmente discretizada [32].

A Figura 10 ilustra o processo de redução dimensional em semicondutores, evidenciando a transição até a formação das três nanoestruturas mencionadas, bem como os graus de liberdade dos portadores de carga nessas nanoestruturas. A Figura 11 apresenta o comportamento da densidade de estados em um semicondutor *bulk* e nas três nanoestruturas quânticas.

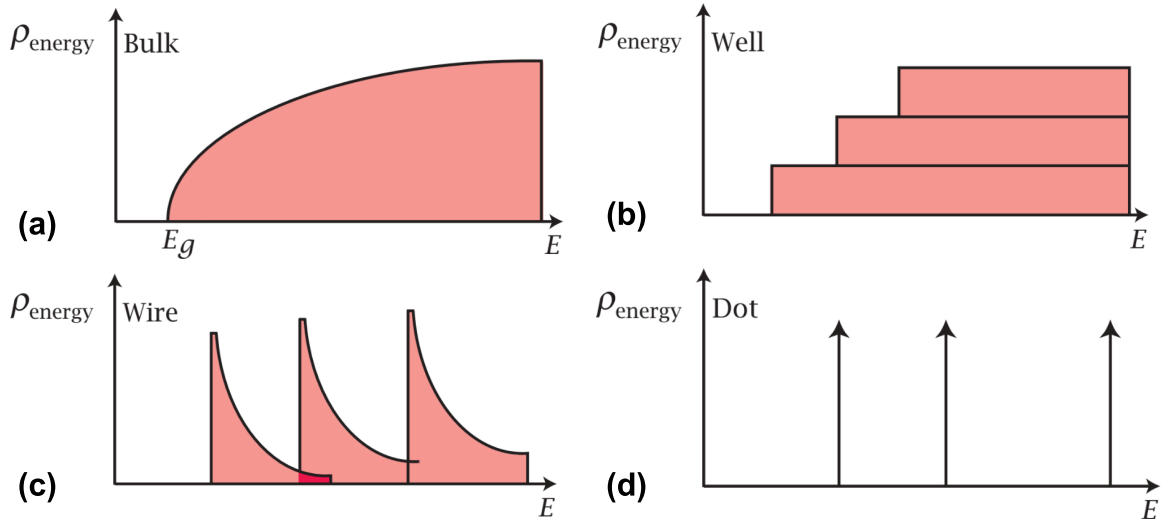
Figura 10 - Três Nanoestruturas de Semicondutores



Fonte: Adaptado de [32].

Legenda: Representação esquemática das três nanoestruturas de semicondutores. As setas indicam as dimensões espaciais que estão sendo reduzidas, onde a parte branca representa o semicondutor *bulk* e a parte vermelha representa a nanoestrutura formada após a redução da dimensão. Abaixo, de cada nanoestrutura, há um espaço cartesiano, onde o eixo vermelho representa os graus de liberdade e o eixo preto as dimensões onde os portadores de carga estão confinados. Em (a) está ilustrado o poço quântico, em que o eixo z foi reduzido, logo, os portadores de carga possuem apenas dois graus de liberdade, em x e em y. De forma análoga, (b) mostra o fio quântico, com apenas um grau de liberdade, ao longo do eixo x. Por fim, (c) representa o ponto quântico, onde as três dimensões do semicondutor estão reduzidas à escala nanométrica e seus portadores de carga não possuem mobilidade alguma.

Figura 11 - Densidade de Estados de Semicondutores em Diferentes Estruturas



Fonte: Adaptado de [32].

Legenda: Densidade de estados em função da energia para diferentes estruturas de semicondutores. Em (a) é apresentado o gráfico para um semicondutor *bulk*, onde a densidade de estados forma uma curva que cresce com a energia. Em (b) o gráfico é para o poço quântico, em que a densidade de estados cresce na forma de degraus com o aumento da energia. Em (c), é o gráfico do fio quântico, onde a densidade de estados apresenta picos. Por fim, em (d) é apresentado o gráfico referente ao ponto quântico, onde a densidade de energia está totalmente discretizada.

De forma geral, a energia de *bandgap* em PQs é menor que 4 eV. Quando um fóton com energia igual ou maior que a energia de *bandgap* incide sobre um PQ, a chance de ele ser absorvido é muito grande. Então, ocorre toda aquela dinâmica do éxciton descrita na seção de semicondutores. Por possuírem um elevado rendimento quântico de fluorescência, os PQs têm uma alta taxa de conversão de luz absorvida em luz emitida na forma de fluorescência. O comprimento de onda da emissão fluorescente está associado com a energia do *bandgap*, conforme a equação: [32]

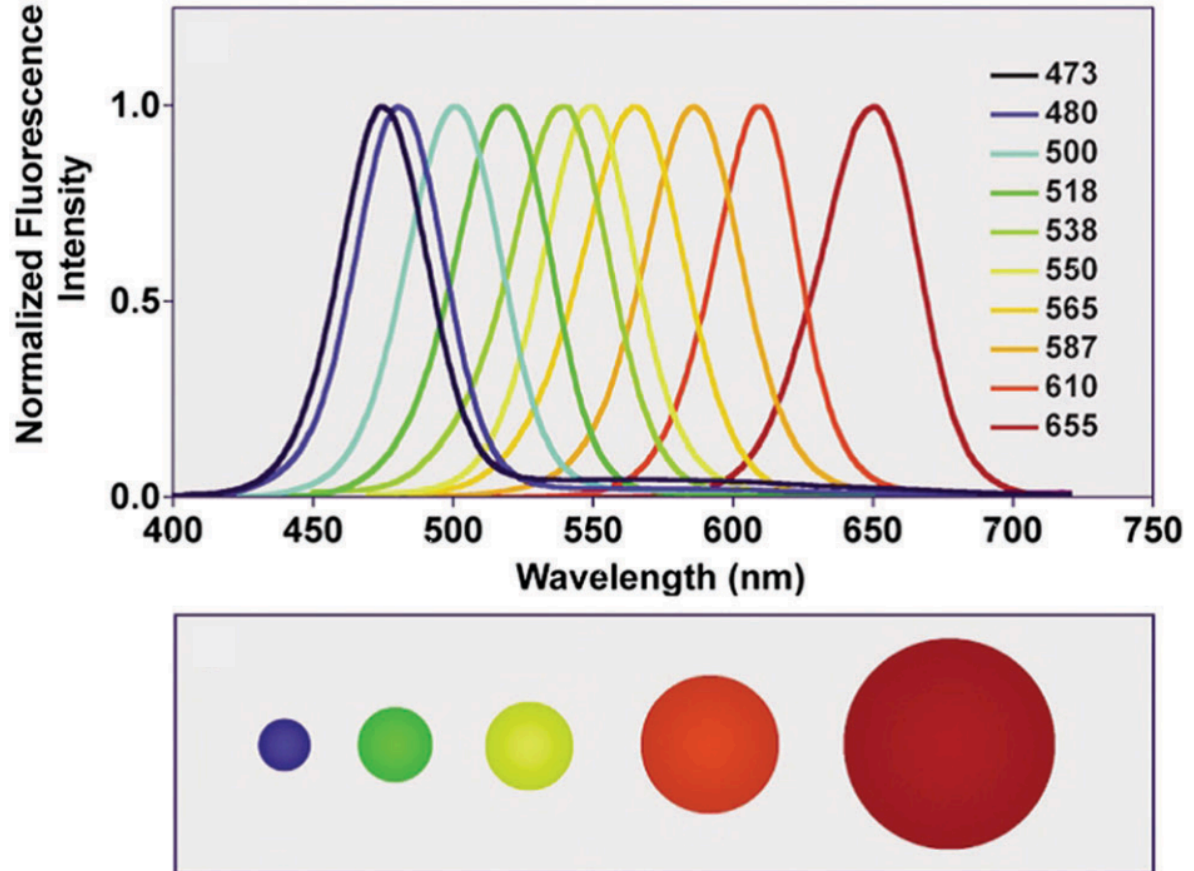
$$\lambda = \frac{h \cdot c}{E_g}, \quad (17)$$

onde  $c = 3 \times 10^8$  m/s é a velocidade da luz no vácuo.

Outro aspecto importante a se considerar na discussão da fluorescência de PQs é o seu tamanho. Como mencionado anteriormente, as propriedades ópticas e eletrônicas de um PQ podem ser ajustadas controlando o tamanho dos NCs. O tamanho do PQ influencia diretamente a energia de *bandgap* e, conseqüentemente, o comprimento de onda emitido. Quanto menor o tamanho do PQ, maior o confinamento do éxciton e, portanto, maior a energia de *bandgap*, deslocando a emissão de luz para o azul (região de mais alta energia no

espectro eletromagnético) [32, 33]. A Figura 12 mostra como o tamanho do PQ afeta sua fluorescência.

Figura 12 - Influência do Tamanho do Ponto Quântico no Espectro de Fluorescência



Fonte: Adaptado de [33].

Legenda: Ilustração de como o tamanho do PQ influencia o seu espectro de fluorescência. Como pode ser observado, ao aumentar o tamanho do PQ, seu espectro de fluorescência desloca-se para o vermelho (*redshift*), enquanto ao reduzir seu tamanho, o espectro desloca-se para o azul (*blueshift*).

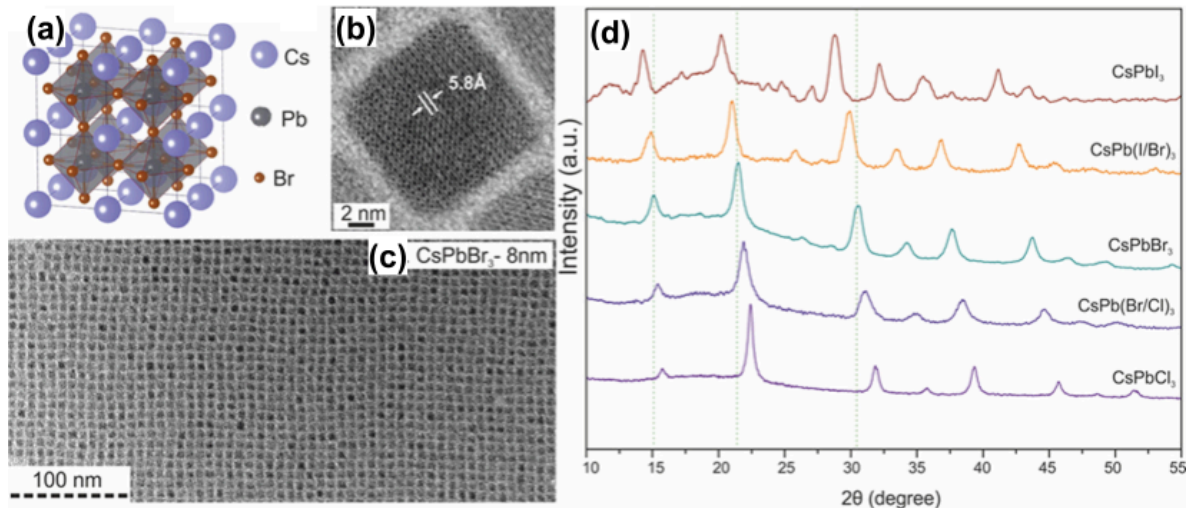
### 2.1.5 Propriedades Estruturais e Optoeletrônicas dos Nanocristais de Perovskita $\text{CsPbX}_3$ ( $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ )

Aqui estão listadas as principais propriedades estruturais e optoeletrônicas dos NCPs de  $\text{CsPbX}_3$  ( $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ), com base, principalmente, no trabalho de Protesescu *et al.* [16], que é pioneiro e referência no assunto.

Em relação às propriedades estruturais, de forma geral, os NCPs de  $\text{CsPbX}_3$  ( $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) possuem um formato cúbico e um tamanho médio entre 4 nm e 15 nm, a depender do método de síntese e da composição da perovskita. Em específico os NCPs de  $\text{CsPbBr}_3$  sintetizados conforme descrito no trabalho de Protesescu *et al.* [16], possuem um formato cúbico (conforme a ilustração da Figura 13 (b) e (c)), um tamanho médio de 8 nm e uma

distância interplanar de  $5,8 \text{ \AA}$  (conforme as imagens da MET exibidas na Figura 13 (b) e (c)). Na Figura 13 (d) é mostrado o padrão de DRX dos NCPs  $\text{CsPbX}_3$  ( $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ). Para os NCPs estudados neste trabalho, em específico, os picos de difração mais expressivos acontecem em torno de  $15^\circ$ ,  $21^\circ$ ,  $31^\circ$ ,  $34^\circ$ ,  $38^\circ$  e  $44^\circ$ .

Figura 13 - Propriedades Estruturais dos Nanocristais de Perovskita  $\text{CsPbX}_3$  ( $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ )

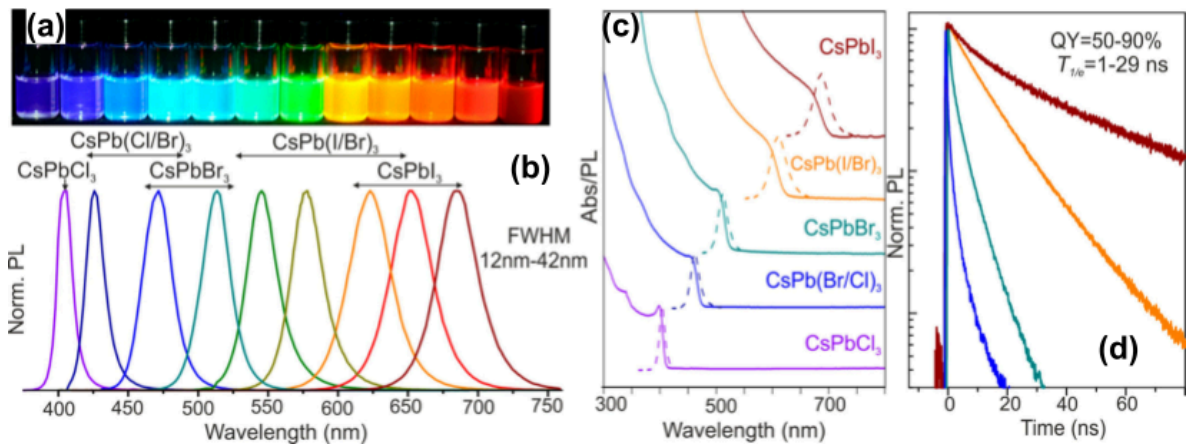


Fonte: Retirado de [16].

Legenda: Compilado das principais propriedades estruturais dos NCPs  $\text{CsPbX}_3$ . (a) Estrutura cristalina dos  $\text{CsPbBr}_3$  (bulk). (b) e (c) MET dos NCPs  $\text{CsPbBr}_3$ . (d) DRX dos seguintes NCPs  $\text{CsPbX}_3$  (de cima para baixo):  $\text{CsPbI}_3$ ,  $\text{CsPb(I/Br)}_3$ ,  $\text{CsPbBr}_3$ ,  $\text{CsPb(Br/Cl)}_3$  e  $\text{CsPbCl}_3$ .

As propriedades ópticas e eletrônicas dos NCPs de  $\text{CsPbX}_3$  são determinadas, principalmente, pelo haleto que compõe a perovskita. Os haletos influenciam a energia de *bandgap* dos NCPs, conseqüentemente, modificando as bandas de absorção e emissão do material, além de alterar, também, o rendimento quântico e o tempo de vida do elétron no estado excitado. Com isso, o espectro de emissão de luz dos NCPs de  $\text{CsPbX}_3$  pode ser ajustado através da sua composição, de forma a varrer todo o espectro da luz visível, do violeta ao vermelho, como mostra a Figura 14 (a) e a Figura 14 (b). O  $\text{CsPbCl}_3$  possui sua banda de emissão no violeta, com rendimento quântico variando entre 10 e 20%; o  $\text{CsPbBr}_3$ , no verde, com rendimento quântico entre 80 e 95%; e o  $\text{CsPbI}_3$  emite no vermelho e também possui rendimento quântico entre 80 e 95%. Os NCPs formados por dois tipos de halogênios, como  $\text{CsPb(Cl/Br)}_3$  e  $\text{CsPb(I/Br)}_3$  possuem bandas intermediárias às anteriormente citadas [16]. Também, os NCPs possuem uma estreita faixa de emissão, cuja largura à meia altura (FWHM, *full width at half maximum*) varia entre  $12 \text{ nm}$  e  $42 \text{ nm}$ , conferindo à fluorescência do material uma pureza na cor. A Figura 14 apresenta, também, em (c) a absorbância dos NCPs de  $\text{CsPbX}_3$  para 5 composições diferentes e em (d) a fluorescência resolvida no tempo.

Figura 14 - Propriedades Optoeletrônicas dos Nanocristais de Perovskita CsPbX<sub>3</sub> (X = Cl, Br, I)



Fonte: Adaptado de [16].

Legenda: Compilado das principais propriedades optoeletrônicas dos NCPs CsPbX<sub>3</sub>. (a) Fotografia mostrando doze soluções de NCPs CsPbX<sub>3</sub> com diferentes composições de forma a varrer todo o espectro visível com a fluorescência. (b) Espectros de fluorescência de NCPs CsPbX<sub>3</sub> com a indicação das suas respectivas composições. (c) Espectros de absorvância (linhas contínuas) e fluorescência (linhas pontilhadas) dos seguintes NCPs (de cima para baixo): CsPbI<sub>3</sub>, CsPb(I/Br)<sub>3</sub>, CsPbBr<sub>3</sub>, CsPb(Br/Cl)<sub>3</sub> e CsPbCl<sub>3</sub>. (d) Tempo de vida dos NCPs CsPbX<sub>3</sub>.

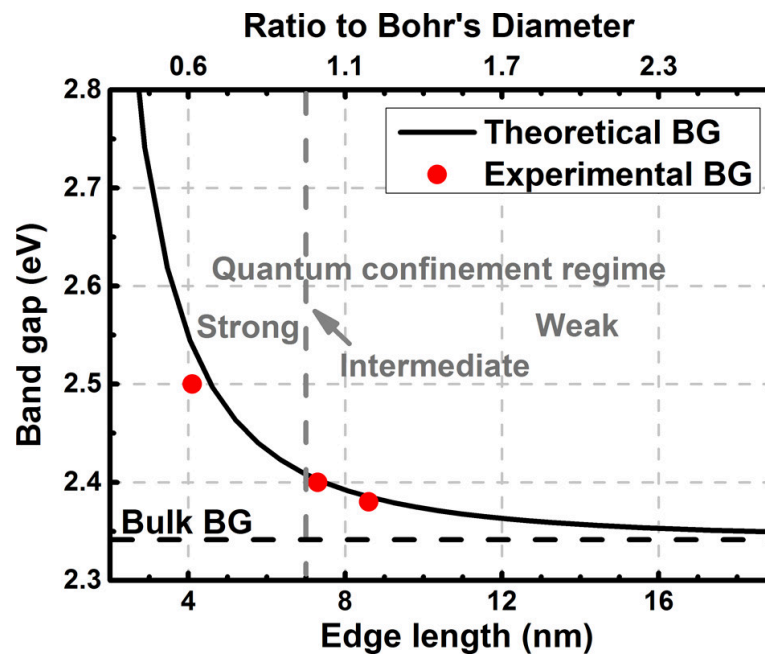
Butkus *et al.* [35] investigaram a relação entre o tamanho e a energia de *bandgap* dos NCPs de CsPbBr<sub>3</sub>, além de discutirem o efeito do confinamento quântico nesses materiais. Para isso, eles sintetizaram NCPs de CsPbBr<sub>3</sub> com tamanhos variando de 4 nm a 12 nm, mediram suas respectivas energias de *bandgap* e comparam com a curva teórica

$$E_g = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2\mu r^2}, \quad (18)$$

onde  $\mu$  é a massa reduzida do exciton e  $r$  é o raio da NP. Como o diâmetro de Bohr do éxciton no CsPbBr<sub>3</sub> é aproximadamente 7 nm [16, 35], os NCPs podem ser classificados em diferentes regimes de confinamento quântico: forte, quando seu tamanho é menor que 7 nm; intermediário, quando é próximo desse valor; e fraco, quando maior [35]. Dessa forma, Butkus *et al.* [35] testaram os NCPs de CsPbBr<sub>3</sub> nos três regimes de confinamento quântico. Para um tamanho de 4,14 nm (confinamento quântico forte), a energia de *bandgap* foi de 2,50 eV; para 7,32 nm (confinamento quântico intermediário), 2,40 eV; e para 8,59 nm (confinamento quântico fraco), 2,38 eV. Esses resultados experimentais estão de acordo com a equação teórica mencionada anteriormente, como pode ser conferido na Figura 15. Analisando o gráfico da energia de *bandgap* em função do tamanho de NCPs de CsPbBr<sub>3</sub>, é

perceptível que no regime de forte confinamento quântico, o tamanho dos NCs altera substancialmente a energia de *bandgap*, e conseqüentemente os espectros de absorção e emissão do material. Já no regime de confinamento quântico fraco, o tamanho dos NCs influencia pouco na energia de *bandgap* [35].

Figura 15 - Regimes de Confinamento Quântico para Nanocristais de Perovskita do tipo CsPbBr<sub>3</sub>



Fonte: Retirado de [35].

Legenda: O eixo x mostra o tamanho do NC em *nm* na parte inferior e a razão do seu tamanho com o seu diâmetro de Bohr excitônico na parte superior. O eixo y apresenta a energia de *bandgap* em *eV*. A linha tracejada na vertical indica o diâmetro de Bohr excitônico da perovskita CsPbBr<sub>3</sub> e a linha tracejada na horizontal a energia de *bandgap* do material *bulk*. Os círculos vermelhos representam os dados experimentais e a linha preta representa o ajuste da Equação 18 a esses pontos.

### 2.1.6 Mecanismos de Recombinação de Portadores de Carga em Nanocristais de Perovskita CsPbX<sub>3</sub> (X = Cl, Br, I)

A recombinação de portadores de carga em NCPs se dá, principalmente, através de três mecanismos: recombinação monomolecular, recombinação bimolecular e recombinação Auger. Esses mecanismos influenciam diretamente o tempo de vida, que é o tempo que o elétron permanece no estado excitado; o rendimento quântico, que representa a quantidade de fótons absorvidos que foram transformados em fótons emitidos; e o comprimento de difusão, que é a distância média que um portador de carga excitado percorre antes de recombinar. A

taxa de variação da densidade de portadores de carga ( $dn/dt$ ) é matematicamente expressa por: [36]

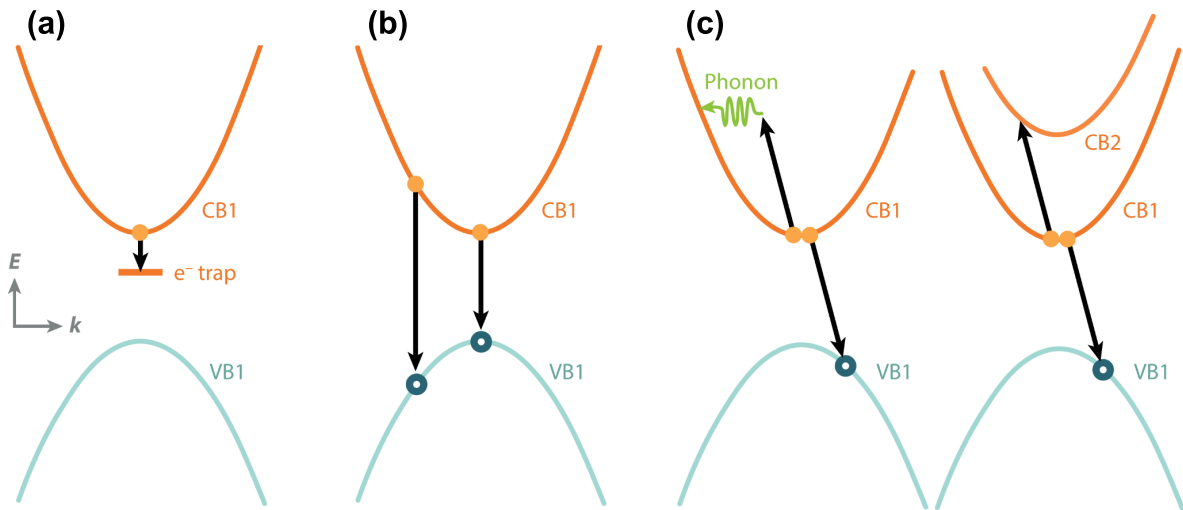
$$\frac{dn}{dt} = -k_{mm} \cdot n - k_{bm} \cdot n^2 - k_a \cdot n^3 \quad (19)$$

O primeiro termo da equação,  $-k_{mm} \cdot n$ , diz respeito à recombinação monomolecular que é provocada por uma recombinação assistida por armadilha. Por se tratar de uma recombinação monomolecular, a taxa de recombinação ( $k_{mm}$ ) é diretamente proporcional à densidade de portadores de carga (elétrons ou buracos). A recombinação assistida por armadilha acontece quando um dos portadores de carga fica aprisionado por uma armadilha, resultado de defeitos, imperfeições e impurezas na estrutura cristalina, antes de recombinar. A recombinação monomolecular, geralmente, resulta em um processo não radiativo [36].

O segundo termo da equação,  $-k_{bm} \cdot n^2$ , se refere à recombinação bimolecular, onde o par elétron-buraco se recombina diretamente. Neste tipo de recombinação, por envolver dois portadores de carga (elétron e buraco), sua taxa de recombinação ( $k_{bm}$ ) é diretamente proporcional ao quadrado da densidade de portadores de carga ( $n^2$ ). Dos três mecanismos de recombinação, este é o único cujo processo é radiativo [36].

Por fim, o termo  $-k_a \cdot n^3$  diz respeito à recombinação Auger. Nesta recombinação, a energia liberada é absorvida por outro portador de carga, dessa forma, o processo envolve três portadores de carga e por isso, sua taxa de recombinação ( $k_a$ ) é diretamente proporcional ao cubo da densidade de portadores de carga ( $n^3$ ). Este tipo de recombinação acontece apenas para altas intensidades do laser de excitação, quando o produto do fluxo médio de fótons ( $\langle N \rangle$ ) pela seção de choque de absorção ( $\sigma_{abs}$ ) é aproximadamente ou maior que 1, gerando a produção de multi-éxcitons no nanomaterial [36]. A Figura 16 ilustra os três mecanismos de recombinação de portadores de carga.

Figura 16 - Principais Mecanismos de Recombinação de Portadores de Carga em NCPs



Fonte: Retirado de [36].

