

Universidade Federal de Minas Gerais  
Departamento de Física - Instituto de Ciências Exatas  
Programa de Pós-graduação em Física

Everton Pereira de Andrade

**ESTUDO DE PROPRIEDADES OPTOELETRÔNICAS DO COMPOSTO DE  
COORDENAÇÃO  $Tb(H_3PTC)_3$**

Belo Horizonte  
2020

**ESTUDO DE PROPRIEDADES OPTOELETRÔNICAS DO COMPOSTO DE  
COORDENAÇÃO  $Tb(H_3PTC)_3$**

EVERTON PEREIRA DE ANDRADE

Orientador: Gustavo de Almeida Magalhães Sáfar

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de Minas Gerais como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Ciências.

Belo Horizonte  
2020

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

A553e Andrade, Everton Pereira de.  
Estudo de propriedades optoeletrônicas do composto de coordenação  
 $Tb(H_3PTC)_3$  / Everton Pereira de Andrade. – 2020.  
51f., enc. : il.

Orientador: Gustavo Almeida Magalhães Sáfar.  
Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Minas Gerais,  
Departamento de Física.  
Bibliografia: f. 44-47.

1. Propriedades ópticas. 2. Matéria condensada. 3. Transporte eletrônico.  
4. Optoeletrônica. 5. Fotoluminescência – teses.  
I. Título. II. Sáfar, Gustavo Almeida Magalhães. III. Universidade Federal de  
Minas Gerais, Departamento de Física.

CDU – 621.382 (043)



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS  
**Instituto de Ciências Exatas**  
**Programa de Pós-Graduação em Física**

**ATA DA SESSÃO DE ARGUIÇÃO DA 648ª DISSERTAÇÃO DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA DEFENDIDA POR EVERTON PEREIRA DE ANDRADE**, orientado pelo professor Gustavo de Almeida Magalhães Safar para obtenção do grau de **MESTRE EM FÍSICA**. Às 14:00 horas de oito de outubro de 2020, por videoconferência, reuniu-se a Comissão Examinadora, composta pelos professores **Gustavo de Almeida Magalhães Safar** (Orientador - Departamento de Física/UFMG), **Cristiano Fantini Leite** (Departamento de Física/UFMG) e **Marcos Antônio Ribeiro** (Departamento de Química/UFES) para dar cumprimento ao Artigo 37 do Regimento Geral da UFMG, submetendo o bacharel **EVERTON PEREIRA DE ANDRADE** à arguição de seu trabalho de dissertação, que recebeu o título de **“Estudo De Propriedades Optoeletrônicas do Composto de Coordenação  $Tb(H_3PTC)_3$ ”**. O candidato fez uma exposição oral de seu trabalho durante aproximadamente 50 minutos. Após esta, os membros da comissão prosseguiram com a sua arguição e apresentaram seus pareceres individuais sobre o trabalho, concluindo pela aprovação do candidato.

Belo Horizonte, 08 de outubro de 2020.

Prof. Gustavo de Almeida Magalhães Safar

Orientador do estudante

Departamento de Física/UFMG

Prof. Cristiano Fantini Leite

Departamento de Física/UFMG

Prof. Marcos Antônio Ribeiro

Departamento de Química/UFES

#### Candidato



Documento assinado eletronicamente por **Gustavo de Almeida Magalhaes Safar, Professor do Magistério Superior**, em 09/10/2020, às 14:01, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Everton Pereira de Andrade, Usuário Externo**, em 09/10/2020, às 14:40, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Marcos Antônio Ribeiro, Usuário Externo**, em 09/10/2020, às 17:46, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).

---



Documento assinado eletronicamente por **Cristiano Fantini Leite, Professor do Magistério Superior**, em 15/10/2020, às 21:54, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).

---



Documento assinado eletronicamente por **Pedro Ernesto Schiavinatti Tavares, Professor do Magistério Superior**, em 27/10/2020, às 22:23, 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.ufmg.br/sei/controlador\\_externo.php?acao=documento\\_conferir&id\\_orgao\\_acesso\\_externo=0](https://sei.ufmg.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0), informando o código verificador **0307141** e o código CRC **1D606977**.