Legenda: Esquema dos três principais mecanismos de recombinação de portadores de carga em NCPs: (a) recombinação monomolecular, (b) recombinação bimolecular, e (c) recombinação Auger.

### 2.1.7 Acoplamento Elétron-Fônon em Nanocristais de Perovskita CsPbBr<sub>3</sub>

O fônon é uma quasipartícula e representa a menor unidade da vibração em uma rede cristalina. Dessa forma, os fônons estão diretamente ligados à temperatura do material. O acoplamento elétron-fônon é a interação entre o elétron e a vibração na rede cristalina [37].

No caso dos NCPs de CsPbBr<sub>3</sub>, o acoplamento elétron-fônon é responsável pela largura do espectro de emissão de luz, pela mobilidade dos portadores de carga e pelo relaxamento dos portadores de carga. Devido ao acoplamento elétron-fônon, à temperatura ambiente, a mobilidade de portadores de carga é diretamente proporcional à  $T^{1,5}$  [37].

Ao elevar a temperatura dos NCPs de CsPbBr<sub>3</sub>, seu espectro de emissão de luz desloca-se para o azul e sua energia de *bandgap* aumenta quase que linearmente com a temperatura. Além disso, o espectro de fluorescência se torna mais simétrico. Estes efeitos do aumento da temperatura no espectro de fluorescência dos NCPs de CsPbBr<sub>3</sub> são provenientes do acoplamento elétron-fônon [37].

## 2.2 AVANÇOS RECENTES SOBRE O ENGRANDECIMENTO DA FLUORESCÊNCIA INDUZIDA POR LASER EM NANOCRISTAIS DE PEROVSKITA CsPbBr<sub>3</sub>

### 2.2.1 Efeito Fototérmico

No estudo conduzido por De Souza *et al.* [19], foi investigado o engrandecimento da fluorescência em filmes finos de NCPs de CsPbBr<sub>3</sub> devido ao tratamento por laser. Além de analisarem a evolução da fluorescência induzida por laser ao longo do tempo, os autores também realizaram uma microscopia de fluorescência hiperespectral na amostra após a excitação por laser. Através dos resultados obtidos, os autores constataram o aumento da fluorescência dos NCPs de CsPbBr<sub>3</sub> após a excitação por laser e concluíram que se trata de um fenômeno irreversível e consequência de efeito fototérmico.

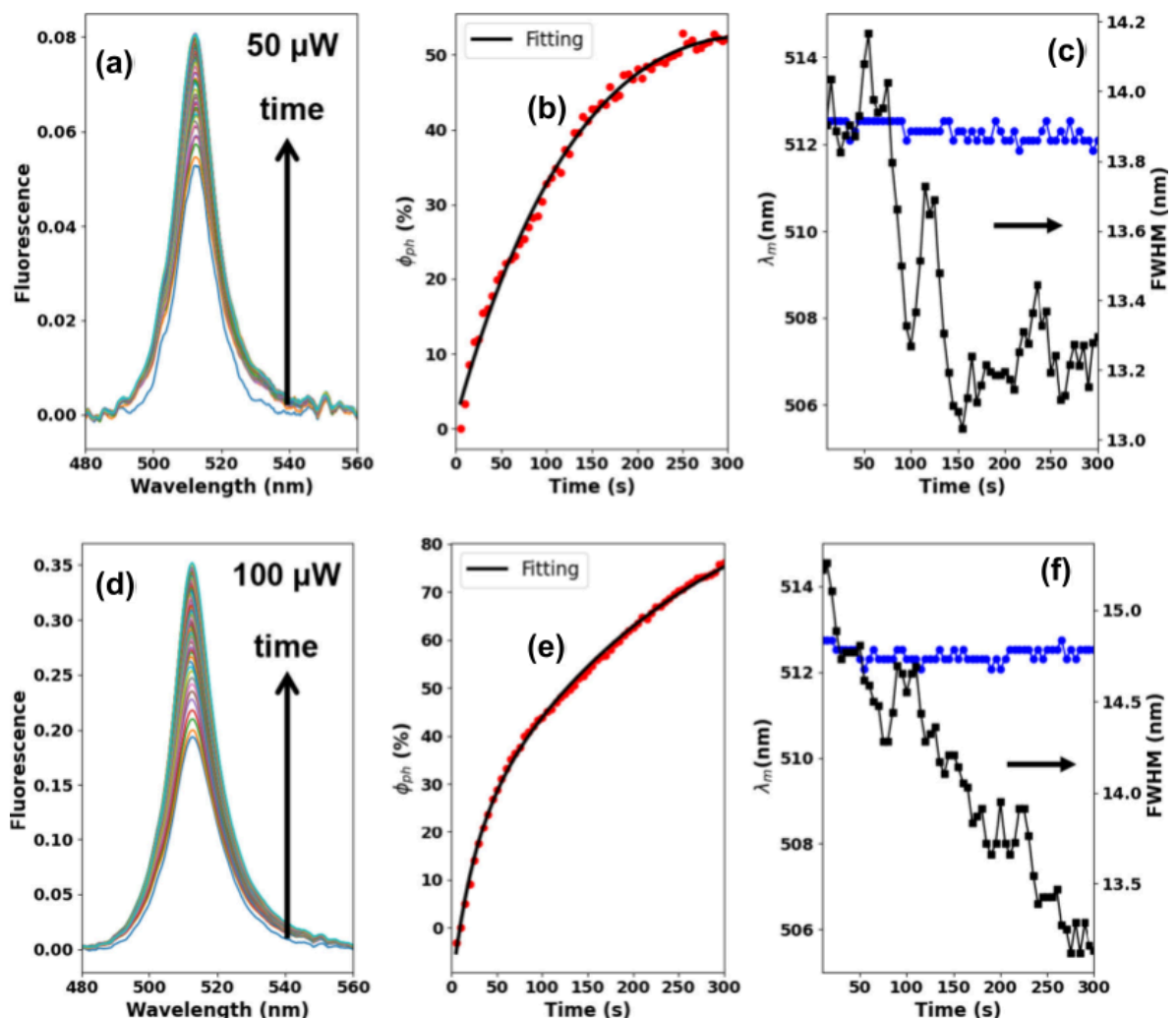
O processo de síntese dos NCPs CsPbBr<sub>3</sub> foi adaptado do método descrito por Protesescu *et al* [16]. Os NCPs sintetizados possuíam um formato cúbico com tamanho de  $(7,5 \pm 1,4)$  nm, uma energia de *bandgap* de aproximadamente 2,5 eV e dois ligantes orgânicos de superfície (agentes estabilizantes): ácido oleico e oleilamina. O laser empregado para excitar o filme fino foi um laser de onda contínua (CW, *continuous wave*), comprimento de onda de 405 nm e um raio de cintura de aproximadamente 2 μm.

A Figura 17 exhibe a evolução da fluorescência induzida por laser dos NCPs CsPbBr<sub>3</sub> em filme fino ao longo de 300 s para duas potências do laser de excitação: 50 μW e 100 μW. Os resultados mostram que uma potência do laser de excitação maior leva a um maior aumento da fluorescência, mas essa relação não é linear. Para uma potência de 50 μW, o aumento da fluorescência foi de aproximadamente 50 %, enquanto que para uma potência de 100 μW, o aumento da fluorescência foi superior a 70 %. Em ambos os casos, o pico da fluorescência se mantém constante entre 512 e 513 nm, indicando que o espectro não desvia para o azul e nem para o vermelho. Em relação ao FWHM, há uma diminuição conforme a excitação por laser, indicando um estreitamento do espectro de fluorescência. Assim como aconteceu com o aumento percentual da fluorescência, o estreitamento do espectro é diretamente proporcional à potência do laser de excitação, ou seja, quanto maior a potência maior a diminuição do FWHM [19].

Os resultados referentes à microscopia de fluorescência hiperespectral do filme fino de NCPs após excitação por laser estão apresentados na Figura 18. A microscopia foi realizada em dois pontos distintos do filme fino, sendo um excitado com uma potência de 40 μW e o

outro com  $100 \mu W$ , ambos durante  $300 s$ . A microscopia varreu uma área quadrada de  $200 \mu m \times 200 \mu m$ , de forma que o local de excitação fique no centro da varredura. Como pode ser observado nos mapas de cores (Figura 18 (a) e Figura 18 (b)), o local do aumento da fluorescência, que é representado pelas cores mais quentes, é muito maior do que o raio de cintura do feixe do laser. Também é possível notar que a fluorescência diminui radialmente ao se afastar do ponto de excitação. Estes dois fatores levaram De Souza *et al.* [19] a concluir que o engrandecimento da fluorescência dos NCPs CsPbBr<sub>3</sub> não é causado puramente por efeitos fotônicos, mas também efeitos térmicos.

Figura 17 - Evolução Temporal da Fluorescência Induzida por Laser de Filmes Finos de Nanocristais de Perovskita CsPbBr<sub>3</sub> em Duas Potências do Laser de Excitação

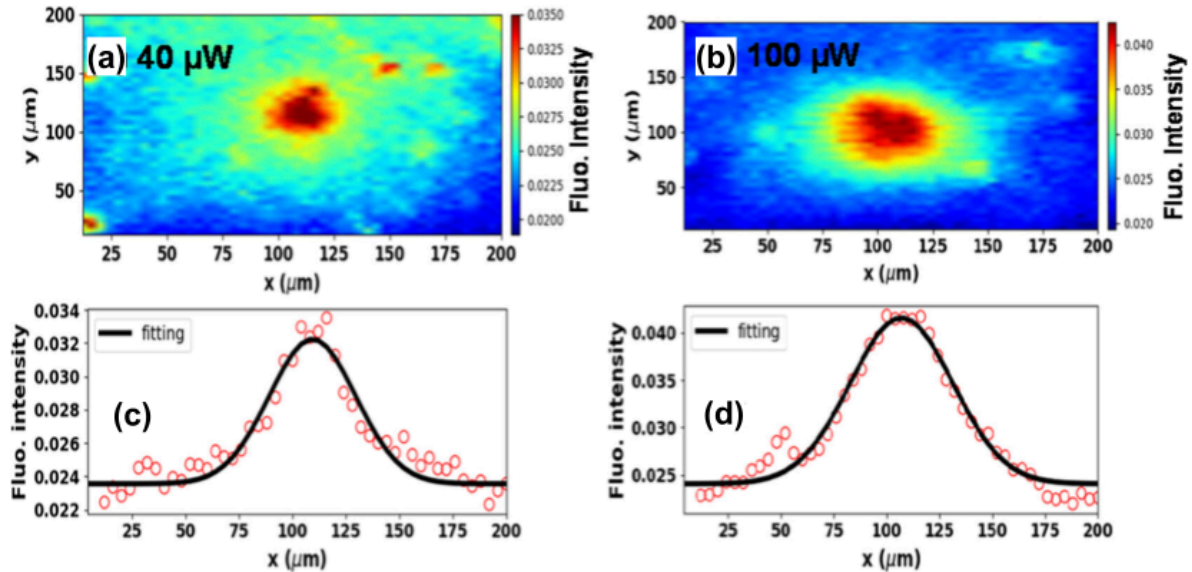


Fonte: Retirado de [19]

Legenda: Evolução da fluorescência induzida por laser ao longo do tempo. A primeira linha de gráficos, composta por (a), (b) e (c), é referente à potência de  $50 \mu W$  do laser excitação, enquanto os gráficos da segunda linha, composta por (d), (e) e (f), dizem respeito à potência de  $100 \mu W$  do laser excitação. A primeira coluna (gráficos (a) e (d)) mostra os espectros de fluorescência e uma seta indicando o avanço temporal. A segunda coluna apresenta a porcentagem do aumento da fluorescência em função do tempo; os pontos vermelhos são os dados experimentais e as linhas

pretas são as curvas de ajuste. A terceira coluna exibe o comprimento de onda da fluorescência atinge seu pico, em azul, e o FWHM, em preto, ao longo do tempo.

Figura 18 - Microscopia de Fluorescência Hiperespectral



Fonte: Retirado de [19]

Legenda: (a) Mapa de calor para uma potência de excitação de  $40 \mu W$ . (b) Mapa de calor para uma potência de excitação de  $100 \mu W$ . (c) Perfil do mapa de calor mostrado em (a) ao longo do eixo  $x$ , considerando o centro do eixo  $y$ . (d) Perfil do mapa de calor mostrado em (b) ao longo do eixo  $x$ , considerando o centro do eixo  $y$ .

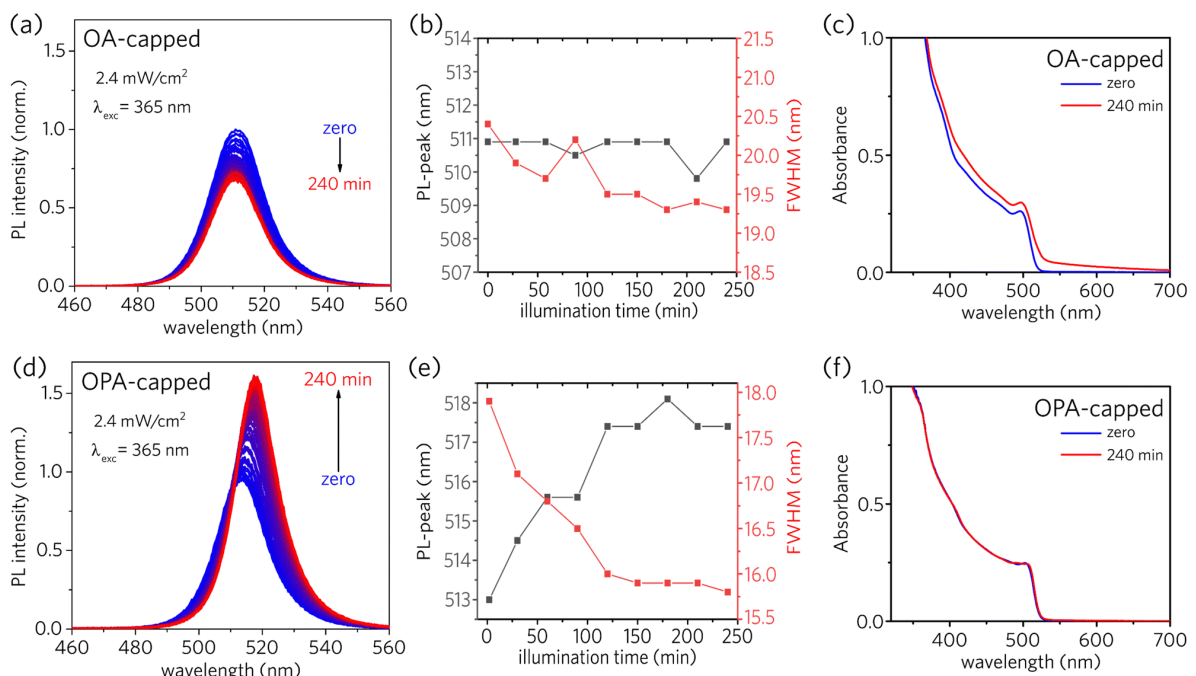
### 2.2.2 Passivação dos Defeitos de Superfície

Bonato *et al.* [20] também reportaram um engrandecimento da fluorescência de NCPs CsPbBr<sub>3</sub> após tratamento por laser (como mostra a Figura 19). Diferentemente do trabalho de De Souza *et al.* [19], aqui os autores fizeram os experimentos com os NCPs CsPbBr<sub>3</sub> em solução e com uma amostra contendo ácido oleico como ligante e outra amostra contendo o ligante ácido oleilfosfórico. Com base nos resultados, os autores hipotetizaram que o ligante dos NCPs desempenha um papel fundamental no aumento da fluorescência induzida por laser e propuseram um mecanismo para explicar esse fenômeno.

Como pode ser observado na Figura 19, apenas a amostra contendo o ácido oleilfosfórico como ligante teve sua fluorescência aumentada devido à excitação por laser, enquanto a amostra contendo ácido oleico teve sua fluorescência diminuída. Segundo Bonato *et al.* [20], isso se deve aos processos de adsorção e dessorção dos ligantes. Independentemente do ligante dos NCPs, quando o material é exposto à luz visível, os ligantes podem se desprender dos NCs criando defeitos na superfície. Entretanto, devido à geometria do ácido oleico, a taxa de dessorção é significativamente maior do que a taxa de

adsorção, levando à geração permanente de defeitos de superfície e, conseqüentemente, diminuindo a fluorescência induzida por laser. Já o ácido oleilfosfórico possui uma geometria que favorece a adsorção do ligante, sendo sua taxa maior do que a taxa de dessorção, logo, ao contrário do que acontece no ácido oleico, não há a criação de novos defeitos de superfície. Então, quando os NCPs CsPbBr<sub>3</sub> com ácido oleilfosfórico sofrem um tratamento por laser, há uma redistribuição dos ligantes pela superfície dos NCPs, que resulta na diminuição da densidade superficial de defeitos e leva a um engrandecimento da fluorescência induzida por laser [20].

Figura 19 - Evolução da fluorescência induzida por laser em NCPs CsPbBr<sub>3</sub> em dois tipos de ligantes



Fonte: Adaptado de [20]

Legenda: A primeira linha de gráficos, composta por (a), (b) e (c), é referente aos testes utilizando NCPs de CsPbBr<sub>3</sub> com ligante ácido oleico, enquanto os gráficos da segunda linha, composta por (d), (e) e (f), dizem respeito ao ligante ácido oleilfosfórico.

### 3 METODOLOGIA

#### 3.1 SÍNTESE DE NANOCRISTAIS DE PEROVSKITA DE CsPbBr<sub>3</sub>

O método de síntese dos NCPs CsPbBr<sub>3</sub> foi o mesmo descrito por De Souza *et al.* [19], que, por sua vez, foi adaptado do procedimento apresentado no trabalho de Protesescu *et al.* [16].

Os materiais utilizados na síntese incluíram: carbonato de céσιο (Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Sigma-Aldrich, 99,9 %), brometo de chumbo (II) (PbBr<sub>2</sub>, Sigma-Aldrich, 99, %), ácido oleico (OA, Sigma-Aldrich, 90 %), 1-octadeceno (ODE, Sigma-Aldrich, 90 %), oleilamina (OAm, Sigma-Aldrich, 90 %), álcool isopropílico (Dinâmica, 99,5 %) e tolueno (Synth, 99,5 %).

Para sintetizar os NCPs CsPbBr<sub>3</sub>, primeiramente, foram misturados 0,0814 g de carbonato de céσιο, 4 mL de 1-octadeceno e 0,25 mL de ácido oleico em um balão de três bocas e a mistura foi seca sob vácuo a 120 °C por 1 h. Em seguida, foi injetado argônio no frasco a 150 °C até que a reação entre o carbonato de céσιο e o ácido oleico estivesse concluída, resultando na formação do oleato de céσιο (Cs-oleate). Em um outro balão de três bocas, foi misturado 0,069 g de brometo de chumbo (II), 5 mL de 1-octadeceno e 0,5 mL de oleilamina, essa mistura também foi seca a 120 °C por 1 h. A mistura do segundo balão de três bocas foi aquecida até 150 °C em atmosfera de argônio e foi injetado 0,4 mL de oleato de céσιο. Aguardou-se 10 s e a mistura foi resfriada em banho de gelo por 5 s. Em seguida, foi adicionado álcool isopropílico à mistura e ela foi centrifugada a 9000 rpm durante 30 min. Por fim, os NCPs foram dissolvidos em tolueno.

#### 3.2 FABRICAÇÃO DE FILMES FINOS

Para a fabricação dos filmes finos, foi utilizada a técnica chamada de *drop-casting* [38]. Uma pequena quantidade de NCPs de CsPbBr<sub>3</sub> dissolvidos em tolueno foi cuidadosamente depositada sobre o substrato e espalhada por toda superfície. Após isso, o substrato foi armazenado em um local fechado juntamente com um pedaço de algodão umedecido com tolueno. A ideia é deixar a atmosfera rica no solvente para que a secagem do material sobre o substrato aconteça de forma lenta, garantindo assim a homogeneidade do filme fino. O filme descansou por cerca de 24 h até ele ser utilizado nos experimentos.

### 3.3 CARACTERIZAÇÕES OPTOELETRÔNICAS

Os espectros de absorvância das amostras de NCPs de CsPbBr<sub>3</sub> estudadas, sejam elas em solução ou em filme fino, foram medidos utilizando um espectrofotômetro de bancada modelo K37-UVVIS, da marca Kasvi. O *software* do espectrofotômetro foi configurado para coletar a absorção de 350 nm a 1100 nm, em um passo de 0,5 nm e velocidade de varredura média.

A partir do espectro de absorvância, a energia de *bandgap* dos NCPs foi determinada utilizando a seguinte equação:

$$E_g = \frac{1240,7}{\lambda_{d^2A/d\lambda^2 \text{ mínima}}} \quad (20)$$

em que  $E_g$  é a energia de *bandgap* em elétrons-volt e  $\lambda_{d^2A/d\lambda^2 \text{ mínima}}$  corresponde ao comprimento de onda, em nanômetros, no qual a derivada de segunda ordem do espectro de absorvância ( $d^2A/d\lambda^2$ ) atinge seu mínimo global [19, 39].

A fluorescência das amostras de NCPs de CsPbBr<sub>3</sub> foi induzida por meio de um laser, em um aparato experimental montado sobre uma mesa óptica. Por isso, para medir os espectros de fluorescência, foi utilizado um espectrofotômetro portátil da marca Thorlabs.

### 3.4 CARACTERIZAÇÕES ESTRUTURAIS

Nesta etapa do trabalho, a amostra-mãe foi submetida a análises de MET e DRX, técnicas que possibilitaram determinar a estrutura cristalina, a morfologia e o tamanho médio dos NCPs de CsPbBr<sub>3</sub>. Para o resultado do DRX, foi utilizada a equação de Debye-Scherrer para calcular o tamanho médio ( $L$ ) dos NCPs:

$$L = \frac{k\lambda}{\beta \cos(\theta)}, \quad (21)$$

onde  $k = 0,9$  indica a constante de Scherrer,  $\lambda = 1,54 \times 10^{-10}$  representa o fator relacionado ao comprimento de onda do DRX,  $\beta$  é o FWHM dos picos de difração e  $\theta$  é ângulo de difração de Bragg em radianos [40].

Além dos métodos citados, o tamanho médio dos NCPs foi determinado, também, através da sua energia de *bandgap*, conforme a seguinte equação empírica:

$$E_g = 2,25 + \frac{1}{-1,26+0,996 \cdot L-0,0324 \cdot L^2} \quad (22)$$

onde a energia de *bandgap* é dada em elétrons-volt e o tamanho dos NCs é dado em nanômetros. A equação possui duas soluções, deve-se considerar a de menor valor para determinar o tamanho dos NCPs [19, 41, 42].

### 3.5 RENDIMENTO QUÂNTICO DE FLUORESCÊNCIA

Dentre as diversas maneiras para determinar o rendimento quântico de fluorescência de um material, neste trabalho foi adotado o método comparativo para estimar o rendimento quântico dos NCPs de CsPbBr<sub>3</sub> dispersos tolueno. Este método consiste em comparar a amostra de interesse, cujo rendimento quântico é desconhecido, e um padrão de referência com rendimento previamente conhecido [43, 44].

O primeiro passo consistiu na preparação de amostras do material de referência, fluoresceína em água, e do material estudado, NCPs de CsPbBr<sub>3</sub> em tolueno, em diferentes concentrações. Em seguida, foram medidos os espectros de absorção e fluorescência de cada amostra. Para cada material, o espectro de fluorescência integrado foi representado graficamente em função da absorbância no comprimento de onda do laser de excitação, 400 nm. Em seguida, foram ajustadas duas retas aos dados experimentais, uma para cada material. Por fim, o rendimento quântico dos NCPs CsPbBr<sub>3</sub> foi calculado utilizando a seguinte equação: [43, 44]

$$\Phi = \Phi_r \cdot \left( \frac{M}{M_r} \right) \cdot \left( \frac{N}{N_r} \right)^2 \quad (23)$$

Na Equação 23,  $\phi$  representa o rendimento quântico de fluorescência,  $M$  corresponde ao coeficiente angular da reta ajustada, e  $N$  simboliza o índice de refração do meio onde o material se encontra. As grandezas sem subscrito referem-se ao material estudado, enquanto aquelas com o subscrito  $r$  correspondem ao material de referência. Os seguintes valores, coletados da literatura, foram utilizados na Equação 23: rendimento quântico da fluoresceína em água igual a 92 % [45] e índices de refração da água e do tolueno iguais a 1,333 e 1,496, respectivamente [46].

### 3.6 CONCENTRAÇÃO DAS SOLUÇÕES

A concentração das soluções utilizadas nos experimentos foi calculada através da lei de Lambert-Beer: [32, 47]

$$C = \frac{A}{\varepsilon \cdot l} \quad (24)$$

em que  $C$  é a concentração,  $A$  é a absorbância em um determinado comprimento de onda e  $\varepsilon$  é o coeficiente de extinção molar (ou absorvidade molar) no mesmo comprimento de onda da absorbância e  $l$  é o comprimento do caminho óptico.

A cubeta utilizada para armazenar a solução durante os experimentos possui 1 *cm* de comprimento, logo  $l = 1 \text{ cm}$ . Em relação à absorbância e ao coeficiente de extinção molar, foram utilizados estes parâmetros no comprimento de onda de 400 *nm*. A absorbância foi medida utilizando um espectrofotômetro de bancada, como já mencionado, e o coeficiente de extinção molar em 400 *nm* ( $\varepsilon_{400 \text{ nm}}$ ) foi calculado através da seguinte equação empírica que é exclusiva para NCPs de CsPbBr<sub>3</sub>, com forma aproximadamente cúbica e dissolvidos em tolueno:

$$\varepsilon_{400 \text{ nm}} = 2,42 \cdot 10^{-2} \cdot L^3 \quad (25)$$

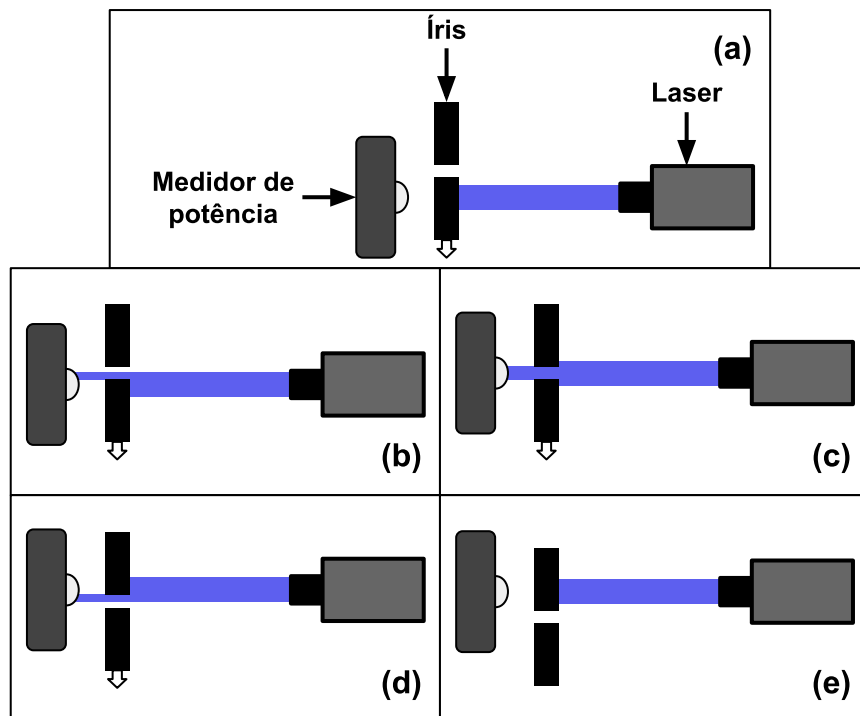
onde o coeficiente de extinção molar é dado em  $\text{cm}^{-1} \cdot \mu\text{M}^{-1}$  e o comprimento médio de aresta dos NCPs ( $L$ ) é dado em *nm* [42].

### 3.7 PERFIL DO FEIXE DO LASER DE EXCITAÇÃO

O perfil do feixe do laser utilizado para excitar as amostras de NCPs de CsPbBr<sub>3</sub> foi determinado através da técnica conhecida como “*knife-edge*” (fio da faca). Este método é amplamente utilizado devido à sua simplicidade e precisão. De forma resumida, a técnica consiste em medir a potência do laser, no local onde se deseja determinar seu diâmetro, em função da posição de um objeto que bloqueia parcialmente o feixe do laser e, com base na dispersão desses dados experimentais, o diâmetro do feixe é inferido [48].

Para realizar o experimento, utilizou-se um medidor de potência, uma plataforma móvel controlada por um micrômetro e uma íris com um diâmetro semelhante ao do feixe do laser. O sensor do medidor de potência foi colocado no ponto onde a amostra é excitada pelo laser. A plataforma móvel, instalada próxima ao sensor e alinhada com o sensor e com o laser, foi configurada para transladar na horizontal e perpendicular ao feixe. A íris foi acoplada à plataforma móvel e sua altura ajustada para ficar alinhada com o feixe.

Figura 20 - *Knife-Edge*



Fonte: Elaborado pelo autor.

Legenda: Técnica *knife-edge* ilustrada através de 5 etapas. Em (a) é mostrada a posição inicial da íris, onde ela bloqueia totalmente o feixe do laser. Em (b), uma parte do feixe começa a atingir o medidor de potência. Em (c), a íris está totalmente alinhada com o feixe do laser e a potência medida é máxima. Em (d), a íris volta a bloquear parcialmente o feixe até ele estar totalmente bloqueado em (e).

O procedimento começou com a íris horizontalmente desalinhada do feixe. Dessa forma, o feixe estava totalmente bloqueado pela íris e nenhum fóton chegava ao sensor. Em seguida, a plataforma foi movida em passos constantes de forma que a íris se alinha progressivamente ao feixe. A cada passo, a quantidade de luz que passa pela íris e atinge o sensor aumenta, conseqüentemente, a potência medida também cresce. Quando a íris estiver totalmente alinhada com o laser, a potência medida é máxima. Depois disso, a íris volta a eclipsar o feixe e a potência medida diminui até o feixe ser totalmente barrado pela íris. A Figura 20 ilustra de forma esquemática todo o processo da técnica *knife-edge*.

O laser utilizado nos experimentos opera no modo transversal TEM<sub>00</sub>, também conhecido como modo fundamental. Neste modo, o laser possui uma distribuição gaussiana de intensidades, ou seja, a intensidade é máxima no centro do feixe e diminui exponencialmente em sentido às bordas. A equação a seguir descreve a distribuição de potências de um laser TEM<sub>00</sub>:

$$P(x) = P_{m\acute{a}x} \cdot \exp\left(-\frac{2 \cdot (x-x_0)^2}{w_0^2}\right), \quad (26)$$

onde  $P(x)$  representa a potência medida em uma posição  $x$  da íris,  $P_{m\acute{a}x}$  é a potência máxima medida,  $x_0$  é a posição central da íris e  $w_0$  é o raio de cintura do feixe [48].

### 3.8 CARACTERIZAÇÃO FOTOTÉRMICA

O procedimento experimental e a abordagem teórica para analisar os dados experimentais empregados seguiram a mesma metodologia descrita por Jiang *et al.* [49] em seu trabalho para determinar a eficiência de conversão fototérmica de NPs de ouro em solução.

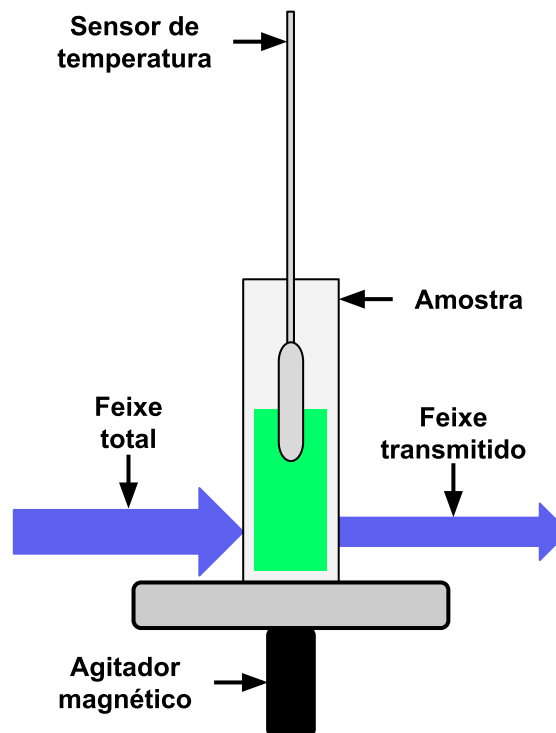
O experimento consistiu em medir a evolução da temperatura de uma amostra de NCPs de CsPbBr<sub>3</sub> disperso em tolueno durante e após a excitação por laser. O laser utilizado para excitar a amostra foi um laser CW de 450 nm, cuja potência foi ajustada utilizando um polarizador e sua incidência sobre a amostra foi controlada por um interruptor de feixe automatizado. A solução de NCPs foi armazenada em uma cubeta de quartzo e sua temperatura foi medida utilizando um sensor termoresistivo em contato com a solução.

Também foi empregado um agitador magnético para manter a solução homogênea. A Figura 21 fornece uma visão sobre a configuração do experimento.

Esta etapa do trabalho foi dividida em duas partes. Na primeira fase de testes foram experimentadas 13 amostras com diferentes concentrações e a potência do laser foi mantida constante em aproximadamente 200 *mW*. Na segunda leva de testes, a concentração das amostras foi mantida constante e a potência do laser foi ajustada para 8 valores diferentes, um valor para cada amostra. Portanto, no total, neste experimento, foram realizados 21 testes.

O procedimento para testar as 21 amostras descritas acima, foi: (i) preparar 1 *ml* da amostra na cubeta de quartzo; (ii) posicioná-la no aparato experimental; (iii) esperar até que ela atinja a temperatura ambiente; (iv) ajustar a potência do laser; (v) e executar o *software* desenvolvido no laboratório e dedicado para gerenciar este experimento.

Figura 21 - Aparato Experimental para a Caracterização Fototérmica



Fonte: Elaborado pelo autor.

O *software* foi responsável por coletar, mostrar em tempo real e salvar os dados gerados pelo sensor de temperatura e por controlar o interruptor de feixe. No início do experimento, o programa abriu o interruptor de feixe e a amostra foi excitada pelo laser por 1000 s. Em seguida, o programa fechou o interruptor de feixe e esperou um tempo adicional de 1000 s, o tempo aproximado para que o sistema atinja o equilíbrio térmico. Durante os 2000 s de experimento, os dados foram coletados e armazenados a cada 5 s.

Após a realização dos experimentos, os dados foram analisados utilizando modelos teóricos. As curvas teóricas de aumento e diminuição da temperatura ao longo tempo são obtidas a partir da seguinte equação diferencial ordinária (EDO): [49, 50]

$$\frac{d}{dt}\Delta T = \frac{P_{abs}\eta}{mc} - B\Delta T, \quad (27)$$

onde  $\Delta T$  é a variação da temperatura da amostra,  $P_{abs}$  é a potência proveniente do laser que é absorvida pela amostra,  $\eta$  é a eficiência de conversão fototérmica da amostra,  $m$  e  $c$  são, respectivamente, a massa e o calor específico da substância e  $B$  é a taxa de dissipação de calor para o meio externo.

A variação da temperatura corresponde à diferença da temperatura da amostra em um instante  $t$  pela temperatura ambiente, considerando-a constante:  $\Delta T = T(t) - T_{amb}$ . As variáveis  $T(t)$ ,  $t$  e o parâmetro  $T_{amb}$  foram obtidos experimentalmente através de medições diretas.

A potência absorvida corresponde à diferença da potência média do laser pela potência transmitida pela amostra:  $P_{abs} = P_{laser} - P_{tr}$ . A potência do laser foi medida diretamente utilizando um instrumento apropriado. Já a potência transmitida foi obtida através da lei Beer-Lambert: [32, 47]

$$\tau = 10^{-A}, \quad (28)$$

em que  $\tau$  é a transmitância e  $A$  é a absorvância. Ao calcular a transmitância da amostra no comprimento de onda do laser de excitação ( $\tau_{450\text{ nm}}$ ), a potência transmitida é dada pelo produto da potência do laser pela transmitância ( $P_{tr} = P_{laser} \tau_{450\text{ nm}}$ ) [47, 49, 50].

A eficiência de conversão fototérmica e a dissipação de calor para o meio externo são parâmetros de ajuste de curva e foram determinados utilizando o método dos mínimos quadrados (MMQ).

Como a quantidade de NCPs é muito menor do que a quantidade de tolueno, as contribuições da massa e calor específico dos NCPs se tornam desprezíveis, restando apenas a contribuição do solvente [49]. A massa do tolueno foi calculada através do produto do seu

volume (1 mL) pela sua densidade (0,862 g/mL) e o seu calor específico vale 1,70 J/(g · K) [51].

Ao resolver a Equação 27 considerando que a potência absorvida pela amostra é igual a 0 W (ou seja, o laser não está excitando a amostra) e a sua temperatura no instante  $t = 0$  é igual à temperatura máxima ( $T_{m\acute{a}x}$ ), chega-se à Equação 29, que descreve a diminuição da temperatura ao longo do tempo:

$$T(t) = T_0 + (T_{m\acute{a}x} - T_0)exp(- Bt). \quad (29)$$

Todos os parâmetros da Equação 29 são conhecidos, com exceção da taxa de dissipação de calor, que é o parâmetro de ajuste da curva [49, 50]. Como em condições reais a temperatura ambiente pode variar consideravelmente ao longo de 2000 s, no tratamento dos dados experimentais, fez-se a diferenciação entre a temperatura ambiente inicial e a temperatura ambiente final.

A próxima equação tem como objetivo determinar a eficiência de conversão fototérmica dos NCPs. Ela é alcançada ao solucionar a EDO considerando que o sistema está em equilíbrio térmico, ou seja, a quantidade de calor que entra é igual a quantidade que sai e, portanto, não há mudança na temperatura: [49, 50]

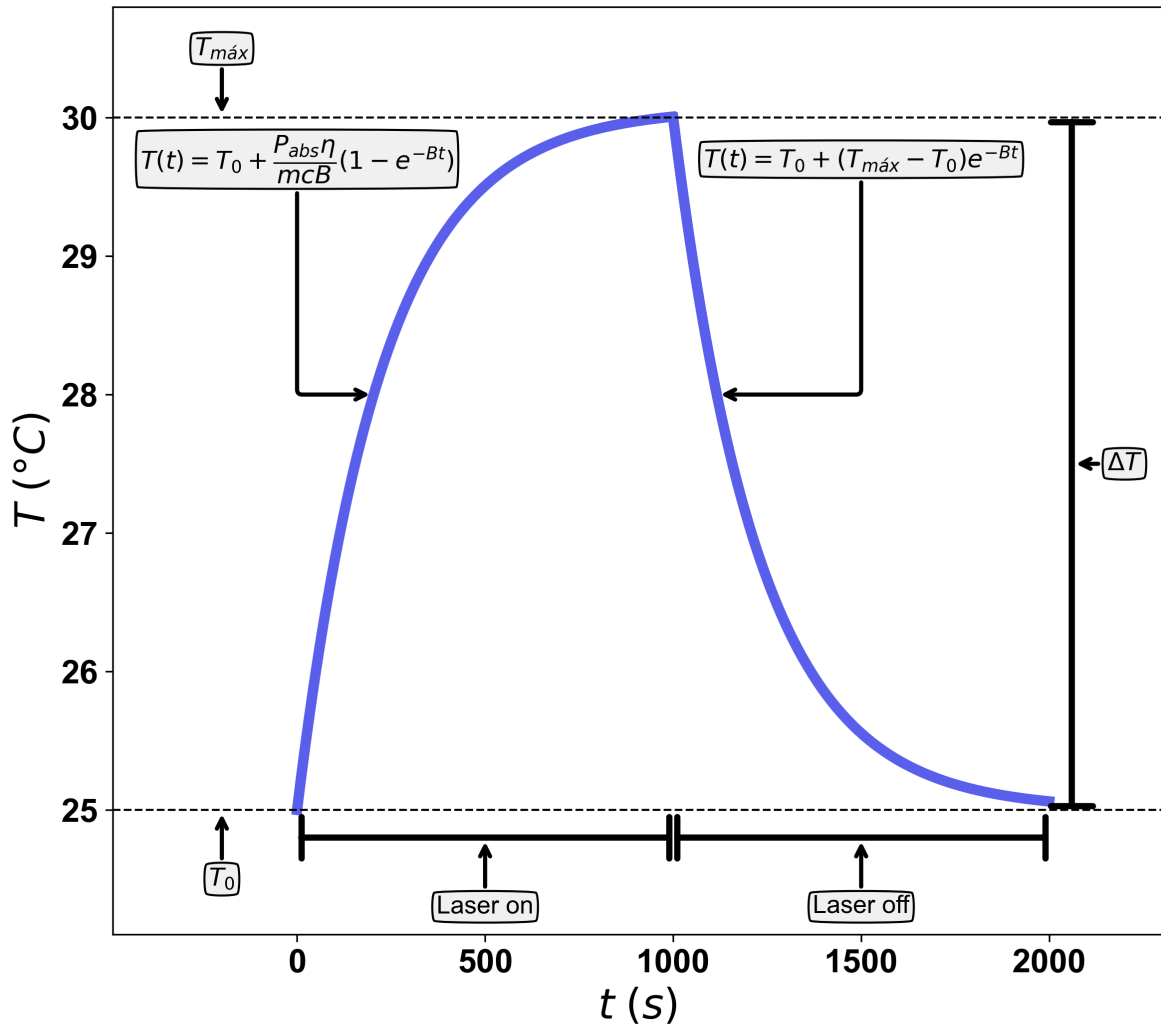
$$\Delta T(P_{abs}) = \frac{P_{abs} \eta}{Bmc}. \quad (30)$$

Por fim, ao considerar a temperatura no instante  $t = 0$  igual à temperatura ambiente, é obtida a equação que descreve o aumento da temperatura da amostra devido à excitação por laser: [49, 50]

$$T(t) = T_0 + \frac{P_{abs} \eta}{Bmc}[1 - exp(- Bt)]. \quad (31)$$

A Figura 22 mostra de forma detalhada a evolução teórica da temperatura ao longo do tempo para a solução de NCPs de CsPbBr<sub>3</sub> em tolueno nas condições do experimento.

Figura 22 - Evolução Teórica da Temperatura no Tempo



Fonte: Elaborado pelo autor.

Legenda: Gráfico da evolução teórica da temperatura ao longo do tempo nas condições do experimento realizado. A linha azul representa a temperatura ao longo dos 2000 s de experimento. Ela é formada pela Equação 31 para  $0 \leq t < 1000$ , indicando o aumento da temperatura, e pela Equação 29 para  $1000 \leq t < 2000$ , indicando a diminuição da temperatura. As linhas tracejadas mostram  $T_{máx}$  na parte superior e  $T_{amb}$  na parte inferior. As linhas sólidas na horizontal mostram o período quando o laser ficou incidindo sobre a amostra ( $0 \leq t < 1000$ ) e o período quando seu feixe foi bloqueado ( $1000 \leq t < 2000$ ). A linha sólida na vertical mostra a variação de temperatura durante o experimento.

### 3.9 SIMULAÇÃO DO AQUECIMENTO DA AMOSTRA POR EXCITAÇÃO LASER

Para realizar a simulação computacional do aumento e difusão da temperatura pela amostra de NCPs de  $\text{CsPbBr}_3$  em tolueno, foi utilizado o método das diferenças finitas (MDF). Este método consiste em resolver uma equação diferencial de forma numérica, a partir da discretização da derivada da função [52]. Para a derivada temporal, foi utilizada a fórmula progressiva do MDF, cuja equação genérica é:

$$F'(X_i) \approx \frac{F(X_{i+1}) - F(X_i)}{\Delta X}, \quad (32)$$

onde  $F$  e  $X$  representam, respectivamente, uma função e um domínio genéricos e  $\Delta X$  (que vale  $X_{i+1} - X_i$ ) é o passo da discretização. Já para as derivadas espaciais, foi utilizada a fórmula das diferenças centrais de uma derivada de segunda ordem: [52]

$$F''(X_i) \approx \frac{F(X_{i+1}) - 2F(X_i) + F(X_{i-1}))}{\Delta X^2}. \quad (33)$$

A equação diferencial a ser resolvida pelo MDF é a equação do calor de Fourier para três dimensões espaciais e uma temporal e com aumento da energia interna: [40, 52, 53]

$$Q(x, y, z) = \rho \cdot c \cdot \frac{\partial T(x, y, z, t)}{\partial t} - K \nabla^2 T(x, y, z, t). \quad (34)$$

Na Equação 34,  $Q$  representa a fonte de calor que é proveniente do laser, que é função das três dimensões espaciais  $(x, y, z)$ . Como já mencionado, a quantidade de solvente é muito maior do que a quantidade de NCs na solução, portanto, apenas a contribuição do tolueno para difusão de calor é relevante [49]. Logo, foram utilizados a densidade ( $\rho$ ), calor específico ( $c_p$ ) e condutividade térmica ( $K$ ) do tolueno, que valem, respectivamente,  $862 \text{ kg/m}^3$ ,  $1700 \text{ J/(kg} \cdot \text{K)}$  e  $0,134 \text{ W/(m} \cdot \text{K)}$  [51]. A temperatura da amostra ( $T$ ), além das três dimensões espaciais, é função também do tempo ( $t$ ) [52, 53].

A fonte de calor é descrita como:

$$Q(x, y, z) = \alpha \cdot (1 - R - \phi) \cdot I(x, y) \cdot e^{-\alpha \cdot z}, \quad (35)$$

onde  $\alpha$  é o coeficiente de absorção óptica do material, que vale  $2 \times 10^6 \text{ m}^{-1}$ ;  $R$  é a reflectância que nessas condições vale aproximadamente 0,05; e  $I$  é a intensidade do laser [40, 52, 53].

A intensidade do laser simulado segue a seguinte equação: [19, 40, 47, 53]

$$I(x, y) = \frac{2 \cdot P_{laser}}{\pi \cdot w_0^2} \cdot e^{-\left[ \frac{2 \cdot (x-x_0)^2}{w_0^2} + \frac{2 \cdot (y-y_0)^2}{w_0^2} \right]} \quad (36)$$

Para garantir a estabilidade da simulação, o seguinte critério foi atendido:

$$\alpha \frac{\Delta t}{\Delta x^2} < 0,5, \quad (37)$$

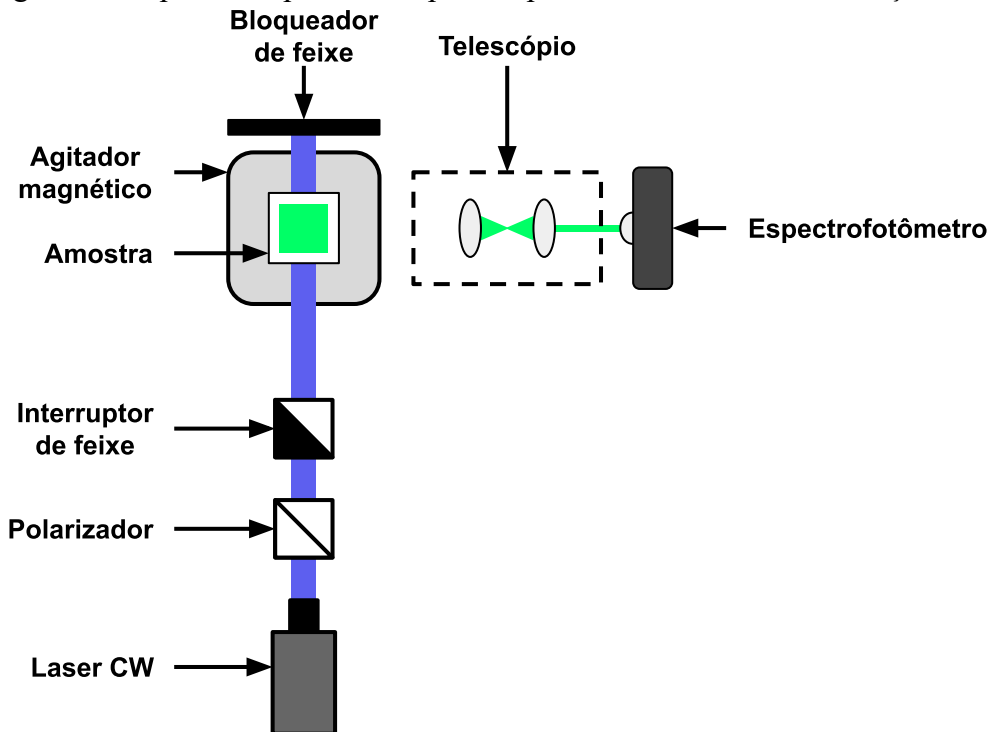
onde  $\alpha = K/(\rho c_p)$  é a difusividade térmica,  $\Delta t$  a discretização temporal e  $\Delta x$  a discretização espacial (o “ $x$ ” é apenas para exemplificar, a discretização serve para as três dimensões) [52, 53].

### 3.10 ENGRANDECIMENTO DA FLUORESCÊNCIA INDUZIDA POR LASER EM SOLUÇÃO

Para este experimento, foram preparadas amostras de NCPs de CsPbBr<sub>3</sub> em solução, todas com aproximadamente mesma concentração de 0,0429  $\mu M$  e volume de 1 mL e armazenadas em cubetas de quartzo. Para cada amostra, primeiramente, foi coletado seu espectro de absorbância. Em seguida, ela foi colocada no aparato experimental montado para capturar sua fluorescência. O experimento foi composto por um laser CW de 450 nm para excitar a amostra, um agitador magnético alinhado com o feixe do laser para homogeneizar a solução e, perpendicular ao feixe do laser e alinhado com a cubeta, uma fibra óptica para capturar e direcionar a fluorescência ao espectrofotômetro. A Figura 23 ilustra a configuração experimental descrita. Após aproximadamente 2000 s de excitação por laser, o espectro de absorção da amostra foi novamente medido. Para cada amostra, a potência do laser foi ajustada para um valor diferente.

Assim como no experimento anterior, um *software* dedicado e desenvolvido pelo LEO&F foi utilizado para controlar o experimento: fazer uma medição a cada 5 s, mostrá-la em tempo real e salvá-la em um arquivo.

Figura 23 - Aparato Experimental para Captar a Fluorescência da Solução



Fonte: Elaborado pelo autor.

Após a realização dos experimentos, os dados foram tratados utilizando um *software* em Python desenvolvido pelo autor. Primeiramente, foi avaliada a cinética do aumento da fluorescência. Para isso, foi utilizado um modelo matemático biexponencial para descrever o aumento percentual do pico da fluorescência ( $\Delta F_{máximo}$ ) ao longo do tempo: [19, 53]

$$\Delta F_{máximo} = 1 - A_1 \cdot e^{-k_1 \cdot t} - A_2 \cdot e^{-k_2 \cdot t}, \quad (38)$$

onde  $A_1$  e  $A_2$  são os pesos de cada componente da biexponencial (parte lenta e parte rápida) e  $k_1$  e  $k_2$  são suas respectivas taxas de aumento. A taxa de variação média ( $\langle k \rangle$ ) de uma função biexponencial pode ser calculada através de: [19, 40]

$$\langle k \rangle = \frac{A_1 k_1 + A_2 k_2}{A_1 + A_2}. \quad (39)$$

Em seguida, usando o MMQ, foram ajustadas duas gaussianas aos espectros de fluorescência. Uma das gaussianas, a de maior amplitude e mais energética, descreve o estado

radiante da fluorescência, enquanto a outra gaussiana, de menor amplitude e menos energética, descreve o estado não-radiante da fluorescência, associada às recombinações assistidas por armadilha.

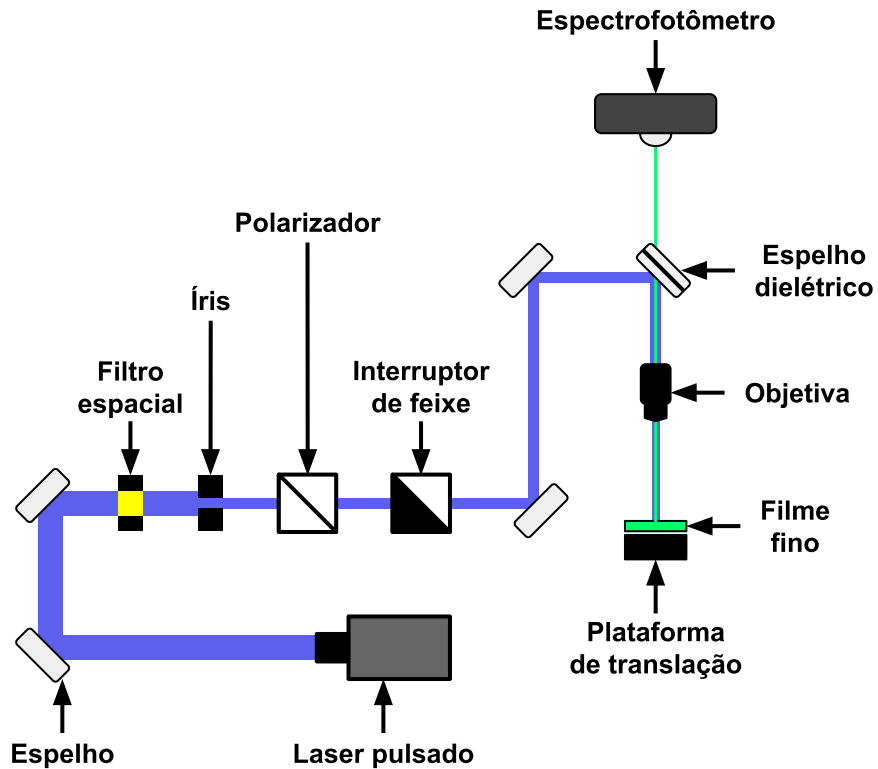
### 3.11 ENGRANDECIMENTO DA FLUORESCÊNCIA INDUZIDA POR LASER PULSADO EM FILME FINO NANOCRISTALINO

Para analisar o engrandecimento da fluorescência induzida por laser em filme fino de NCPs de CsPbBr<sub>3</sub>, foi utilizada a microespectroscopia de fluorescência hiperespectral, a mesma técnica utilizada por De Souza *et al* [19]. A principal diferença do aparato experimental utilizado neste trabalho para o utilizado por De Souza *et al* [19], é que aqui foi usado um laser pulsado de picossegundos (laser de diodo em 400 nm com 50 ps de largura de pulso e 2-80 MHz) em vez de um laser CW. A utilização do laser pulsado é, principalmente, para induzir efeitos térmicos e avaliar sua contribuição para o engrandecimento da fluorescência.

A Figura 24 apresenta um esquema do *setup* empregado para realizar a microespectroscopia de fluorescência hiperespectral. Neste experimento, foram utilizados: um laser pulsado com comprimento de onda de 400 nm para excitar a amostra; um conjunto de espelhos para alinhar e direcionar o feixe do laser; um filtro espacial para modificar o modo do feixe para o modo fundamental; um polarizador para ajustar a potência do laser; um interruptor de feixe para controlar a incidência do laser sobre a amostra; um espelho semitransparente para direcionar o feixe do laser para a amostra e para direcionar o feixe da fluorescência para o espectrofotômetro; uma objetiva de 40 × para focalizar o feixe do laser na amostra; e um espectrofotômetro para capturar a fluorescência do filme fino de NCPs de CsPbBr<sub>3</sub>.

Assim como nos outros experimentos, este foi totalmente gerenciado por um *software* dedicado desenvolvido pelo LEO&F e os dados foram analisados por um algoritmo em Python criado pelo autor.

Figura 24 - Aparato Experimental para Capturar a Fluorescência do Filme Fino Nanocristalino



Fonte: Elaborado pelo autor.

Por se tratar de um laser pulsado, se faz necessário calcular algumas de suas propriedades características para uma melhor análise dos dados experimentais. Dessa forma, a energia do pulso ( $E_{pulso}$ ) é dada por:

$$E_{pulso} = \frac{P_{laser}}{TR}, \quad (40)$$

onde  $P_{laser}$ , assim como nos outros métodos, representa a potência média do laser e  $TR$  é a taxa de repetição do laser em  $Hz$ .

A partir da energia do pulso, é possível calcular o fluxo médio de fótons ( $\langle N \rangle$ ):

$$\langle N \rangle = E_{pulso} \frac{1}{(hc/\lambda_{laser})(\pi w_0^2)}, \quad (41)$$

em que o termo  $hc/\lambda_{laser}$  representa a energia do fóton e o termo  $\pi w_0^2$  é a área do feixe do laser.

Nesta etapa do estudo, foi utilizada uma função potência:

$$F_{integrada} = a\langle N \rangle^b, \quad (42)$$

para avaliar a presença de recombinações não radiativas no material. Trata-se da fluorescência integrada ( $F_{integrada}$ ) em função do fluxo médio de fótons, onde  $a$  e  $b$  são os parâmetros de ajuste. Quanto mais próximo de um comportamento linear, isto é, quando o expoente da função se aproxima de 1, menores são as recombinações não radiativas do material.

Similar à Equação 42, foi empregada uma função potência, porém, em função da taxa de repetição ( $TR$ ) do laser:

$$F_{integrada} = aTR^b. \quad (43)$$

Outra equação utilizada para discutir os resultados nesta etapa é para calcular o número médio de éxcitons excitados por NC ( $\langle N \rangle_{exc}$ ):

$$\langle N \rangle_{exc} = \sigma \cdot \langle N \rangle, \quad (44)$$

onde  $\sigma$  é a seção de choque do material.

Também foi utilizada a Equação de Arrhenius, para determinar, através do MMQ a seção de choque do material: [19]

$$\langle k \rangle = k_0 \cdot (1 - e^{\langle N \rangle \cdot \sigma}). \quad (45)$$

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

A seguir, são apresentados os resultados e discussões sobre os estudos realizados para investigar o fenômeno de engrandecimento da fluorescência de NCPs de  $\text{CsPbBr}_3$  mediado por luz e calor. Para isso, a seção foi dividida em duas partes. A primeira parte aborda a determinação da eficiência fototérmica e a cinética de fotoativação da fluorescência induzida por laser CW. Já a segunda, são tratados os processos físico-químicos que descrevem o engrandecimento da fluorescência em filmes finos de NCPs de  $\text{CsPbBr}_3$  usando laser pulsado.

### 4.1 DETERMINAÇÃO DA EFICIÊNCIA FOTOTÉRMICA E CINÉTICA DE FOTO-ATIVAÇÃO EM NANOCRISTAIS DE PEROVSKITA $\text{CsPbBr}_3$ EM SOLUÇÃO

Para embasar as análises subsequentes, foram realizadas algumas caracterizações essenciais para o estudo de PQs. Primeiramente, como detalhado no procedimento de síntese, os NCPs de  $\text{CsPbBr}_3$  estudados neste trabalho têm o tolueno como solvente, e a oleilamina e o ácido oleico como ligantes. Nesse mesmo contexto, a Figura 25 exibe as caracterizações optoeletrônicas e estruturais do material estudado.

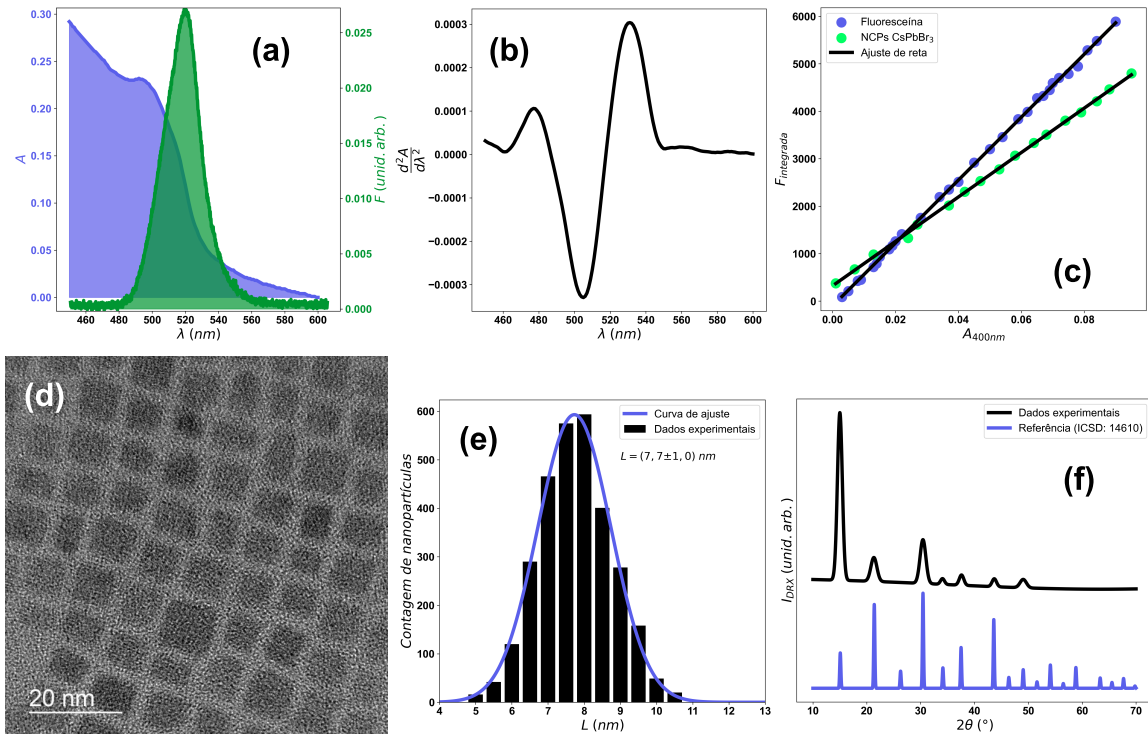
A Figura 25 (a) mostra o espectro de absorção e o espectro de fluorescência. Em relação à absorção, os NCPs absorvem em comprimentos de onda menores do que aproximadamente  $525 \text{ nm}$  sendo o pico em torno de  $500 \text{ nm}$ . No que diz respeito ao espectro de fluorescência, ele possui uma largura de banda estreita de aproximadamente  $40 \text{ meV}$  e um pico de emissão em torno de  $515 \text{ nm}$ .

A partir da derivada de segunda ordem do espectro de absorção, representado na Figura 25 (b), é possível determinar a energia de *bandgap*. O mínimo global da função acontece em torno de  $505 \text{ nm}$ . Substituindo esse valor na Equação 20, a energia de *bandgap* calculada é de  $2,46 \text{ eV}$ . Resolvendo a Equação 22 para esse valor de *bandgap* e considerando a solução de menor valor, o tamanho dos NCs é estimado em  $8,3 \text{ nm}$ .

Os resultados parciais do método da comparação para estimar o rendimento quântico de fluorescência dos NCPs  $\text{CsPbBr}_3$  estão apresentados na Figura 25 (c). O ajuste de reta aos dados experimentais revelou que seus coeficientes angulares valem  $46799,2$  e  $66285,9$  para os NCPs  $\text{CsPbBr}_3$  e para a fluoresceína, respectivamente. Então, ao resolver a Equação 23 para estes parâmetros experimentais e os demais parâmetros obtidos da literatura, o rendimento quântico dos NCPs  $\text{CsPbBr}_3$  é calculado em  $81,6 \%$ . Portanto,  $81,6 \%$  dos

fótons absorvidos pelos NCPs CsPbBr<sub>3</sub> são convertidos em luz. Os outros 18,4 % de fótons estão atribuídos a fenômenos como geração de calor e espalhamento de luz.

Figura 25 - Caracterizações Optoeletrônicas e Estruturais



Fonte: Elaborado pelo autor.

Legenda: (a) Em azul, está o espectro de absorção, e em verde, o espectro de fluorescência dos NCPs CsPbBr<sub>3</sub>.

(b) Derivada de segunda ordem do espectro de absorção do gráfico (a).

(c) Fluorescência integrada em função da absorbância do material em 400 nm. Os círculos azuis indicam os dados experimentais da fluoresceína em água; os verdes, os dados experimentais dos NCPs CsPbBr<sub>3</sub> em tolueno. As linhas pretas representam as retas que melhor se ajustam aos dados experimentais de cada material.

(d) Imagem da MET.

(e) Histograma de distribuição de tamanho dos NCPs obtido por MET.

(f) Padrão de DRX.

Segundo a análise da MET, cujos resultados estão apresentados na Figura 25 (d) e (e), o tamanho dos NCPs é  $L = (7,7 \pm 1,0) \text{ nm}$ . O tamanho dos NCPs estimado através do *bandgap* está dentro do desvio padrão da distribuição normal proveniente da MET, indicando que os resultados são condizentes. Também, a imagem da Figura 25 (d) revela a morfologia cúbica desses NCPs.

A Figura 25 (f) exhibe a DRX dos NCPs sintetizados para este trabalho, bem como o padrão de referência catalogado no Inorganic Crystal Structure Database (ICSD), sob o número de 14610 [54]. Os picos de difração acontecem em aproximadamente 15 °, 22 °, 30 °, 33 °, 37 °, 44 ° e 49 ° e seguem a referência da base de dados. Também, ao comparar esse

resultado com o reportado por Protesescu *et al.* [16] (Figura 13 (d)), eles são correspondentes. Os resultados da DRX revelam que os NCPs sintetizados possuem um sistema de cristalização cúbico. Além disso, utilizando a equação de Scherrer (Equação 21), o tamanho dos NCs foi calculado em  $(7,6 \pm 1,3) \text{ nm}$ .

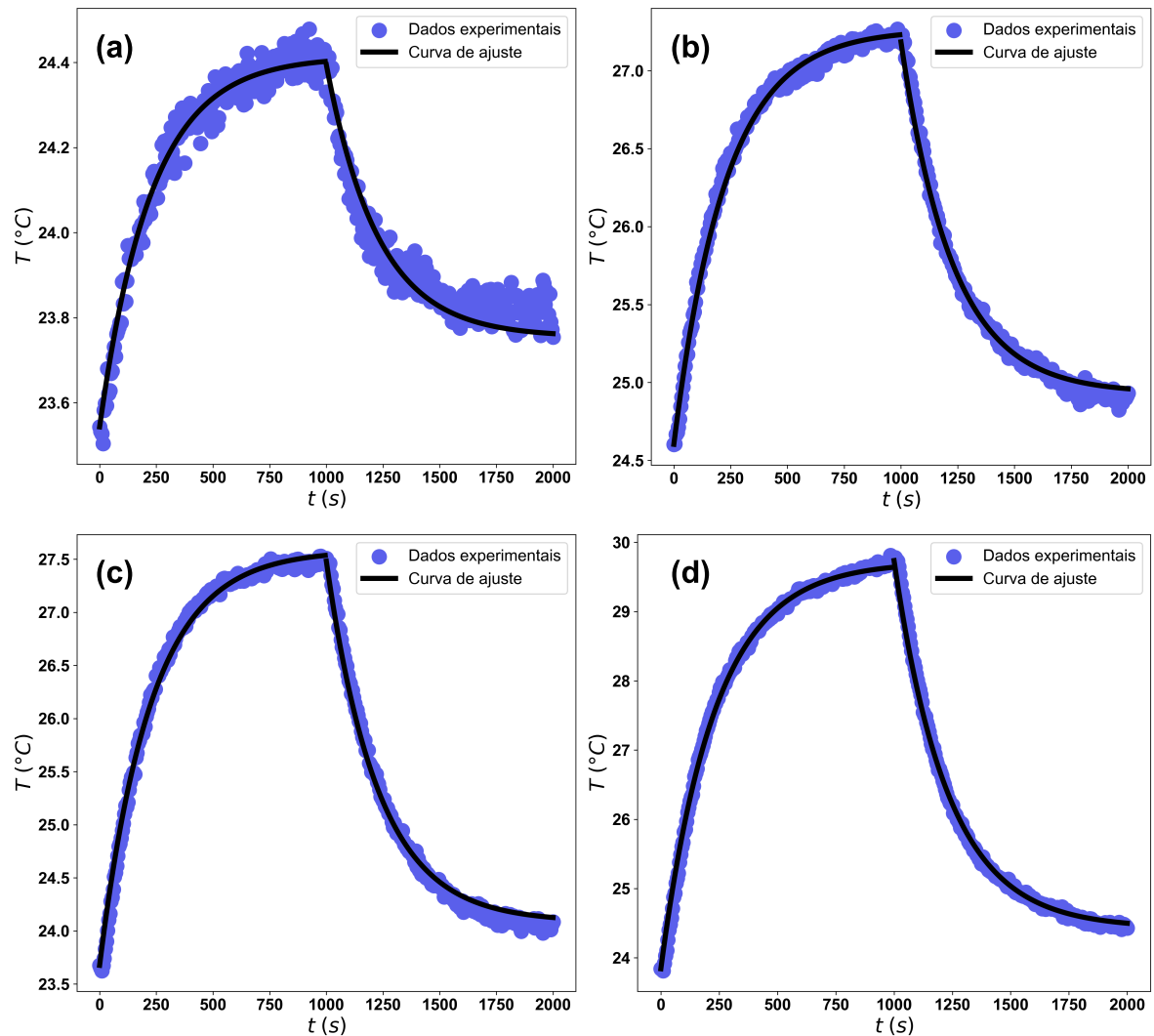
Todas as caracterizações listadas nesta seção estão de acordo com os resultados já bem estabelecidos e reportados frequentemente na literatura, como nos estudos de De Souza *et al.* [19] e de Protesescu *et al.* [16].

Como já mencionado, o estudo de De Souza *et al.* [19] levantou a hipótese de que o engrandecimento da fluorescência induzida por laser em NCPs de  $\text{CsPbBr}_3$  não é causado apenas por fenômenos fotônicos, mas também por fenômenos térmicos. Ao retornar ao estado fundamental e se recombinar com um buraco, o elétron libera energia na forma de luz ou de calor. Existe uma relação inversa entre a intensidade da luz emitida e a quantidade de calor gerado: quanto maior a emissão luminosa, menor o calor produzido e vice-versa. Tendo em vista a possível contribuição do calor no aumento da fluorescência e a transformação de luz em calor, foi realizada a caracterização fototérmica dos NCPs  $\text{CsPbBr}_3$ , onde sua eficiência de conversão fototérmica, isto é, a porcentagem de fótons absorvidos que são convertidos em calor, foi determinada experimentalmente.

As Figuras 26 e 27 mostram os gráficos da temperatura de soluções de NCPs  $\text{CsPbBr}_3$  em função do tempo, durante e após a excitação por laser, conforme o gráfico teórico ilustrado na Figura 22. Enquanto os gráficos da Figura 26 dizem respeito aos testes onde a concentração de NCs na solução foi alterada e a potência do laser foi mantida constante em  $200 \text{ mW}$ , os gráficos da Figura 27 são dos experimentos feitos com a mesma concentração de  $0,03 \mu\text{M}$  e variando a potência do laser. Cada figura contém apenas 4 gráficos, pois é o suficiente para analisar e tirar conclusões sobre o fenômeno estudado. Nesta etapa da análise, a taxa de dissipação de calor para o meio externo foi ajustada para cada um dos 21 testes realizados. A média desse valor bem como sua incerteza foi de  $\bar{B} = (4,50 \pm 0,04) \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ .

Na Figura 26, percebe-se que a variação de temperatura é diretamente proporcional à concentração de NCPs na solução. Isso acontece pois uma maior quantidade de NCPs leva a um aumento da quantidade de fótons absorvidos pela amostra e, conseqüentemente, aumenta a geração de calor. Porém, essa proporcionalidade não é linear.

Figura 26 - Temperatura em Função do Tempo Variando a Concentração de Nanocristais

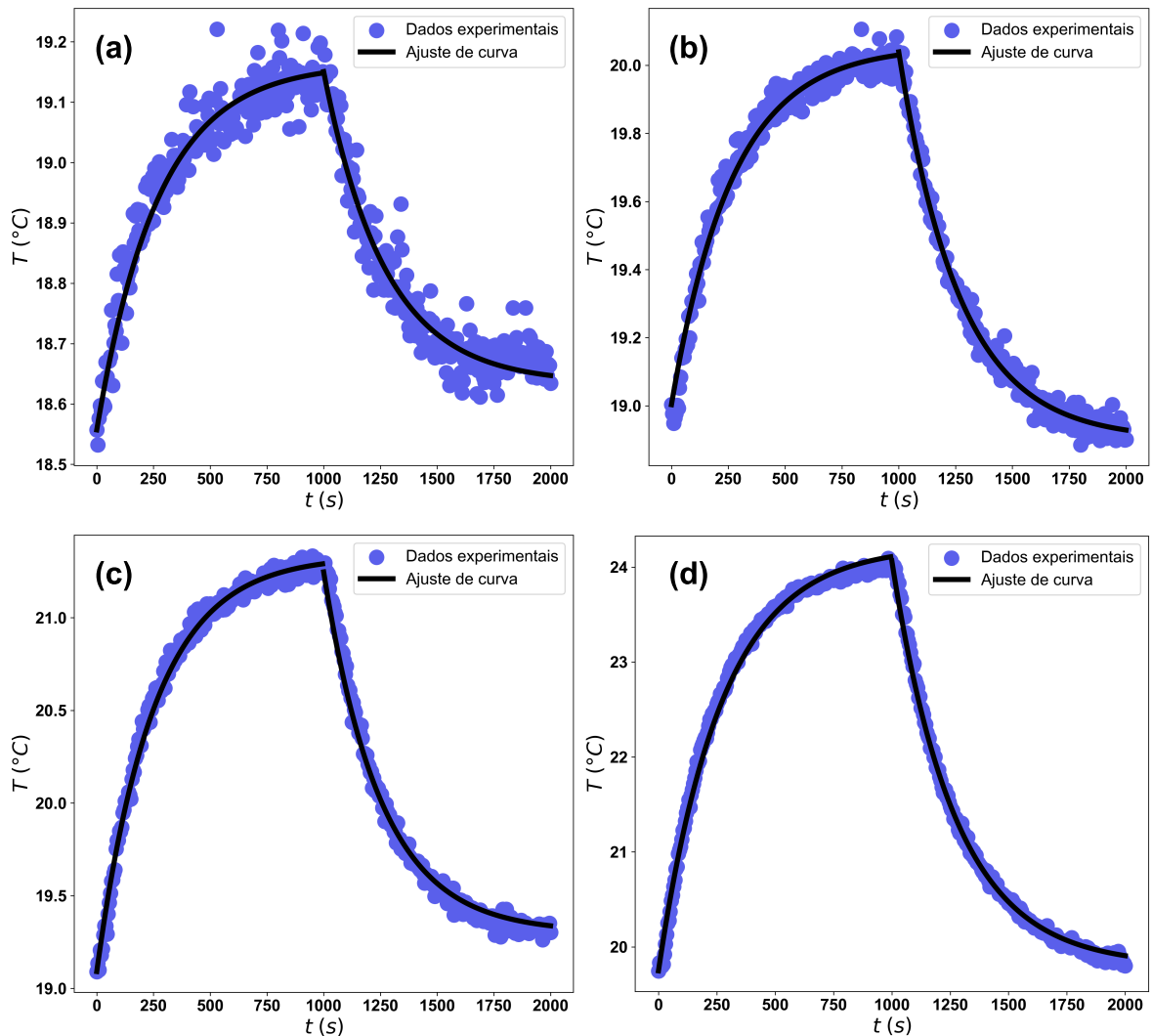


Fonte: Elaborado pelo autor.

Legenda: Quatro gráficos mostrando a temperatura de soluções de NCPs CsPbBr<sub>3</sub> em função do tempo. Cada gráfico trata-se de uma concentração diferente de NCs na solução. Os círculos azuis indicam os dados experimentais e as linhas pretas são as curvas de ajuste. As concentrações são: (a) 0,013  $\mu\text{M}$ , (b) 0,046  $\mu\text{M}$ , (c) 0,080  $\mu\text{M}$  e (d) 0,211  $\mu\text{M}$ .

Em relação à Figura 27, ela indica que a variação de temperatura é diretamente proporcional à potência do laser. A explicação para esse fenômeno é que ao aumentar a potência de um laser, o número de fótons emitidos pelo dispositivo aumenta também, logo há mais fótons disponíveis para serem absorvidos pela amostra, elevando sua temperatura. Segundo estes resultados experimentais, a proporcionalidade entre a variação da temperatura e a potência do laser é linear, que é elucidada na Figura 28 (b). Esta linearidade já era esperada, de acordo com o modelo teórico descrito pela Equação 30.

Figura 27 - Temperatura em Função do Tempo Variando a Potência do Laser

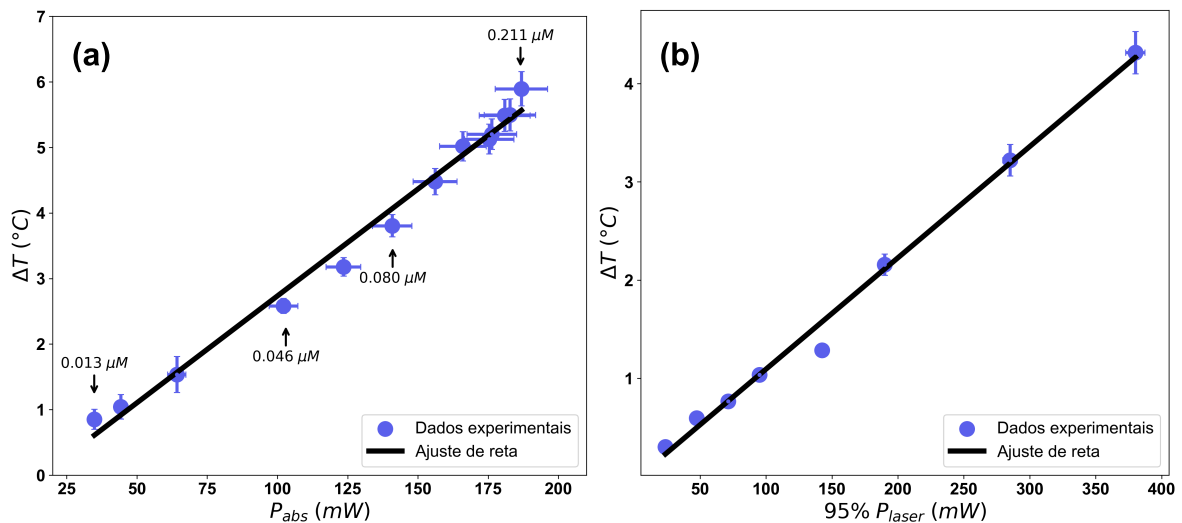


Fonte: Elaborado pelo autor.

Legenda: Quatro gráficos mostrando a temperatura de soluções de NCPs CsPbBr<sub>3</sub> em função do tempo. Cada gráfico trata-se de uma potência do laser de excitação diferente. Os círculos azuis indicam os dados experimentais e as linhas pretas são as curvas de ajuste. As concentrações são: (a) 50 mW, (b) 100 mW, (c) 200 mW e (d) 400 mW.

A Figura 28 exibe dois gráficos referentes ao aumento da temperatura das amostras experimentadas. Em 28 (a), estão os dados experimentais dos testes variando a concentração. Como já comentado, a variação da temperatura não varia linearmente com a concentração, por isso, a variação da temperatura foi plotada em função da potência absorvida, que resulta numa função linear (Equação 30). Assim a análise dos dados e a extração de informações relevantes torna-se mais fácil. No gráfico apresentado em 28 (b), estão dispostos os dados experimentais dos testes variando a potência do laser.

Figura 28 - Aumento da Temperatura em Função da Potência



Fonte: Elaborado pelo autor.

Legenda: Os círculos azuis indicam os dados experimentais e a linha preta representa a reta de ajuste.

(a) Gráfico referente aos testes variando a concentração de NCPs na solução. O aumento da temperatura está em função da potência absorvida pela amostra.

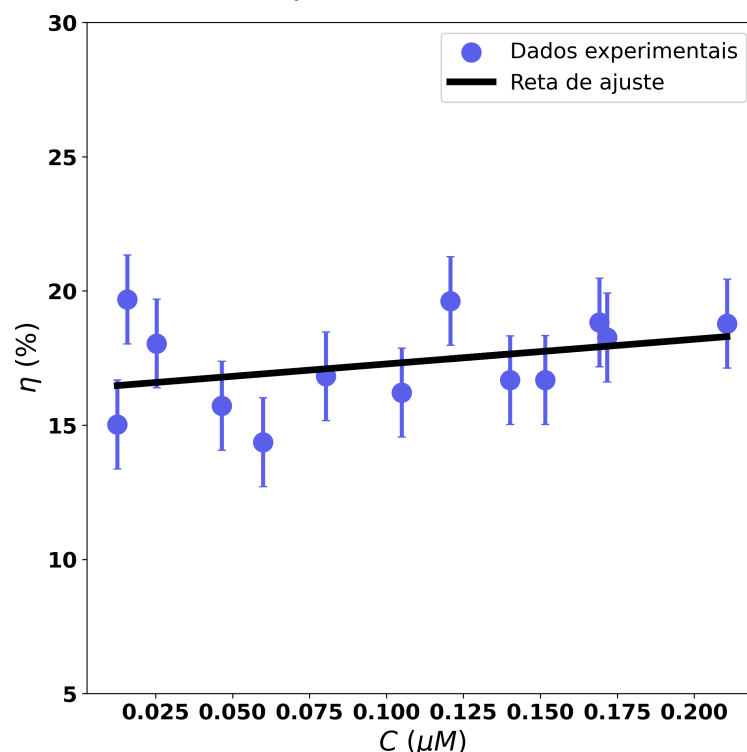
(b) Gráfico referente aos testes variando a potência do laser de excitação. O aumento da temperatura está em função da potência do laser.

Primeiramente, é notável que os dados experimentais se encaixam bem ao modelo teórico, indicando que os experimentos foram bem conduzidos. O coeficiente angular da reta da Figura 28 (a) é de  $0,03 \text{ } ^\circ\text{C}/\text{mW}$ , isso indica que, sob quaisquer circunstâncias onde uma solução de 1 mL de NCPs CsPbBr<sub>3</sub> em tolueno absorve 33 mW de potência, a temperatura da solução aumenta em aproximadamente 1 °C. Essa taxa independe da concentração, do comprimento de onda e da potência do laser de excitação. A partir do gráfico da Figura 28 (a), a eficiência de conversão fototérmica foi de  $19,4 \pm 0,6 \%$ ; já para o gráfico da Figura 28 (b), o valor foi de  $17 \pm 0,6 \%$ . Calculando a média aritmética e fazendo a propagação de erro,  $\bar{\eta} = 18,2 \pm 0,4 \%$ . Em outras palavras, os resultados indicam que menos de 20 % dos fótons absorvidos pelos NCPs CsPbBr<sub>3</sub> são convertidos em calor. Considerando os valores médios encontrados para a eficiência quântica de fluorescência ( $\phi = 81,6 \%$ ) e a eficiência de conversão fototérmica dos NCPs CsPbBr<sub>3</sub> ( $\eta = 18,2 \%$ ), pode-se dizer que 100 % dos fótons absorvidos pelo material são convertidos em luz ou calor, não há a presença de efeitos espúrios.

A Figura 29 mostra a eficiência de conversão em função da concentração de NCPs de CsPbBr<sub>3</sub>. Os valores da eficiência de conversão fototérmica foram obtidos ao ajustar uma curva para o aumento da temperatura em função do tempo, sendo  $B = (4,50 \pm 0,04) \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  e  $\eta$  o parâmetro de ajuste. O intuito desse gráfico é analisar

se a eficiência de conversão fototérmica dos NCPs modifica-se com a concentração, pois concentrações mais elevadas podem levar a um espalhamento de luz maior e, conseqüentemente, uma alteração na conversão fototérmica. Para realizar esta análise, uma reta foi ajustada aos dados experimentais e seu coeficiente de correlação de Pearson ponderado ( $r$ ) e p-valor ( $p$ ) foram avaliados. Apesar da reta ajustada indicar uma proporcionalidade direta entre eficiência de conversão fototérmica e a concentração de NCPs, o ajuste apresentou uma baixa correlação de Pearson ( $r = 0,42$ ), indicando fraca correlação entre as duas grandezas. Além disso, foi encontrado um p-valor de 0,24, número muito abaixo do valor de referência de 0,05, indicando que o ajuste realizado não tem significância estatística, logo a hipótese de que a eficiência de conversão fototérmica cresce linearmente com a concentração é negada. Ainda na análise da eficiência de conversão fototérmica em função da concentração, foi encontrado um valor de  $\eta = (17,29 \pm 2,34) \%$ , resultado condizente com as análises anteriores.

Figura 29 - Eficiência de Conversão Fototérmica em Função da Concentração



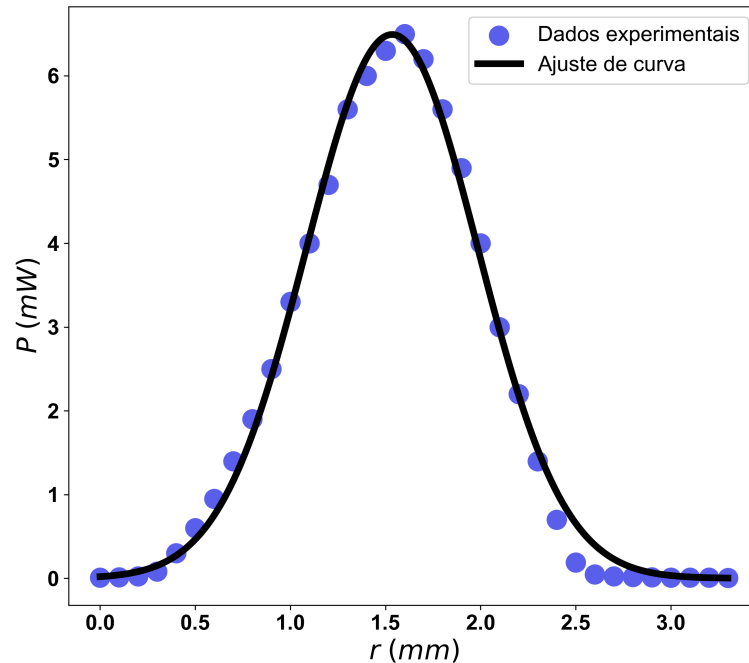
Fonte: Elaborado pelo autor.

Legenda: Eficiência de conversão fototérmica em função da concentração de NCPs  $\text{CsPbBr}_3$ . Os círculos azuis representam os dados experimentais com suas respectivas incertezas. A linha preta indica a reta de ajuste.

A fim de aprofundar a análise da conversão fototérmica de NCPs  $\text{CsPbBr}_3$  dispersos em tolueno, foram realizadas simulações computacionais baseadas no modelo de Fourier para difusão de calor induzido pelo laser CW usando o método das diferenças finitas em três dimensões.

Para esta simulação computacional, o perfil do feixe do laser de excitação é uma característica importante, pois ele determina a intensidade de luz incidente na amostra. Neste contexto, a Figura 30 mostra os dados experimentais obtidos através do *knife-edge*, bem como a curva de ajuste (Equação 26) a estes dados. Segundo o ajuste de curva realizado através do MMQ, o feixe do laser CW de  $450\text{ nm}$  possui um raio de cintura de aproximadamente  $0,90\text{ mm}$ .

Figura 30 - Perfil do Feixe do Laser CW



Fonte: Elaborado pelo autor.

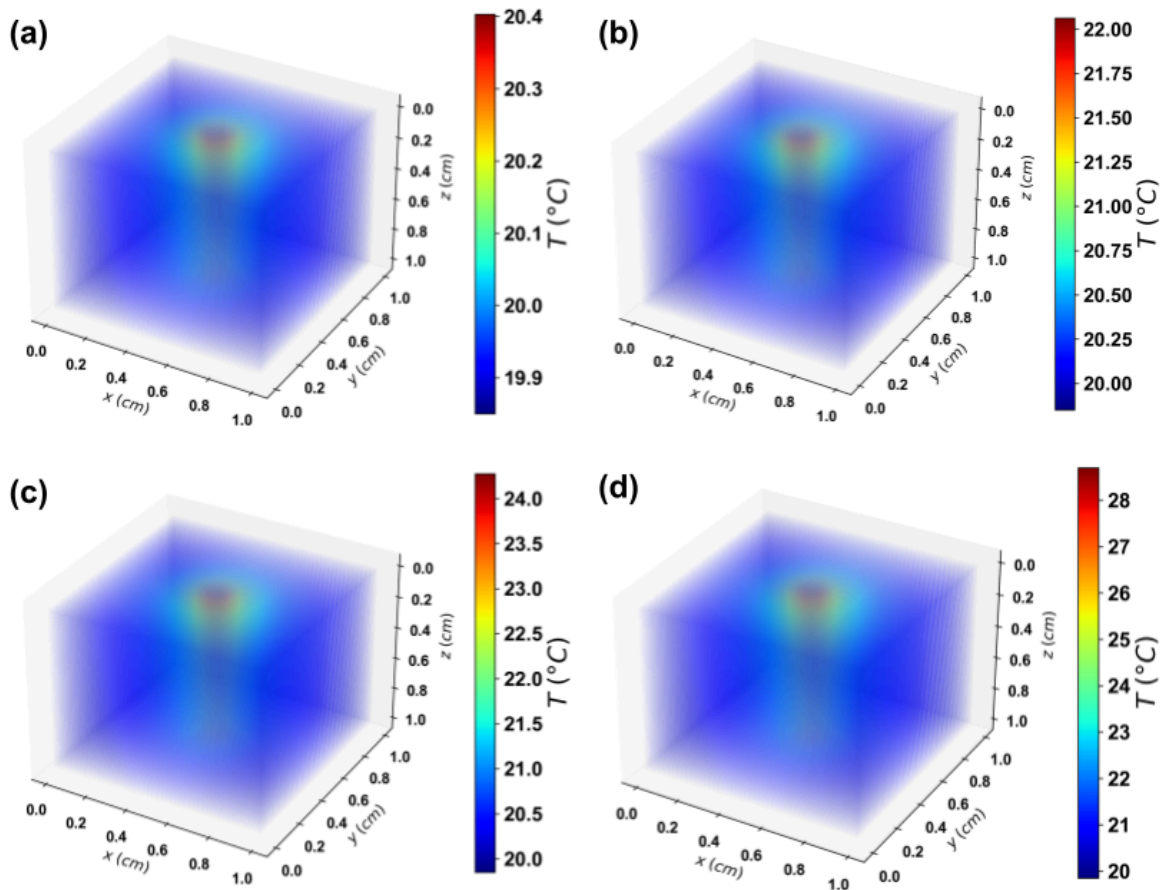
Legenda: Os círculos azuis indicam os dados experimentais e a linha preta representa a curva de ajuste gaussiana (Equação 26).

Na simulação, foram consideradas as mesmas condições de alguns experimentos realizados, a fim de comparar seus resultados. Dessa forma, foi simulada uma amostra cúbica de  $1\text{ cm}$  de aresta de NCPs  $\text{CsPbBr}_3$  dispersos em tolueno com uma concentração de  $0,03\ \mu\text{M}$ . As potências do laser de excitação de  $450\text{ nm}$  utilizadas foram:  $25\text{ mW}$ ,  $100\text{ mW}$ ,  $200\text{ mW}$  e  $400\text{ mW}$  e com um raio de cintura do feixe de  $0,90\text{ mm}$ . É importante salientar que durante a simulação foi considerado um *grid* 3D homogêneo para o coeficiente de absorção, o qual foi obtido através de medidas de absorção óptica. A condutividade térmica

da solução foi descrita pela condutividade térmica do tolueno, uma vez que há muito mais moléculas de tolueno que NCPs na solução.

A Figura 31 apresenta o resultado das quatro simulações realizadas, uma para cada potência do laser de excitação. Em todos os casos, o resultado apresentado é na saturação do aumento da temperatura, ou seja, quando o sistema atinge o equilíbrio térmico e não há mais variação na temperatura. Como pode ser observado, o feixe do laser está centralizado com o plano  $x - y$ , paralelo ao eixo  $z$  e se propaga no mesmo sentido que  $z$  cresce (de cima para baixo).

Figura 31 - Simulação Computacional do Aumento da Temperatura Devido à Excitação por Laser



Fonte: Elaborado pelo autor.

Legenda: Quatro simulações computacionais. Cada gráfico representa a simulação em uma potência do laser de excitação diferente: (a)  $P_{laser} = 50 \text{ mW}$ , (b)  $P_{laser} = 100 \text{ mW}$ , (c)  $P_{laser} = 200 \text{ mW}$  e (d)

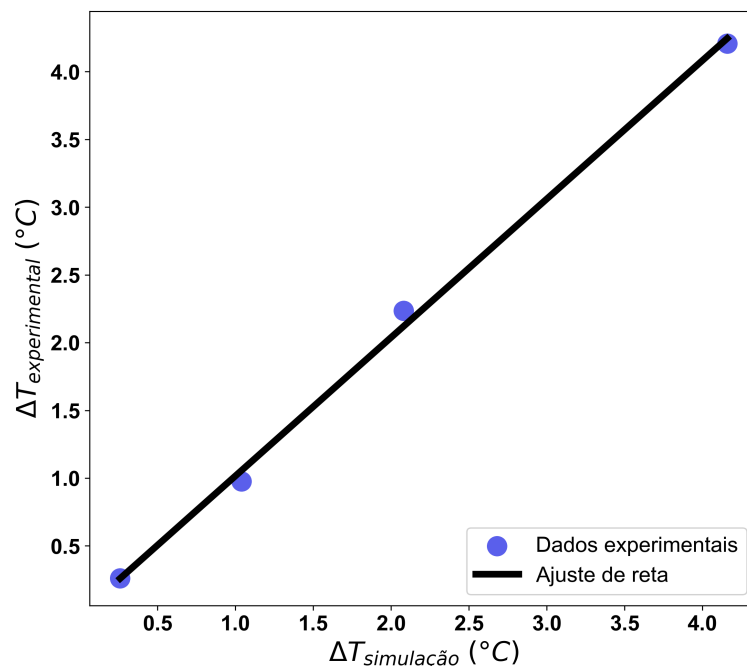
$P_{laser} = 400 \text{ mW}$ .

Ao analisar a Figura 31, é perceptível que o aumento da temperatura ficou restrito por onde o feixe do laser passa. As bordas das amostras simuladas não sofreram alteração na temperatura, permanecendo à temperatura ambiente. Daí a importância do agitador magnético

empregado durante a etapa experimental deste estudo. É notável também a diminuição da difusão de temperatura conforme o feixe do laser penetra na amostra. Isso se deve à absorção dos fótons por parte dos NCPs, restando poucos fótons para excitar a amostra em profundidades maiores. Em relação às temperaturas alcançadas, a temperatura máxima atingida pela potência de 50 *mW* foi de 20,4 °C. De forma análoga, 100 *mW* atingiu uma temperatura máxima de 22 °C; 200 *mW*, 24 °C; e 400 *mW*, 28 °C.

A fim de comparar esses resultados simulados com os experimentais, realizou-se a média da temperatura no estágio final da simulação (quando a temperatura saturou) e subtraiu-se dela a temperatura ambiente (que é a temperatura inicial da amostra). O resultado dessa comparação entre o aumento de temperatura experimental e simulado está apresentado na Figura 32.

Figura 32 - Comparação entre os Resultados Experimentais e Simulados do Aumento da Temperatura



Fonte: Elaborado pelo autor.

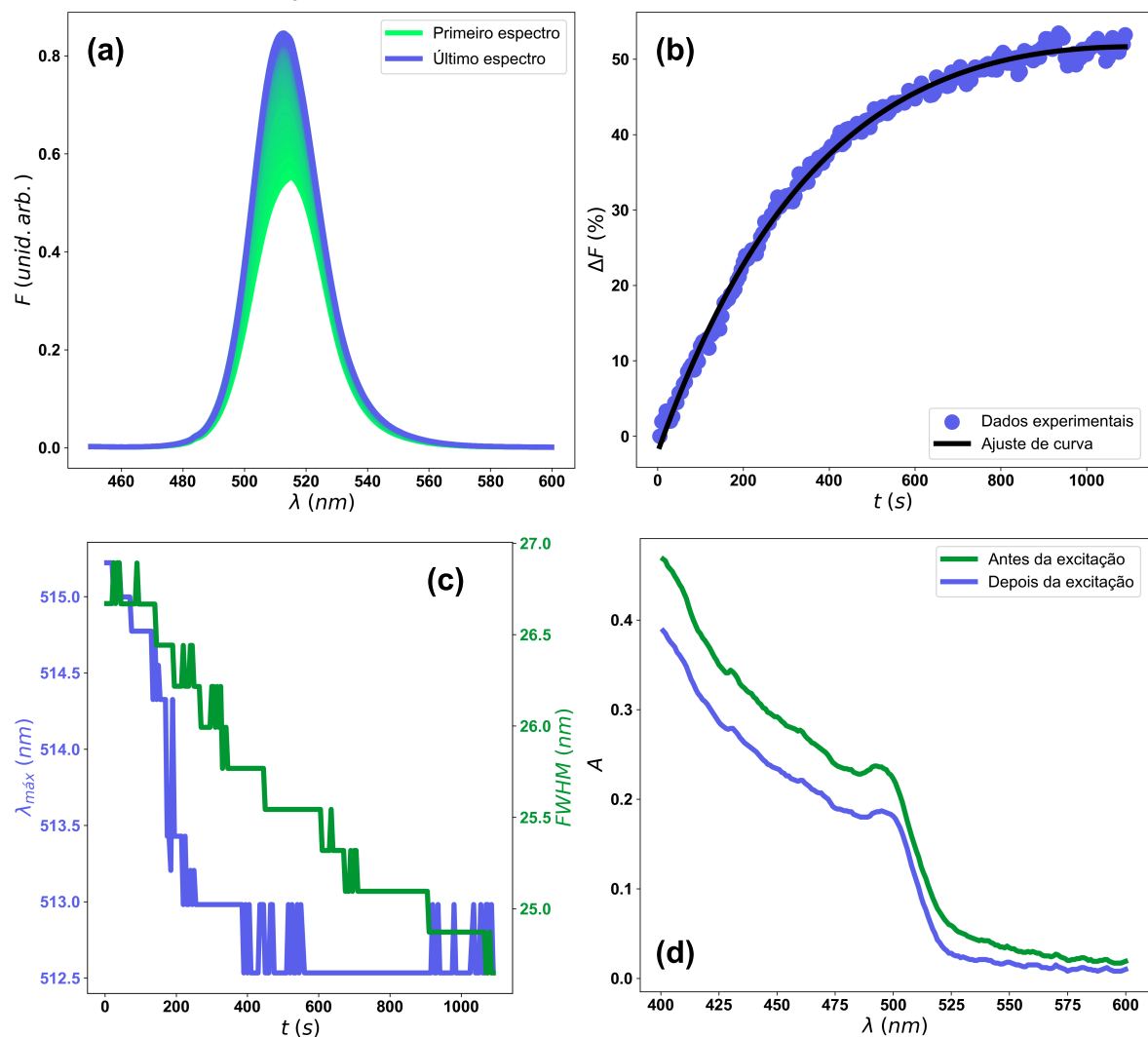
Legenda: Os círculos azuis indicam os dados experimentais e a linha preta representa a reta de ajuste.

Como pode ser observado, os resultados da simulação estão bem próximos dos resultados experimentais. Os pontos descrevem uma reta com coeficiente angular igual a 1 e um coeficiente linear igual a 0, indicando que o domínio da função é igual à sua imagem.

Com base em tudo o que foi apresentado, pode-se concluir que o algoritmo para simular o fenômeno fototérmico de NCPs CsPbBr<sub>3</sub> em tolueno está calibrado e apto a replicar

resultados experimentais. Assim, as condições de simulação podem ser extrapoladas para cenários difíceis de serem realizados experimentalmente, como a avaliação dos efeitos fototérmicos em filmes finos de NCPs CsPbBr<sub>3</sub>. Outro ponto importante que é descrito pelas simulações é que efeitos espúrios como espalhamento e degradação de fato não estão presentes durante os experimentos realizados. Isso porque, estes efeitos não foram considerados na simulação e os resultados obtidos são aproximadamente iguais aos experimentais.

Figura 33 - Evolução Temporal da Fluorescência em Solução de Nanocristais de Perovskita de CsPbBr<sub>3</sub>



Fonte: Elaborado pelo autor.

Legenda: (a) Espectros de fluorescência sobrepostos. A cor verde indica o primeiro espectro e a cor azul o último espectro coletado.

(b) Variação percentual do pico da fluorescência em função do tempo. Os círculos azuis representam os dados experimentais e a linha preta a curva de ajuste.

(c) Em azul, o comprimento de onda onde a fluorescência atinge seu pico e em verde, o FWHM do espectro de fluorescência, ao longo do tempo.

(d) Espectros de absorção antes (em verde) e depois (em azul) da excitação por laser.

Uma vez que a transformação de luz em calor por parte dos NCPs CsPbBr<sub>3</sub> em solução foi devidamente estudada, o objetivo agora é detalhar o engrandecimento da fluorescência induzida por laser. Neste contexto, a fluorescência de uma amostra de NCPs CsPbBr<sub>3</sub> em solução foi analisada ao longo de 1000 s. A Figura 33 mostra os resultados deste experimento, onde a amostra foi excitada por laser com potência igual a 300 *mW*.

Na Figura 33 (a) estão os espectros de fluorescência coletados durante o experimento, em (b) é mostrado a variação percentual do pico da fluorescência, em (c) estão o comprimento de onda onde a fluorescência atinge o seu pico ( $\lambda_{m\acute{a}x}$ ) e o FWHM da fluorescência ao longo do tempo, e em (d) estão os espectros de absorção antes e depois da excitação por laser.

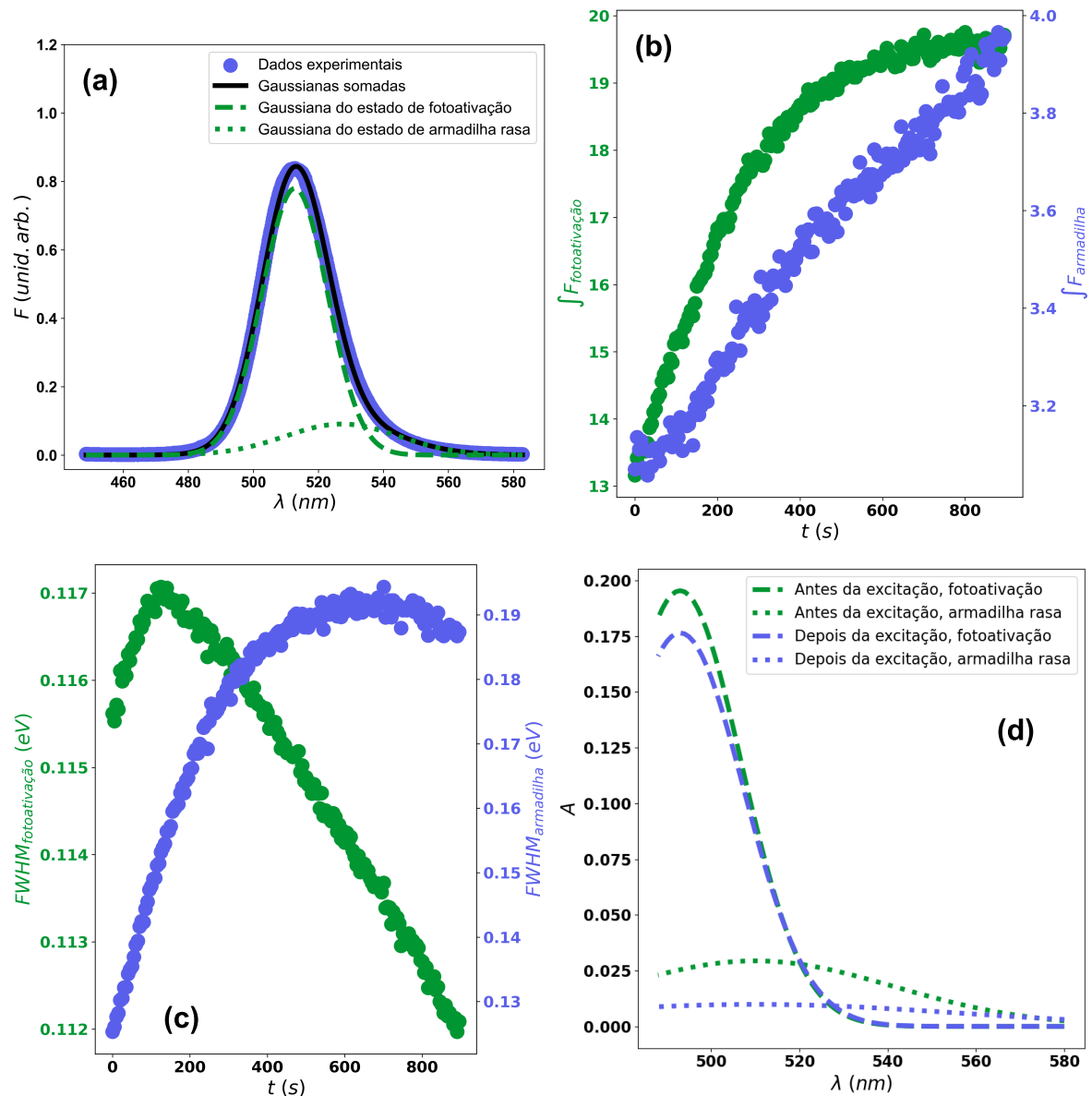
Como pode ser observado, o pico da intensidade da fluorescência aumentou em cerca de 50 %, onde ocorreu sua saturação. Concomitantemente ao aumento da fluorescência, é notado uma redução do FWHM e um pequeno deslocamento do espectro para o azul. Em relação à absorbância, é notada uma redução considerável na sua intensidade.

Com o intuito de conectar o aumento da fluorescência com a ativação fototérmica, foi hipotetizado que eles são formados, principalmente, por dois processos. Nessa hipótese, os espectros têm a contribuição de um estado de fotoativação e de um estado de armadilha rasa. O estado de fotoativação seria análogo à recombinação bimolecular. Ele representaria o estado com maior contribuição nos espectros, além de estar desviado para o azul, ou seja, em uma região mais energética do espectro visível. Já o estado de armadilha rasa, seria análogo à recombinação monomolecular. Devido à presença de armadilhas, sua contribuição para os espectros seria numa região desviada para o vermelho, já que uma parte da energia é transformada em fônon, que se traduz em calor. E, por ser um nanomaterial com uma alta eficiência quântica de fluorescência, é esperado que a contribuição do estado de armadilha seja pequena.

Em um primeiro momento, essa hipótese foi empregada ao ajustar duas curvas gaussianas somadas aos mesmos espectros de fluorescência apresentados na Figura 33 (a). Cada gaussiana diz respeito à contribuição de um estado para a fluorescência.

Os resultados dessa abordagem estão exibidos na Figura 34, onde foram utilizados os espectros até o instante  $t = 895$  s. Em (a), é mostrado um dos espectros de fluorescência com as contribuições dos estados de fotoativação e armadilha rasa. Em (b), é exibida a fluorescência integrada dos estados de fotoativação e armadilha rasa. Em (c), é apresentado o FWHM dos dois estados. Por fim, em (d), é exibido o ajuste das duas gaussianas somadas ao espectro de absorbância antes da excitação, na região da primeira transição eletrônica.

Figura 34 - Dinâmica dos Estados Radiante e Não Radiante Durante o Engrandecimento da Fluorescência



Fonte: Elaborado pelo autor.

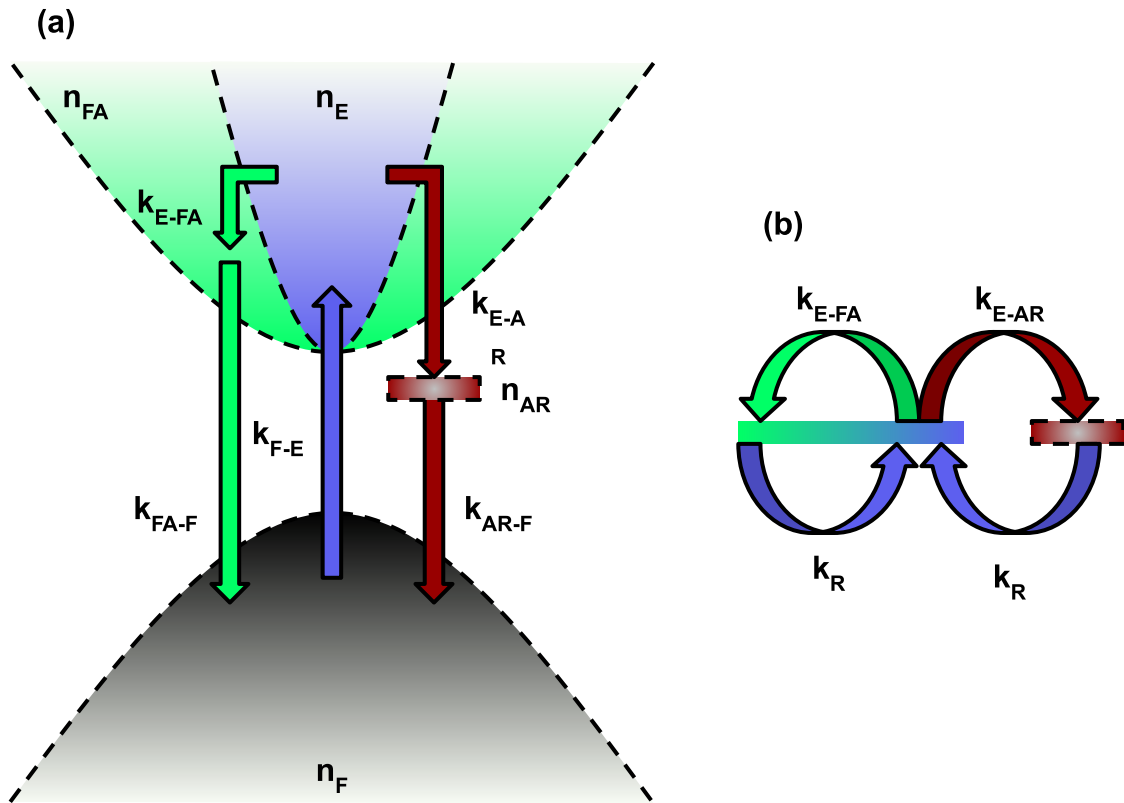
Legenda: (a) Os pontos azuis representam os dados experimentais, a linha tracejada verde indica a gaussiana do estado de fotoativação, a linha pontilhada verde mostra a gaussiana do estado de armadilha rasa e a linha preta é a soma das duas gaussianas. (b) Fluorescência integrada em função do tempo para a gaussiana do estado de fotoativação (verde) e para o estado de armadilha rasa (azul). (c) FWHM em função do tempo para a gaussiana do estado de fotoativação (verde) e para o estado de armadilha rasa (azul). (d) As linhas verdes mostram as gaussianas antes da excitação, já as linhas azuis representam as gaussianas depois da excitação; as linhas tracejadas indicam o estado de fotoativação, enquanto as linhas pontilhadas são do estado de armadilha rasa.

Os resultados mostrados na Figura 34 corroboram a ideia de modelar a fluorescência dos NCPs de  $\text{CsPbBr}_3$  através de uma contribuição do estado de fotoativação e do estado de armadilha rasa. Primeiramente, é possível notar que a curva ajustada (formada por duas gaussianas) se adequa bem aos espectros de fluorescência medidos. Em relação à fluorescência integrada, a Figura 34 (b) mostra que a contribuição do estado de fotoativação

aumenta cerca de 54 % durante o tempo de excitação, enquanto que a contribuição do estado de armadilha rasa aumentou aproximadamente 30 %. Em relação ao FWHM, há uma diminuição na largura da gaussiana do estado de fotoativação e um aumento na largura da gaussiana do estado de armadilha, indicando um estreitamento no espectro de fluorescência ao longo do tempo de excitação, que já foi verificado na Figura 33 (c). Nos espectros de absorvância (Figura 33 (d)), a diferença de energia entre as duas gaussianas é:  $2,515 - 2,431 = 0,084 \text{ eV}$  e a diminuição da contribuição do estado de armadilha rasa, após a excitação por laser, é notável. Analisando todos estes resultados em conjunto, eles indicam que, com o passar do tempo, a excitação por laser aumenta percentualmente a contribuição do estado de fotoativação no espectro de fluorescência dos NCPs CsPbBr<sub>3</sub>. Com isso, a contribuição do estado de armadilha rasa se torna cada vez menos relevante, sugerindo uma diminuição dos estados de armadilha nos NCs.

Além disso, para enriquecer a discussão sobre a hipótese proposta, foi criado um modelo matemático para descrever como se dá a variação de população de elétrons excitados nos estados de fotoativação e armadilha rasa. Neste modelo, que está exemplificado de forma esquemática na Figura 35 (a), os elétrons do estado fundamental absorvem fótons e vão para o estado excitado. A partir do estado excitado, os elétrons começam a popular os estados de fotoativação e de armadilha. Em seguida, eles retornam ao estado fundamental. Como a ordem de grandeza das taxas de migração dos elétrons do estado fundamental para o estado excitado, do estado de fotoativação para o estado fundamental e do estado de armadilha rasa para o estado fundamental são muito menores que a migração dos elétrons do estado excitado para o estado de fotoativação e do estado excitado para o estado de armadilha rasa, as taxas mais rápidas podem ser desconsideradas e modelo pode ser simplificado como mostra a Figura 35 (b). Nessa simplificação, os elétrons partem dos estados de fotoativação e armadilha rasa e voltam a popular o estado excitado numa taxa chamada de taxa de repopulação.

Figura 35 - Diagrama Esquemático do Modelo de População de Elétrons nos Estados Excitados



Fonte: Elaborado pelo autor.

Legenda: Em (a) está ilustrado o modelo completo. As parábolas preta, azul e verde representam, respectivamente, os estados fundamental, excitado e de fotoativação. O estado de armadilha rasa está representado pelo retângulo bordô. As setas indicam o fluxo de elétrons entre os estados citados. Em (b) é uma simplificação do modelo apresentado em (a). Nessa versão, as taxas de retorno dos elétrons para o estado fundamental são desprezadas por serem muito altas, então ela é substituída por uma taxa de repopulação.

Os modelos matemáticos para descrever a dinâmica ilustrada na Figura 35 (b) foram criados com base no modelo de equação de taxa apresentado na Equação 19 [36]. As equações diferenciais que descrevem a taxa de variação da população de elétrons no estado fundamental ( $n_E$ ), estado de fotoativação ( $n_{FA}$ ) e estado de armadilha rasa ( $n_{AR}$ ) são, respectivamente:

$$\frac{d}{dt}n_F = -k_{E-FA}n_F\langle N \rangle_f - k_{E-AR}n_F\langle N \rangle_f + k_R n_F + k_R n_{AR}, \quad (46)$$

$$\frac{d}{dt}n_{FA} = k_{E-FA}n_F\langle N \rangle_f - k_R n_{FA}, \quad (47)$$

$$\frac{d}{dt}n_{AR} = k_{E-AR} n_F \langle N \rangle_f - k_R n_{AR}. \quad (48)$$

Nas equações acima,  $k_{E-FA}$  é a taxa do estado excitado para o de fotoativação;  $k_{E-AR}$  é a taxa do estado excitado para o de armadilha rasa; e  $k_R$  é a taxa de repopulação do estado excitado. Além desses parâmetros,  $\langle N \rangle_f$  representa o número médio de fótons absorvidos pelos nanomaterial e ele é obtido através da seguinte fórmula:

$$\langle N \rangle_f = \frac{\sigma_{abs} I \tau}{hf}, \quad (49)$$

em que  $\sigma_{abs}$  é a seção de choque de absorção,  $I$  é a intensidade do laser,  $\tau = 8 \text{ ns}$  é o tempo de vida do elétron no estado excitado,  $h$  é a constante de Planck e  $f$  é a frequência do laser. O produto do número de elétrons no estado fundamental pelo número médio de fótons absorvidos pode ser interpretado como o número de elétrons no estado excitado.

Para este modelo, foi considerado que a taxa de repopulação é constante durante todo o processo, já as taxas ligadas aos estados de fotoativação e de armadilha rasa variam com a temperatura, conforme a seguintes equações:

$$k_{E-FA} = k_{E-FA}^0 \exp\left(\frac{E_{a,E-FA}}{K_b T}\right) e \quad (50)$$

$$k_{E-AR} = k_{E-AR}^0 \exp\left(\frac{E_{a,E-AR}}{K_b T}\right). \quad (51)$$

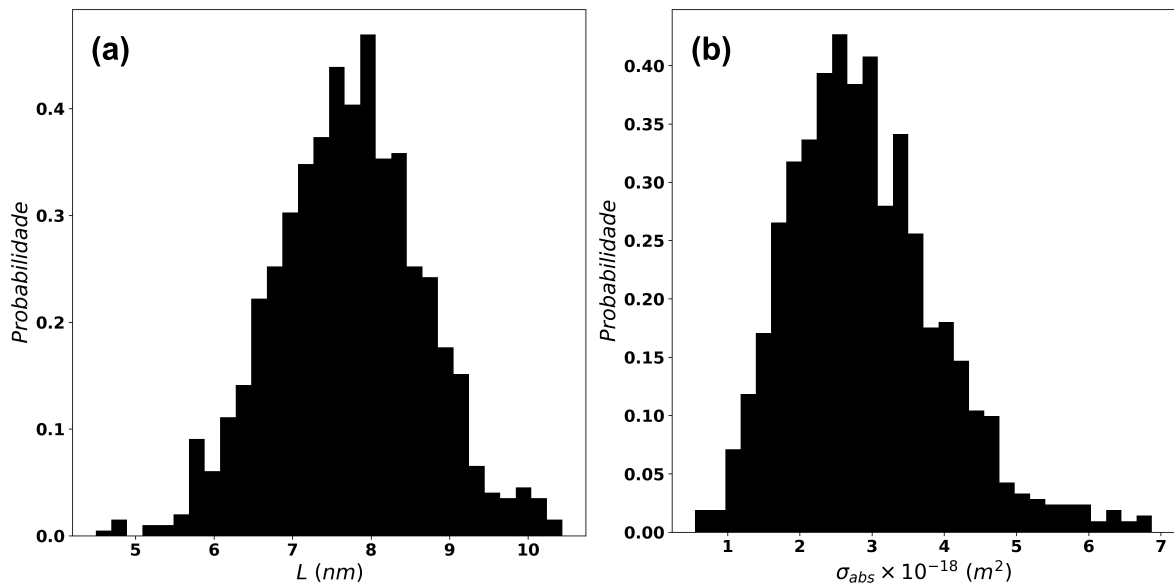
Nas equações 50 e 51, o parâmetro  $k$  com o sobrescrito 0 indica o fator pré-exponencial da função;  $E_a$  é a energia de ativação que vale 0,22 eV e 0,4 eV para o estado de fotoativação e para o estado de armadilha rasa, respectivamente;  $k_b = 8,617 \times 10^{-5} \text{ eV/K}$  é a constante de Boltzmann e  $T$  é a temperatura, que está em função do tempo, conforme a Equação 31.

Foi desenvolvido um algoritmo em Python para simular a variação de elétrons nos estados de fotoativação e de armadilha rasa, conforme o modelo proposto. Primeiramente para tornar a simulação mais próxima da realidade, foi considerado 1000 NCs com diferentes tamanhos, cuja média e desvio padrão seguem os obtidos através da MET e reportados no início dessa seção. Também, foi calculado a seção de choque de absorção para cada NC em função do seu tamanho:

$$\sigma_{abs}(L) = \frac{\ln(10)\epsilon(L)}{N_A}, \quad (52)$$

onde o coeficiente de extinção molar foi determinado utilizando a Equação 25 e  $N_A$  é o número de Avogadro que vale  $6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ . A distribuição de tamanho e seção de choque estão exibidos na Figura 36 (a) e (b), respectivamente.

Figura 36 - Distribuição do Tamanho e Seção de Choque de Absorção Simulados



Fonte: Elaborado pelo autor.

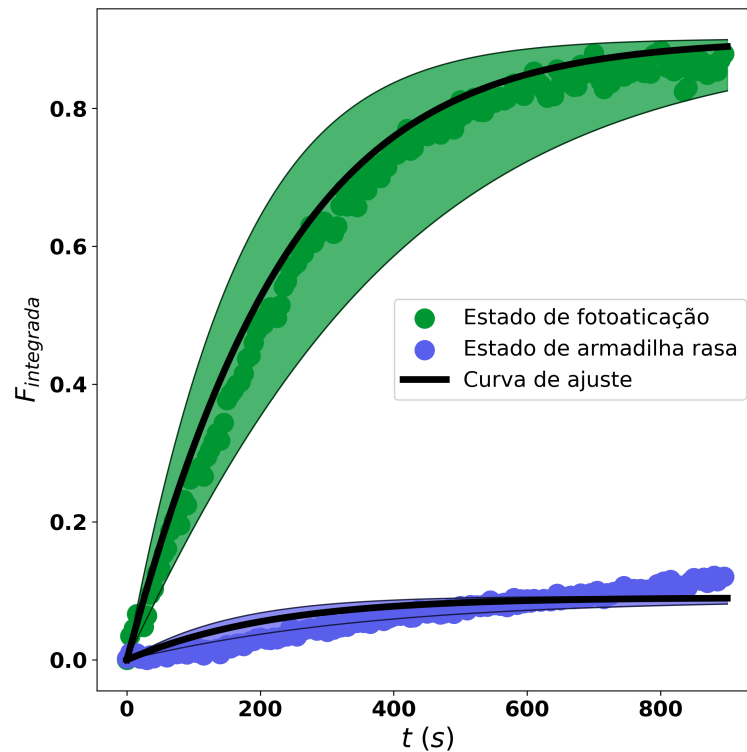
Legenda: Parâmetros simulados para simular a variação de elétrons nos estados de fotoativação e de armadilha rasa. Em (a) está a distribuição do tamanho de NCs e em (b) a distribuição da seção de choque de absorção em função do tamanho.

Em seguida, a taxa de repopulação e os fatores pré-exponenciais das outras duas taxas foram determinados através do MMQ, ao ajustar simultaneamente o sistema de equações diferenciais formado pelas equações 46, 47 e 48 às duas curvas da Figura 34 (b), de forma que a população no estado de fotoativação acompanhe a fluorescência da fotoativação e o mesmo

para o estado de armadilha rasa. Os valores médios obtidos através do ajuste foram:  $k_R = 4,75 \times 10^{-5} s^{-1}$ ,  $k_{E-FA}^0 = 1759,08 s^{-1}$  e  $k_{E-AR}^0 = 0,16 s^{-1}$ .

Por fim, com as taxas das equações 46, 47 e 48 determinadas, essas mesmas equações diferenciais foram resolvidas usando a fórmula progressiva do MDF (Equação 32). Os resultados da simulação estão apresentados na Figura 37. Como pode ser evidenciado, as equações diferenciais propostas, se ajustam com uma excelente correspondência aos dados experimentais da fluorescência integrada dos NCPs CsPbBr<sub>3</sub>. Com isso, o modelo proposto parece descrever com uma certa precisão o fenômeno da migração de elétrons entre os estados excitados de NCPs CsPbBr<sub>3</sub>. Também, o resultado mostra que o aumento da fluorescência é causado pelo grande aumento de elétrons no estado de fotoativação, enquanto o estado de armadilha rasa pouco altera. Isso corrobora, mais uma vez, com a ideia de que a excitação por laser, promove uma passivação dos defeitos de superfície dos NCPs CsPbBr<sub>3</sub>, diminuindo os estados de armadilha que contribuem para o estado não radiante da fluorescência.

Figura 37 - Simulação da População nos Estados Excitados



Fonte: Elaborado pelo autor.

A partir das taxas de migração dos elétrons do estado excitado para o fotoativado e do estado excitado para o estado de armadilha rasa, é possível calcular a eficiência de quântica de fluorescência, conforme a seguinte equação:

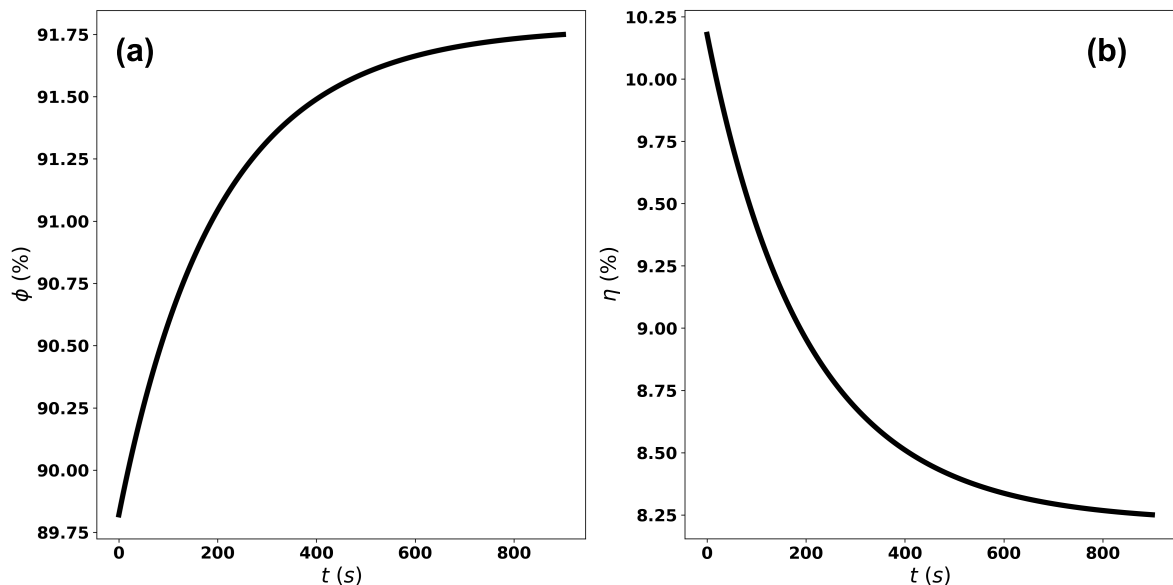
$$\phi(t) = \frac{k_{E-FA}(t)}{k_{E-FA}(t) + k_{E-AR}(t)}. \quad (53)$$

Tendo em vista que todos os fótons absorvidos pelos NCPs CsPbBr<sub>3</sub> são convertidos em luz ou calor, a eficiência de conversão fototérmica pode ser calculada da seguinte forma:

$$\eta(t) = 1 - \phi(t). \quad (54)$$

Então, a partir das equações 53 e 54, foram construídos dois gráficos para ilustrar a evolução da eficiência quântica de fluorescência e da eficiência de conversão fototérmica ao longo do tempo. Os gráficos estão dispostos na Figura 38.

Figura 38 - Evolução da Eficiência Quântica de Fluorescência e da Eficiência de Conversão Fototérmica



Fonte: Elaborado pelo autor.

Legenda: Em (a) está a evolução da eficiência quântica de fluorescência ao longo do tempo, já em (b) é mostrada a evolução da eficiência de conversão fototérmica ao longo do tempo.

Como mostra os gráficos da Figura 38, obtidos de forma teórica, ao excitar uma amostra de NCPs CsPbBr<sub>3</sub> utilizando laser, a eficiência quântica de fluorescência tende a aumentar, em contrapartida, a eficiência de conversão fototérmica tende a diminuir, fenômenos evidenciados experimentalmente. Apesar dos resultados da Figura 37 sugerirem que o modelo proposto está coerente com a realidade, os resultados da Figura 38 mostram que

o modelo precisa ser melhorado, já que ele resulta em valores de eficiência muito diferentes daqueles vistos experimentalmente.

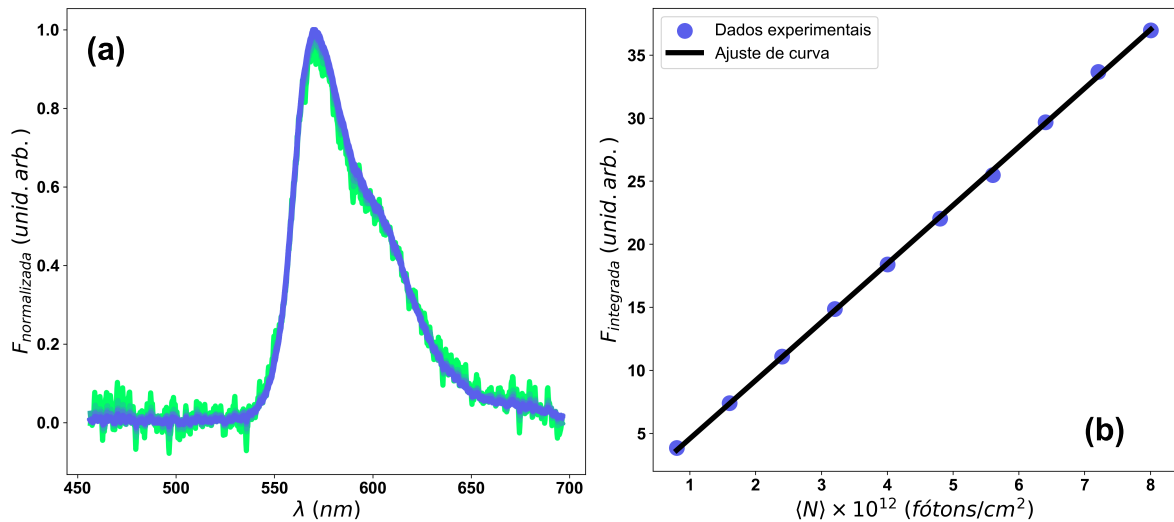
#### 4.2 ENGRANDECIMENTO DA FLUORESCÊNCIA INDUZIDA POR LASER EM FILME FINO NANOCRISTALINO

O objetivo deste experimento é investigar o efeito do engrandecimento da fluorescência induzida por laser pulsado com alta taxa de repetição. Este tipo de laser permite induzir efeitos eletrônicos ultra-rápidos e efeitos térmicos diferentes daqueles vistos com laser CW devido aos efeitos cumulativos de calor entre os pulsos. Através da excitação de NCPs de  $\text{CsPbBr}_3$  por um laser pulsado, é possível, por exemplo, induzir multi-éxcitons, quantificar a seção de choque de absorção com alta precisão, obter informação temporal da dinâmica de portadores de carga e estimar o comprimento de difusão de éxcitons.

Inicialmente, a fim de calibrar o aparato experimental empregado, foram realizados experimentos em um filme polimérico dopado com rodamina B. A Figura 39 apresenta os resultados da excitação do filme de rodamina B em um regime de baixa potência do laser de excitação (de  $1 \mu\text{W}$  a  $10 \mu\text{W}$ ) e com a taxa de repetição igual a  $80 \text{ MHz}$ . Em 39 (a), estão os espectros de fluorescência normalizados e, em 39 (b), é mostrado o gráfico da fluorescência integrada em função do fluxo médio de fótons emitidos pelo laser, conforme a Equação 42. Para calcular o fluxo médio de fótons, foi utilizado a Equação 41.

Como pode ser observado, o espectro de fluorescência da rodamina B não é alterado à medida que há um aumento da potência do laser, isto é, não é observado nenhum deslocamento da posição do pico de fluorescência e nem modificações na largura espectral. Em relação ao gráfico (b), os dados experimentais formam uma reta. Ao ajustar a Equação 42, o expoente é igual a  $1,0 \pm 8,8 \times 10^{-3}$ , indicando que se trata de uma função praticamente linear. Este resultado indica que o laser neste regime de intensidade não induz processos de recombinação radiativa ou não radiativa que aumentem ou diminuam a fluorescência, respectivamente. Por exemplo, efeitos como os processos de recombinação induzidos por armadilha e efeito Auger tendem a diminuir a fluorescência à medida que a potência do laser aumenta.

Figura 39 - Fluorescência Integrada de Filme de Rodamina B em Função do Fluxo Médio de Fótons



Fonte: Elaborado pelo autor.

Legenda: (a) Dez espectros de fluorescência normalizados e sobrepostos. A cor verde indica os espectros provenientes de uma potência de excitação menor, enquanto a cor azul indica os espectros provenientes de uma potência de excitação maior.

(b) Fluorescência integrada em função da densidade média de fótons. Os círculos azuis indicam os dados experimentais e a linha preta representa a curva de ajuste.

Uma vez que o aparato experimental foi validado, iniciaram-se os testes com filmes finos de NCPs de  $\text{CsPbBr}_3$ . Inicialmente, idêntico ao experimento feito com o filme de rodamina B, a fluorescência do filme fino de NCPs de  $\text{CsPbBr}_3$  foi analisada em função do fluxo médio de fótons em regime de baixa potência do laser de excitação. Em seguida, foram coletados espectros de fluorescência para cada uma das opções de taxa de repetição do laser pulsado: 2,5 MHz, 5 MHz, 10 MHz, 20 MHz, 40 MHz, 80 MHz. Ao mesmo tempo que a frequência era alterada, a potência do feixe também foi ajustada, de forma a manter constante a energia dos pulsos em aproximadamente  $2,4 \times 10^{-12} \text{ J}$ . A tabela a seguir mostra a frequência e sua respectiva potência utilizados nas medições:

Tabela 1 - Taxa de Repetição e sua Respectiva Potência do Laser Pulsado

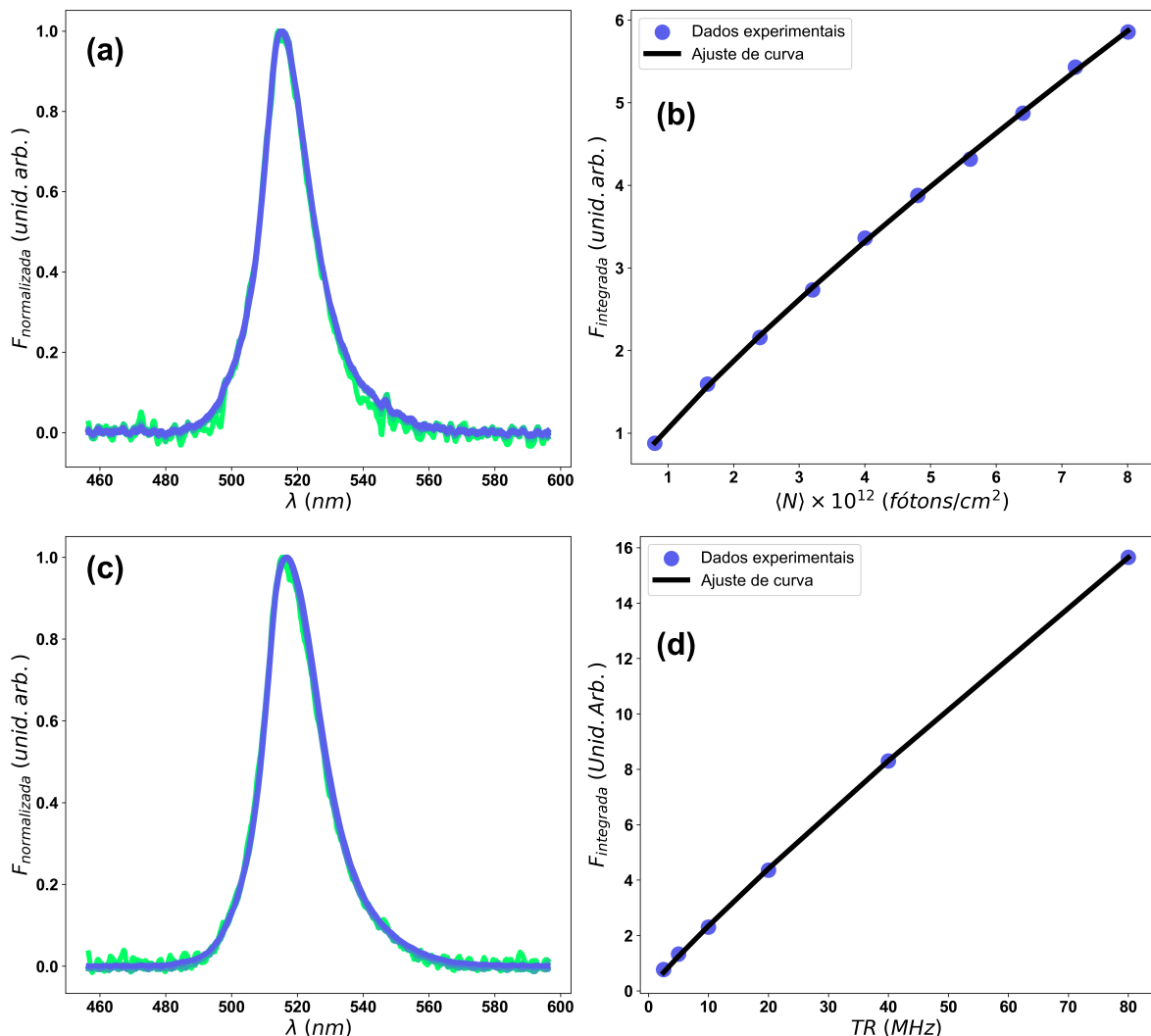
$TR$ (MHz)	$P$ ( $\mu\text{W}$ )
2,5	6
5	12
10	24
20	48
40	96
80	192

Fonte: Elaborado pelo autor.

Na Figura 40, os gráficos em (a) e (b) se referem aos resultados da fluorescência integrada em função do fluxo médio de fótons, enquanto (c) e (d) se referem aos resultados da fluorescência integrada em função da taxa de repetição do laser. Conforme os gráficos que mostram os espectros de fluorescência normalizados, não há qualquer alteração no comportamento dos espectros.

Em relação aos gráficos de (b) e (d), ambos conjuntos de dados experimentais possuem um comportamento sub-linear. Ao ajustar as equações 42 e 43, respectivamente, aos gráficos de (b) e (d), os valores dos expoentes são:  $(82,2 \pm 0,8) \times 10^{-2}$  e  $(91,4 \pm 0,8) \times 10^{-2}$  para os gráficos da Figura 40 (b) e (d), respectivamente.

Figura 40 - Fluorescência Integrada de Filme Fino de NCPs de CsPbBr<sub>3</sub> em Função do Fluxo Médio de Fótons e em Função da Taxa de Repetição do Laser Pulsado



Fonte: Elaborado pelo autor.

Legenda: (a) Dez espectros de fluorescência normalizados e sobrepostos. A cor verde indica os espectros provenientes de uma potência de excitação menor, enquanto a cor azul indica os espectros provenientes de uma potência de excitação maior.

(b) Fluorescência integrada em função do fluxo médio de fótons emitidos pelo laser pulsado. Os círculos azuis representam os dados experimentais e a linha preta a curva de ajuste.

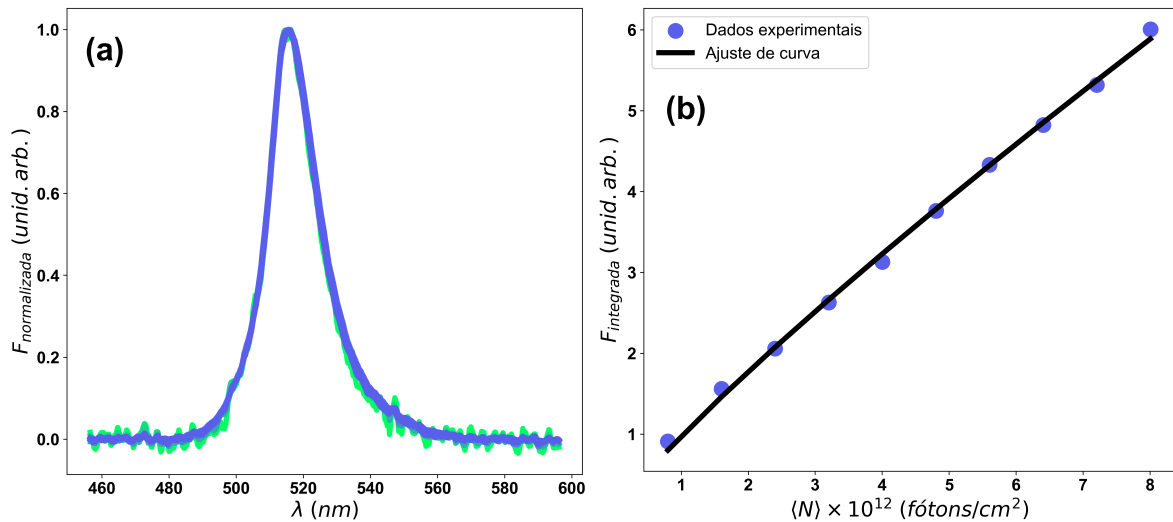
(c) Seis espectros de fluorescência normalizados e sobrepostos. A cor verde indica os espectros provenientes de uma potência de excitação menor, enquanto a cor azul indica os espectros provenientes de uma potência de excitação maior.

(d) Fluorescência integrada em função da frequência do laser pulsado. Os círculos azuis representam os dados experimentais e a linha preta a curva de ajuste.

Como notado nas Figuras 40 (b) e (d), a fluorescência integrada é sublinear indicando que efeitos associados a recombinação não radiativa começam a ter uma contribuição significativa à medida que a potência do laser aumenta (efeito eletrônico) ou a taxa de repetição aumenta (efeito majoritariamente térmico) mesmo para um fluxo de fótons bem pequeno. Como descrito anteriormente, os dois canais de recombinação não radiativa em NCPs são a recombinação assistida por armadilha e efeito Auger. Contudo, o efeito Auger possui contribuição à medida que o número médio de éxcitons excitados por NC é maior que 1. Portanto, o efeito Auger pode ser descartado uma vez que  $\langle N \rangle_{exc}$  nos gráficos (b) e (d) é muito menor que 1. Consequentemente, este regime sublinear pode ser atribuído ao canal monomolecular relacionado à recombinação assistida por armadilhas, que muito provavelmente está relacionada ao processo de fabricação do filme e ao oxigênio presente na atmosfera ambiente em que as medidas foram realizadas.

No regime de baixa intensidade do laser não é observado o engrandecimento da fluorescência induzida pelo laser. Neste contexto, para os dados mostrado na Figura 40 (a-b), a fluorescência integrada em função do fluxo médio de fótons foi avaliada no mesmo ponto depois de uma excitação prolongada de 300 s e com uma elevada potência de excitação (60  $\mu W$ ). Os resultados são mostrados na Figura 41. Como observado, após a excitação do laser com alta potência, a fluorescência integrada versus densidade média de fótons de filme fino de NCPs CsPbBr<sub>3</sub> se aproximou mais de uma função linear, com o expoente agora valendo  $0,87 \pm 0,02$ . Portanto, é plausível dizer que o tratamento por laser, de alguma forma, diminui o número de recombinações de portadores de carga assistidas por armadilha de portadores de carga assistida por armadilha. Isso pode indicar que a excitação por laser redistribui os defeitos da estrutura cristalina por toda superfície do NCPs de CsPbBr<sub>3</sub>, diminuindo a densidade superficial de estados de armadilha e elevando a fluorescência, conforme hipotetizado por Bonato *et al* [20].

Figura 41 - Fluorescência Integrado do Filme Fino em Função do Fluxo Médio de Fótons Após Excitação por Laser



Fonte: Elaborado pelo autor.

Legenda: (a) Dez espectros de fluorescência normalizados e sobrepostos. A cor verde indica os espectros provenientes de uma potência de excitação menor, enquanto a cor azul indica os espectros provenientes de uma potência de excitação maior.

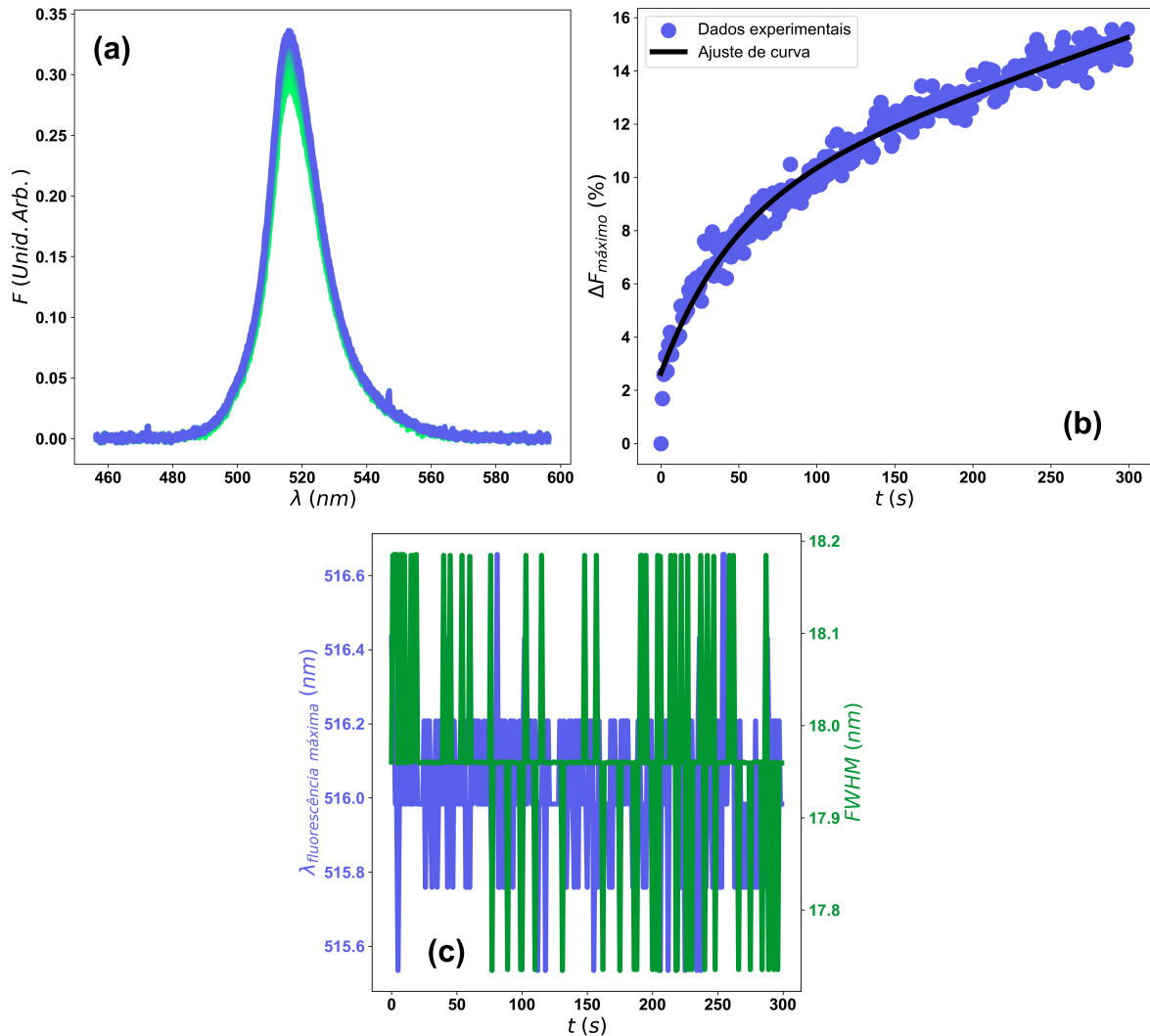
(b) Fluorescência integrada em função do fluxo médio de fótons emitidos pelo laser pulsado. Os círculos azuis representam os dados experimentais e a linha preta a curva de ajuste.

Com o intuito de quantificar a cinética do engrandecimento da fluorescência induzida por laser pulsado, um estudo análogo ao reportado por De Souza *et al.* [19] foi realizado. A Figura 42 é referente à uma potência de excitação de  $10 \mu W$  e a Figura 43 é de uma potência de  $120 \mu W$ . Nas duas figuras, o gráfico (a) mostra os espectros de fluorescência, o gráfico (b) mostra o aumento percentual do pico da fluorescência ao longo do tempo e o gráfico (c) mostra o comprimento de onda onde a fluorescência atinge o seu máximo e o FWHM do espectro em função do tempo. Além desses dois testes, outros nove testes foram realizados com os seguintes valores de potência:  $30 \mu W$ ,  $40 \mu W$ ,  $50 \mu W$ ,  $60 \mu W$ ,  $70 \mu W$ ,  $80 \mu W$ ,  $90 \mu W$ ,  $100 \mu W$ ,  $110 \mu W$ . Em todos os testes, a taxa de repetição do laser pulsado foi ajustada para  $80 MHz$ .

As duas figuras revelam que, assim como nos outros casos, a porcentagem de aumento da fluorescência, bem como a taxa média desse aumento, são diretamente proporcionais à potência do laser de excitação. Diferentemente do que foi visto em solução, não houve deslocamento dos espectros de fluorescência ou modificações na largura de linha de fluorescência, em concordância com os dados reportados por De Souza *et al.* [19], indicando que a natureza do laser (CW ou pulsado) não altera significativamente o processo de engrandecimento da fluorescência de NCPs de  $CsPbBr_3$  em filme fino. Portanto, o fato do espectro de fluorescência não alterar sua forma, parece ser uma característica dos NCPs de

CsPbBr<sub>3</sub> em filme fino. Contudo, deve-se enfatizar que o laser pulsado possui uma elevada taxa de repetição de 80 MHz que possui um tempo médio entre pulsos de 12,5 ns que é menor que o tempo médio da fluorescência para estes NCs, gerando efeitos cumulativos entre pulsos que aumentam substancialmente a temperatura da rede nestes materiais.

Figura 42 - Evolução Temporal da Fluorescência em Filme Fino Nanocristalino de CsPbBr<sub>3</sub> para uma Potência de Excitação de 10  $\mu$ W de laser pulsado



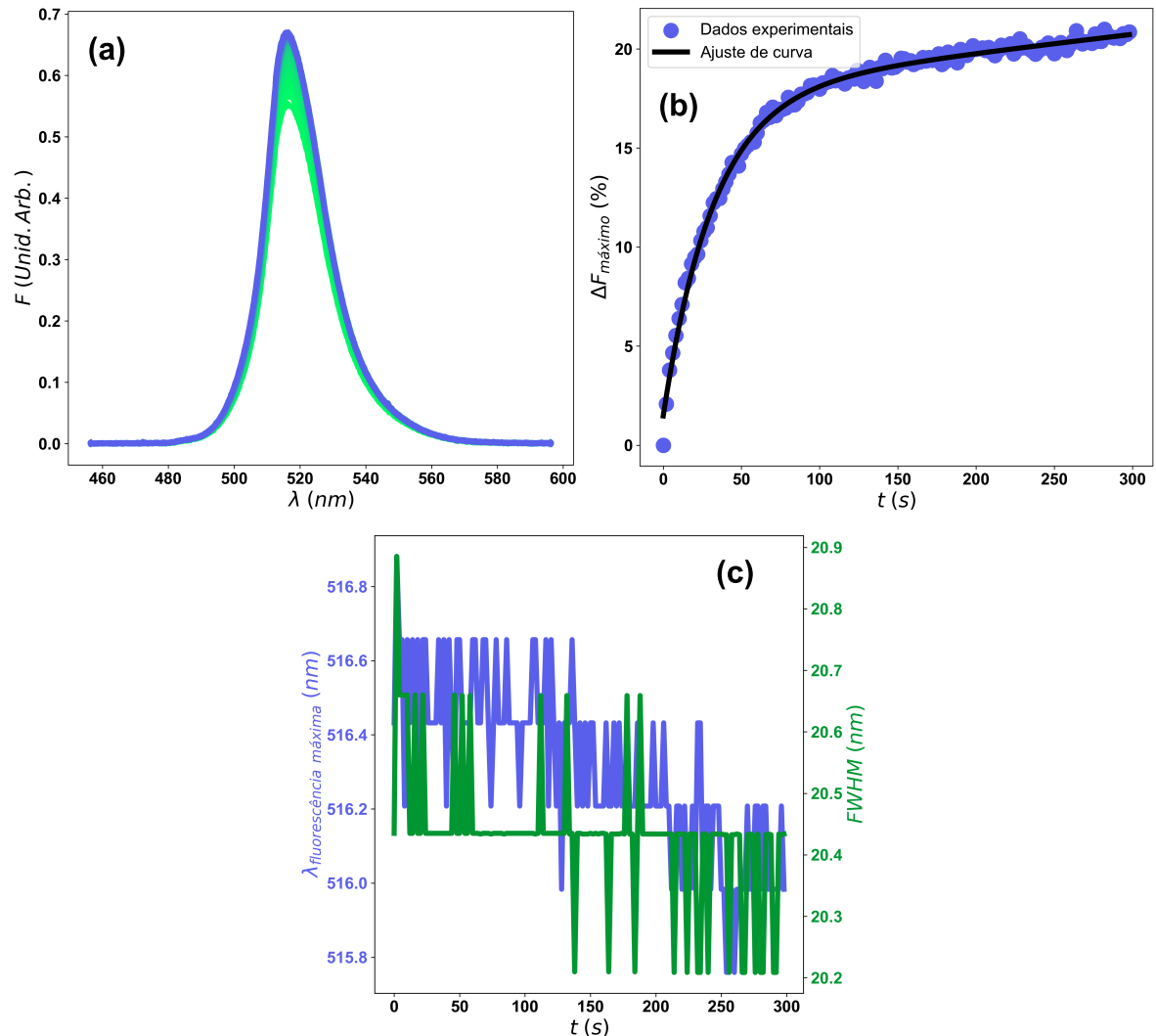
Fonte: Elaborado pelo autor.

Legenda: (a) Espectros de fluorescência sobrepostos. A cor verde indica o primeiro espectro e a cor azul o último espectro coletado.

(b) Variação percentual do pico da fluorescência em função do tempo. Os círculos azuis representam os dados experimentais e a linha preta a curva de ajuste.

(c) Em azul, o comprimento de onda onde a fluorescência atinge seu pico e em verde, o FWHM do espectro de fluorescência, ao longo do tempo.

Figura 43 - Evolução Temporal da Fluorescência em Filme Fino Nanocristalino de CsPbBr<sub>3</sub> para uma Potência de Excitação de 120  $\mu W$  de laser pulsado



Fonte: Elaborado pelo autor.

Legenda: (a) Espectros de fluorescência sobrepostos. A cor verde indica o primeiro espectro e a cor azul o último espectro coletado.

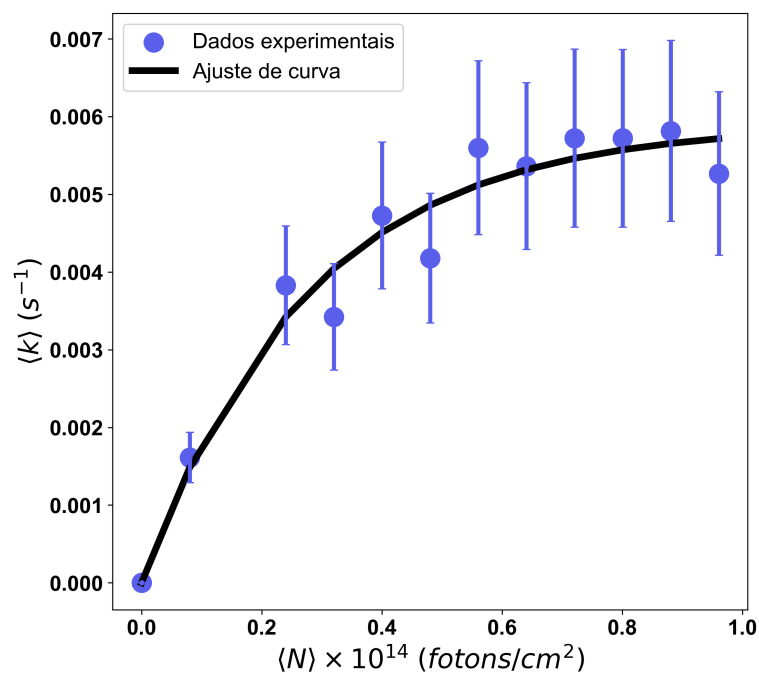
(b) Variação percentual do pico da fluorescência em função do tempo. Os círculos azuis representam os dados experimentais e a linha preta a curva de ajuste.

(c) Em azul, o comprimento de onda onde a fluorescência atinge seu pico e em verde, o FWHM do espectro de fluorescência, ao longo do tempo.

Com o sistema de fluorescência excitada com laser pulsado, é possível calcular a seção de choque de absorção ou absortividade molar dos nanocristais em filme fino ou solução, o qual é um desafio devido a distribuição de tamanhos dos cristais. Para tanto, pode-se utilizar a estatística de Poisson para fótons. Neste método, quando o número médio de éxcitons excitados (Equação 44) por NC é maior que 1, a fluorescência tende a saturar. O efeito de saturação ocorre devido a alta taxa de recombinação Auger que é bem descrita pela Equação 45.

A Figura 44 apresenta a taxa de variação média da fluorescência em função da densidade de portadores de carga fotogerados. Ao ajustar a Equação 45 à esses dados experimentais, obtém-se o valor de  $3,6 \times 10^{-14} \text{ cm}^2$  para a seção de choque dos NCPs CsPbBr<sub>3</sub>. Este valor é menor do que aquele reportado para os NCPs em solução, muito provavelmente devido a efeitos relacionados aos estados de armadilha. Contudo, é importante salientar que este valor é a seção de choque após a excitação com laser pulsado com alta intensidade que confere ao material uma maior fluorescência.

Figura 44 - Taxa de Variação Média da Fluorescência em Função do Fluxo Médio de Fótons



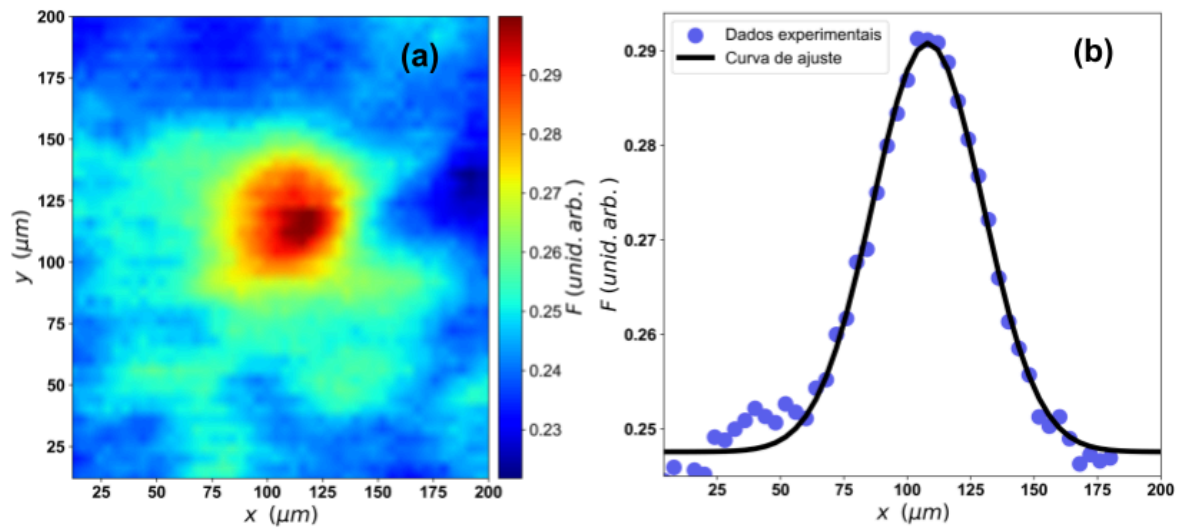
Fonte: Elaborado pelo autor.

A fim de se observar se o efeito do engrandecimento da fluorescência é um processo reversível ou irreversível, foram realizados mapas de fluorescência ao redor da excitação com o laser pulsado. Figura 45 mostra os resultados da microscopia de fluorescência hiperespectral realizada em um filme fino de NCPs de CsPbBr<sub>3</sub> após excitação por laser pulsado com potência de 100  $\mu W$ , taxa de repetição de 80 MHz e durante 300 s. A varredura da microscopia cobriu uma área de 200  $\mu m$  por 200  $\mu m$  ao redor da região de excitação do laser com passo de 4  $\mu m$ . Esta área foi suficiente para coletar os espectros de fluorescência do local onde o filme fino foi excitado (que corresponde à área do feixe do laser) e o seu entorno. Para fazer a microscopia, a potência do laser foi reduzida para cerca de 50  $\mu W$  e a taxa de

repetição foi mantida com uma taxa de integração de 100 ms a fim de prevenir alterações locais devido a potência do laser durante a varredura.

Em 45 (a) está um mapa da fluorescência hiperespectral, onde a cor indica a intensidade da fluorescência integrada, sendo a cor vermelha uma alta fluorescência integrada e a cor azul uma baixa fluorescência integrada. A região excitada pelo laser pulsado se encontra no centro do mapa fluorescente hiperespectral com uma área de aproximadamente  $3 \mu\text{m}^2$ . Como observado, o halo de engrandecimento da fluorescência é muito maior que esta área. Portanto, análogo ao que foi observado por De Souza *et al.* [19] com o laser CW, o laser pulsado de alta taxa de repetição também induz efeitos térmicos e não apenas eletrônicos relacionados aos níveis de armadilha. Percebe-se que a fluorescência integrada diminui de forma gradativa e radial em relação ao local de excitação, sendo a cor vermelha o local de excitação, enquanto a cor amarela indica a região ao redor. Isso fica mais evidente na Figura 45 (b) que exhibe o perfil de fluorescência integrada ao longo do eixo x, a partir do ponto médio do eixo y. Em outras palavras, estas constatações revelam que não apenas no local onde foi excitado houve o aumento da intensidade da fluorescência, mas também em pontos próximos. Se o aumento da fluorescência induzida por laser fosse um fenômeno puramente fotônico, o engrandecimento da fluorescência ocorreria exclusivamente na área de excitação. No entanto, como o fenômeno foi notado também nas regiões ao redor da área excitada, pode-se atribuir o fenômeno a efeitos fototérmicos, conforme hipotetizado por De Souza *et al.* [19]. O mapa de cor também indica que o processo é irreversível.

Figura 45 - Microscopia de Fluorescência Hiperespectral de Filme Fino de NCPs CsPbBr<sub>3</sub>



Fonte: Elaborado pelo autor.

Legenda: (a) Mapa de cor da microscopia de fluorescência hiperespectral de um filme fino de NCPs CsPbBr<sub>3</sub> após ser excitado por um laser pulsado. Os eixos  $x$  e  $y$  representam as duas dimensões do filme fino. A cor do mapa indica a intensidade da fluorescência integrada, com o vermelho correspondendo a uma alta fluorescência integrada e o azul a uma baixa fluorescência integrada.  
 (b) Perfil de fluorescência integrada ao longo do eixo  $x$ , a partir do ponto médio do eixo  $y$ .

## 5 CONCLUSÕES

O intuito deste trabalho é desvendar os mecanismos por trás do aumento da fluorescência induzida por laser em NCPs de  $\text{CsPbBr}_3$ . Ao longo do trabalho, diversos experimentos e simulações computacionais foram realizados para tentar explicar este fenômeno.

A caracterização fototérmica permitiu constatar que 100 % dos fótons absorvidos pelos NCPs de  $\text{CsPbBr}_3$  são transformados em luz ou calor, não há a presença de efeitos espúrios. Também, eles auxiliaram na elaboração e calibração de um algoritmo em Python para simular a injeção e difusão de calor em uma solução de NCPs de  $\text{CsPbBr}_3$  dispersos em tolueno.

O modelo teórico proposto para descrever como os elétrons populam os estados de fotoativação e de armadilha rasa em função da temperatura se adequa bem aos resultados experimentais. Isso indica que a contribuição do calor para o aumento da fluorescência. Nessa etapa, percebeu-se a diminuição da contribuição do estado de armadilha rasa na emissão de luz após o tratamento por laser. Porém, ao descrever a eficiência quântica de fluorescência e a eficiência de conversão fototérmica, ele divergiu dos resultados esperados. Logo, o modelo dever ser melhorado.

Os testes realizados em filme fino e com laser pulsado, mostram que o tratamento por laser leva a uma diminuição da contribuição de estados de armadilha, assim como notado no estudo anterior. Também, através de uma microscopia de fluorescência hiperespectral, foi reforçada a ideia de o aumento da fluorescência ser causado por fenômenos fototérmicos, já que o seu aumento foi além da área do feixe do laser.

Em resumo, os resultados experimentais e teóricos corroboram a ideia de que o aumento da fluorescência induzida por laser em NCPs de  $\text{CsPbBr}_3$  é causado por fenômenos fototérmicos e o tratamento por laser diminui a contribuição de estados de armadilha no espectro de fluorescência.

Apesar dos resultados já obtidos e discutidos neste trabalho, ainda há questões em aberto para serem investigadas. Tendo isso em vista, algumas das ideias de pesquisas para o futuro são: simular os efeitos fototérmicos em um único NCP de  $\text{CsPbBr}_3$ , avaliar como a excitação por laser afeta o tempo de vida dos elétrons no estado excitado e analisar os efeitos fototérmicos em NCPs de  $\text{CsPbBr}_3$  de tamanhos variados, logo, em diferentes regimes de confinamento quântico.

## REFERÊNCIAS

- [1] SAGAN, Carl. Why we need to understand science. **Skeptical inquirer**, v. 14, n. 3, p. 263-269, 1990. Disponível em: <https://raggeduniversity.co.uk/wp-content/uploads/2025/01/Carl-Sagan-Why-We-Need-To-Understand-Science.pdf>. Acesso em: 15 out. 2024.
- [2] BAIG, Nadeem; KAMMAKAKAM, Irshad; FALATH, Wail. Nanomaterials: A review of synthesis methods, properties, recent progress, and challenges. **Materials Advances**, v. 2, n. 6, p. 1821-1871, 2021. DOI: 10.1039/D0MA00807A. Disponível em: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/2001/mo/d0ma00807a>. Acesso em: 15 out. 2024.
- [3] BAYDA, Samer *et al.* The history of nanoscience and nanotechnology: from chemical–physical applications to nanomedicine. **Molecules**, v. 25, n. 1, p. 112, 2019. DOI: <https://doi.org/10.3390/molecules25010112>. Disponível em: <https://www.mdpi.com/1420-3049/25/1/112>. Acesso em: 15 out. 2024.
- [4] RODUNER, Emil. Size matters: why nanomaterials are different. **Chemical society reviews**, v. 35, n. 7, p. 583-592, 2006. DOI: <https://doi.org/10.1039/B502142C>. Disponível em: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2006/cs/b502142c/unauth>. Acesso: em 15 out. 2024.
- [5] The British Museum. **Drinking-cup**. Londres. 2024. Disponível em: [https://www.britishmuseum.org/collection/object/H\\_1958-1202-1](https://www.britishmuseum.org/collection/object/H_1958-1202-1). Acesso em: 15 out. 2024.
- [6] FEYNMAN, Richard. There's plenty of room at the bottom. **Resonance: Journal of Science Education**, v. 16, n. 9, 2011. Disponível em: <https://www.ias.ac.in/public/Volumes/reso/016/09/0890-0905.pdf>. Acesso em: 15 out. 2024.
- [7] EKIMOV, A. I.; ONUSHCHENKO, A. A.; TSEKHOMSKII, V. A. Exciton absorption by copper (I) chloride crystals in a glassy matrix. **Fiz. Khim. Stekla**, v. 6, p. 511-512, 1980.
- [8] EKIMOV, Alexey I. Quantum size effect in three-dimensional microscopic semiconductor crystals. **Jetp Lett.**, v. 34, p. 345, 1981.
- [9] ROSSETTI, R.; NAKAHARA, S.; BRUS, Louis E. Quantum size effects in the redox potentials, resonance Raman spectra, and electronic spectra of CdS crystallites in aqueous solution. **The Journal of Chemical Physics**, v. 79, n. 2, p. 1086-1088, 1983. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.445834>. Disponível em: <https://pubs.aip.org/aip/jcp/article-abstract/79/2/1086/776583/Quantum-size-effects-in-the-redox-potentials>. Acesso em: 04 ago. 2025.
- [10] BRUS, Louis E. A simple model for the ionization potential, electron affinity, and aqueous redox potentials of small semiconductor crystallites. **The Journal of chemical physics**, v. 79, n. 11, p. 5566-5571, 1983. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.445676>. Disponível em:

<https://pubs.aip.org/aip/jcp/article-abstract/79/11/5566/446897/A-simple-model-for-the-ionization-potential>. Acesso em 04 ago. 2025.

- [11] BRUS, Louis 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**, v. 80, n. 9, p. 4403-4409, 1984. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.447218>. Disponível em: <https://pubs.aip.org/aip/jcp/article-abstract/80/9/4403/625821/Electron-electron-and-electron-hole-interactions>. Acesso em: 04 ago. 2025.
- [12] BAWENDI, M. G. *et al.* X-ray structural characterization of larger CdSe semiconductor clusters. **The Journal of chemical physics**, v. 91, n. 11, p. 7282-7290, 1989. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.457295>. Disponível em: <https://pubs.aip.org/aip/jcp/article-abstract/91/11/7282/95475/X-ray-structural-characterization-of-larger-CdSe>. Acesso em: 04 ago. 2025.
- [13] MURRAY, CBea; NORRIS, David J.; BAWENDI, Mounji G. Synthesis and characterization of nearly monodisperse CdE (E= sulfur, selenium, tellurium) semiconductor nanocrystallites. **Journal of the American Chemical Society**, v. 115, n. 19, p. 8706-8715, 1993. DOI: <https://doi.org/10.1021/ja00072a025>. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/ja00072a025>. Acesso em: 04 ago. 2025.
- [14] MANNA, Liberato; ODOM, Teri W. Profile of Alexei I. Ekimov, Louis E. Brus, and Mounji G. Bawendi: 2023 Nobel laureates in chemistry. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v. 121, n. 29, p. e2410357121, 2024. DOI: <https://doi.org/10.1073/pnas.2410357121>. Disponível em: <https://www.pnas.org/doi/abs/10.1073/pnas.2410357121>. Acesso em: 04 ago. 2025.
- [15] WEGNER, K. David; RESCH-GENGER, Ute. The 2023 Nobel Prize in Chemistry: Quantum dots. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 416, n. 14, p. 3283-3293, 2024. DOI: <https://doi.org/10.1007/s00216-024-05225-9>. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s00216-024-05225-9>. Acesso em: 15 out. 2024.
- [16] PROTESESCU, Loredana *et al.* Nanocrystals of cesium lead halide perovskites (CsPbX<sub>3</sub>, X= Cl, Br, and I): novel optoelectronic materials showing bright emission with wide color gamut. **Nano letters**, v. 15, n. 6, p. 3692-3696, 2015. DOI: <https://doi.org/10.1021/nl5048779>. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/full/10.1021/nl5048779>. Acesso em: 15 out. 2024.
- [17] AKKERMAN, Quinten A.; ABDELHADY, Ahmed L.; MANNA, Liberato. Zero-dimensional cesium lead halides: history, properties, and challenges. **The Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 9, n. 9, p. 2326-2337, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.8b00572>. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/full/10.1021/acs.jpcllett.8b00572>. Acesso em: 15 out. 2024.
- [18] HUANG, He *et al.* Lead halide perovskite nanocrystals in the research spotlight: stability and defect tolerance. **ACS energy letters**, v. 2, n. 9, p. 2071-2083, 2017. DOI: <https://doi.org/10.1021/acsenerylett.7b00547>. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/full/10.1021/acsenerylett.7b00547>. Acesso em: 06 fev. 2025.

- [19] DE SOUZA, Gabriel Fabrício *et al.* Probing the cw-Laser-Induced Fluorescence Enhancement in CsPbBr<sub>3</sub> Nanocrystal Thin Films: An Interplay between Photo and Thermal Activation. **ACS Applied Materials & Interfaces**, 2024. DOI: <https://doi.org/10.1021/acsami.4c03934>. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/full/10.1021/acsami.4c03934>. Acesso em: 15 out. 2024.
- [20] BONATO, Luiz Gustavo *et al.* Photostability of amine-free CsPbBr<sub>3</sub> perovskite nanocrystals under continuous UV illumination. **Journal of Materials Chemistry C**, v. 11, n. 24, p. 8231-8242, 2023. DOI: 10.1039/D2TC04953H. Disponível em: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/2023/tc/d2tc04953h>. Acesso em: 15 out. 2024.
- [21] JI, Yucong *et al.* Fluorescence properties and laser-induced enhancement of CsPbBr<sub>3</sub> quantum dot with three different ligand amine systems. **Optical Materials**, v. 143, p. 114254, 2023. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2023.114254>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0925346723008261?via%3Dihub>. Acesso em: 15 out. 2024.
- [22] VAN NOORDEN, Richard; PERKEL, Jeffrey M. AI and science: what 1,600 researchers think. **Nature**, v. 621, n. 7980, p. 672-675, 2023. DOI: <https://doi.org/10.1038/d41586-023-02980-0>. Disponível em: <https://www.nature.com/articles/d41586-023-02980-0>. Acesso em: 16 out. 2024.
- [23] BURIK, Jillian M. *et al.* Best practices for using AI when writing scientific manuscripts: Caution, care, and consideration: Creative science depends on it. **ACS nano**, v. 17, n. 5, p. 4091-4093, 2023. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.nano.3c01544>. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/full/10.1021/acs.nano.3c01544>. Acesso em: 16 out. 2024.
- [24] SALVAGNO, Michele; TACCONE, Fabio Silvio; GERLI, Alberto Giovanni. Can artificial intelligence help for scientific writing?. **Critical care**, v. 27, n. 1, p. 75, 2023. DOI: <https://doi.org/10.1186/s13054-023-04390-0>. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1186/S13054-023-04380-2>. Acesso em: 16 out. 2024.
- [25] KATZ, Eugene A. Perovskite: name puzzle and German-Russian odyssey of discovery. **Helvetica Chimica Acta**, v. 103, n. 6, p. e2000061, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1002/hlca.202000061>. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/hlca.202000061>. Acesso em: 17 out. 2024.
- [26] CHEN, Qi *et al.* Under the spotlight: The organic–inorganic hybrid halide perovskite for optoelectronic applications. **Nano Today**, v. 10, n. 3, p. 355-396, 2015. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.nantod.2015.04.009>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1748013215000560>. Acesso em: 17 out. 2024.
- [27] MØLLER, Chr Kn. Crystal structure and photoconductivity of caesium plumbohalides. **Nature**, v. 182, n. 4647, p. 1436-1436, 1958. DOI: <https://doi.org/10.1038/1821436a0>. Disponível em: <https://www.nature.com/articles/1821436a0>. Acesso em: 17 out. 2024.

- [28] PAN, Yingwen *et al.* Progress in the preparation and application of CsPbX<sub>3</sub> perovskites. **Materials Advances**, v. 3, n. 10, p. 4053-4068, 2022. DOI: 10.1039/D2MA00100D. Disponível em: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/2022/ma/d2ma00100d>. Acesso em: 17 out. 2024.
- [29] YI, Zijun *et al.* Will organic–inorganic hybrid halide lead perovskites be eliminated from optoelectronic applications?. **Nanoscale Advances**, v. 1, n. 4, p. 1276-1289, 2019. DOI: 10.1039/C8NA00416A. Disponível em: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/2021/vr/c8na00416a>. Acesso em: 17 out. 2024.
- [30] HALLIDAY, David; RESNICK, Robert; WALKER, Jearl. **Fundamentos de Física - Óptica e Física Moderna - Volume 4**. 12. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2023. *E-book*. p.287. ISBN 9788521638582. Disponível em: <https://integrada.minhabiblioteca.com.br/reader/books/9788521638582/>. Acesso em: 13 jan. 2025.
- [31] CALLISTER JR., William D.; RETHWISCH, David G. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. 10. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2020. *E-book*. (1 recurso online). ISBN 9788521637325. Disponível em: <https://integrada.minhabiblioteca.com.br/books/9788521637325>. Acesso em: 15 jun. 2025.
- [32] KUNO, Masaru. **Introductory nanoscience: Physical and chemical concepts**. New York: Garland Science, Taylor & Francis Group, 2012.
- [33] GIRMA, Wubshet Mekonnen *et al.* Synthetic strategies and biomedical applications of I–III–VI ternary quantum dots. **Journal of Materials Chemistry B**, v. 5, n. 31, p. 6193-6216, 2017. DOI: <https://doi.org/10.1039/C7TB01156C>. Disponível em: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2017/tb/c7tb01156c/unauth>. Acesso em: 18 out. 2024.
- [34] EFROS, Alexander L.; EFROS, Al L. Interband absorption of light in a semiconductor sphere. **Sov. Phys. Semicond**, v. 16, n. 7, p. 772-775, 1982. Disponível em: [https://www.researchgate.net/profile/Alexander-Efros/publication/279890805\\_Interband\\_Light\\_Absorption\\_in\\_Semiconductor\\_Spheres/links/5a143eed0f7e9b12ab10f9a5/Interband-Light-Absorption-in-Semiconductor-Spheres.pdf](https://www.researchgate.net/profile/Alexander-Efros/publication/279890805_Interband_Light_Absorption_in_Semiconductor_Spheres/links/5a143eed0f7e9b12ab10f9a5/Interband-Light-Absorption-in-Semiconductor-Spheres.pdf). Acesso em: 04 ago. 2025.
- [35] BUTKUS, Justinas *et al.* The evolution of quantum confinement in CsPbBr<sub>3</sub> perovskite nanocrystals. **Chemistry of Materials**, v. 29, n. 8, p. 3644-3652, 2017. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.7b00478>. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acs.chemmater.7b00478>. Acesso em: 18 out. 2024.
- [36] HERZ, Laura M. Charge-carrier dynamics in organic-inorganic metal halide perovskites. **Annual review of physical chemistry**, v. 67, n. 1, p. 65-89, 2016. DOI: <https://doi.org/10.1146/annurev-physchem-040215-112222>. Disponível em: <https://www.annualreviews.org/content/journals/10.1146/annurev-physchem-040215-112222>. Acesso em: 18 out. 2024.

- [37] ZHOU, Xianzhong; ZHANG, Ziyang. Electron–phonon coupling in CsPbBr<sub>3</sub>. **AIP Advances**, v. 10, n. 12, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1063/5.0017149>. Disponível em: <https://pubs.aip.org/aip/adv/article/10/12/125015/990985>. Acesso em: 01 maio 2025.
- [38] PEREIRA, Richard Silveira *et al.* Laser-Controlled Growth of Plasmonic Gold Nanoparticles in PMMA Films for High-Resolution Optical Applications. **ACS Applied Nano Materials**, v. 8, n. 16, p. 8294-8306, 2025. DOI: <https://doi.org/10.1021/acsanm.5c00832>. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/full/10.1021/acsanm.5c00832>. Acesso em: 01 maio 2025.
- [39] VALE, Brener RC *et al.* Revealing Exciton and Metal–Ligand Conduction Band Charge Transfer Absorption Spectra in Cu–Zn–In–S Nanocrystals. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 124, n. 50, p. 27858-27866, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c09681>. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acs.jpcc.0c09681>. Acesso em: 21 out. 2024.
- [40] DA CUNHA, Thiago Rodrigues *et al.* Transition from Light-Induced Phase Reconstruction to Halide Segregation in CsPbBr<sub>3</sub>–xI x Nanocrystal Thin Films. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 17, n. 9, p. 14389-14403, 2025. DOI: <https://doi.org/10.1021/acсами.4c19234>. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/full/10.1021/acсами.4c19234>. Acesso em: 01 maio 2025.
- [41] MANNAR, Subhashri *et al.* Experimental determination of the molar absorption coefficient of cesium lead halide perovskite quantum dots. **The Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 13, n. 27, p. 6290-6297, 2022. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.2c01198>. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acs.jpcllett.2c01198>. Acesso em: 21 out. 2024.
- [42] MAES, Jorick *et al.* Light absorption coefficient of CsPbBr<sub>3</sub> perovskite nanocrystals. **The journal of physical chemistry letters**, v. 9, n. 11, p. 3093-3097, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.8b01065>. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acs.jpcllett.8b01065>. Acesso em: 21 out. 2024.
- [43] WILLIAMS, Alun T. Rhys; WINFIELD, Stephen A.; MILLER, James N. Relative fluorescence quantum yields using a computer-controlled luminescence spectrometer. **Analyst**, v. 108, n. 1290, p. 1067-1071, 1983. DOI: <https://doi.org/10.1039/AN9830801067>. Disponível em: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/1983/an/an9830801067/unauth>. Acesso em: 04 ago. 2025.
- [44] BROUWER, Albert M. Standards for photoluminescence quantum yield measurements in solution (IUPAC Technical Report). **Pure and Applied Chemistry**, v. 83, n. 12, p. 2213-2228, 2011. DOI: <https://doi.org/10.1351/PAC-REP-10-09-31>. Disponível em: <https://www.degruyterbrill.com/document/doi/10.1351/PAC-REP-10-09-31/html>. Acesso em: 21 out. 2024.
- [45] BRANNON, James H.; MAGDE, Douglas. Absolute quantum yield determination by thermal blooming. Fluorescein. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 82, n. 6, p. 705-709, 1978. DOI: <https://doi.org/10.1021/j100495a018>. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/j100495a018>. Acesso em: 21 out. 2024.

- [46] KEDENBURG, Stefan *et al.* Linear refractive index and absorption measurements of nonlinear optical liquids in the visible and near-infrared spectral region. **Optical Materials Express**, v. 2, n. 11, p. 1588-1611, 2012. DOI: <https://doi.org/10.1364/OME.2.001588>. Disponível em: <https://opg.optica.org/ome/fulltext.cfm?uri=ome-2-11-1588&id=244327>. Acesso em: 22 out. 2024.
- [47] SWINEHART, Donald F. The beer-lambert law. **Journal of chemical education**, v. 39, n. 7, p. 333, 1962. DOI: <https://doi.org/10.1021/ed039p333>. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/ed039p333>. Acesso em: 22 out. 2024.
- [48] SUZAKI, Yasuzi; TACHIBANA, Atsushi. Measurement of the  $\mu\text{m}$  sized radius of Gaussian laser beam using the scanning knife-edge. **Applied optics**, v. 14, n. 12, p. 2809-2810, 1975. DOI: <https://doi.org/10.1364/AO.14.002809>. Disponível em: <https://opg.optica.org/ao/abstract.cfm?uri=ao-14-12-2809>. Acesso em: 22 out. 2024.
- [49] JIANG, Ke; SMITH, David A.; PINCHUK, Anatoliy. Size-dependent photothermal conversion efficiencies of plasmonically heated gold nanoparticles. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 117, n. 51, p. 27073-27080, 2013. DOI: <https://doi.org/10.1021/jp409067h>. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jp409067h>. Acesso em: 22 out. 2024.
- [50] RICHARDSON, Hugh H. *et al.* Experimental and theoretical studies of light-to-heat conversion and collective heating effects in metal nanoparticle solutions. **Nano letters**, v. 9, n. 3, p. 1139-1146, 2009. DOI: <https://doi.org/10.1021/nl8036905>. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/nl8036905>. Acesso em: 22 out. 2024.
- [51] The Engineering ToolBox. **Toluene**. 2025. Disponível em: [https://www.engineeringtoolbox.com/toluene-methylbenzene-properties-d\\_2095.html](https://www.engineeringtoolbox.com/toluene-methylbenzene-properties-d_2095.html). Acesso em: 02 abr. 2025.
- [52] RECKTENWALD, Gerald W. Finite-difference approximations to the heat equation. **Mechanical Engineering**, v. 10, n. 01, 2004. Disponível em: <https://webpace.science.uu.nl/~zegel101/MOLMODWISK/FDheat2.pdf>. Acesso em: 23 out. 2025.
- [53] WILLIAMS, Eleri; BROUSSEAU, E. B. Simulation and experimental study of nanosecond laser micromachining of commercially pure titanium. **Journal of Micro-and Nano-Manufacturing**, v. 4, n. 1, p. 011004, 2016. DOI: <https://doi.org/10.1115/1.4031892>. Disponível em: <https://asmedigitalcollection.asme.org/micronanomanufacturing/article-abstract/4/1/011004/366764/Simulation-and-Experimental-Study-of-Nanosecond>. Acesso em: 23 out. 2025.
- [54] LÓPEZ, Carlos A. *et al.* Crystal structure features of CsPbBr<sub>3</sub> perovskite prepared by mechanochemical synthesis. **ACS omega**, v. 5, n. 11, p. 5931-5938, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1021/acsomega.9b04248>. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/full/10.1021/acsomega.9b04248>. Acesso em: 01 maio 2025.