---

*"Você não entendeu, você acha que entendeu, isso quer dizer que você não entendeu, entendeu?"*

*Hatake, Kakashi.*

# Agradecimentos

Várias pessoas contribuíram no percurso desse projeto. Um agradecimento especial deixo ao meu orientador, Gustavo Sáfar, por todo o apoio, paciência, conhecimento transferido e direcionamento no decorrer desse processo. Não posso deixar de agradecer a minha família por todo apoio, não só durante a realização do mestrado, mas um apoio que se inicia muito antes. Em especial, gostaria de agradecer meus pais, Ervio e Dulcinéia por todo amor, carinho, apoio e fé em mim, além do meu irmão Esdras que é um dos meus grandes incentivadores. A minha esposa Gabriela Fernanda deixo meu muito obrigado por cuidar de mim de maneira incondicional e dar apoio mais do que o necessário para seguir em frente. Minha família de quatro patas não poderia ser esquecida, e deixo aqui meu agradecimento a Floquinha, Filó e Belinha. Minha eterna gratidão eu deixo à Sígma, por me dar um imenso suporte emocional e me deixar mais forte do que eu poderia imaginar. Estendo, ainda, o agradecimento aos meus colegas de laboratório, professores e alunos, pelas boas resenhas e convivência. Aos meus colegas de curso, mesmo os que já formaram ou se mudaram, mas que mantivemos as boas conversas e debates por meio de plataformas de mensagens virtuais. Agradeço, também, aos colaboradores Olivier Plantevin, Wallace Doti do Pim e seus alunos. Várias outras pessoas são responsáveis por todo o acontecimento até aqui, e possuem minha gratidão, apesar de não serem citadas diretamente neste tópico eu deixo meus sinceros muito obrigado. Agradeço igualmente as agências financiadoras que custearam este projeto: ao CNPQ (INCT), à CAPES (PROEX) e à FAPEMIG.

# Resumo

Um novo composto derivado de perileno se mostra como um material com grande potencial para compor um OLED (*Organic Light Emitting Diode*) branco que se mantém estável quando submetido a alta temperatura ( $\sim 700K$ ). Com uma síntese solvotérmica de fácil acesso, que permite a produção em larga escala, e preservando a estrutura molecular do precursor (PTCDA), o  $Tb(H_3PTC)_3$  é um composto altamente luminescente com estrutura trilobada. O trabalho mostra que um controle da espessura do filme de  $Tb(H_3PTC)_3$  pode ser usado para selecionar o comprimento de onda desejado para luminescência emitida pelo material. Três fenômenos excitônicos são identificados nos espectros de fotoluminescência, que são analisados com variação de temperatura (10K à 300K), e identificados com uma análise de tempo de vida do sinal luminoso. Os resultados mostram interações de fônons com éxcitons e sugerem a aniquilação de tríons como um dos principais fenômenos presentes. Medidas de XANES e EXAFS juntamente com o cálculo de DFT mostram a estrutura desse novo material.

**Palavras-chave:**  $Tb(H_3PTC)_3$ ; PTCDA; WOLED; OLED; Óptica; Fotoluminescência; Propriedades Eletrônicas; Moléculas Luminescentes.

# Abstract

A new perylene derivative compound with high potential to make a stable white OLED with higher temperatures (until  $\sim 700K$ ) was developed. It was done preserving the molecular structure of its precursor, PTCDA, with an easy solvothermal synthesis, enabling large scale production. The  $Tb(H_3PTC)_3$  have a high luminescence signal and a trilobed structure. This work shows that a film thickness control can be used to select the intended material emission wavelength. Three exciton phenomena were found in photoluminescence (PL) spectra and the time dependent-PL (in 10K - 300K range) and time-decay measurements were analyzed. The results show exciton-phonon interaction and suggests that a trion annihilation is one of the present phenomena. XANES and EXAFS measurements along with DFT calculation show the material molecular structure.

**Keywords:**  $Tb(H_3PTC)_3$ ; PTCDA; WOLED; OLED; Optics; Photoluminescence; Electronic Properties; Luminescence Molecules.

# Sumário

<b>1</b>	<b>Introdução</b>	<b>11</b>
<b>2</b>	<b>Revisão Bibliográfica</b>	<b>12</b>
2.1	Luminescência . . . . .	12
2.2	Éxcitons . . . . .	15
<b>3</b>	<b>Amostras e Técnicas de Caracterização</b>	<b>18</b>
3.1	Amostras . . . . .	18
3.1.1	$Tb(H_3PTC)_3$ . . . . .	18
3.1.2	Solução de $Tb(H_3PTC)_3$ . . . . .	19
3.2	Técnicas de Caracterização . . . . .	20
3.2.1	Microscopia de Tunelamento Eletrônico . . . . .	20
3.2.2	Espectroscopia por Tunelamento Eletrônico . . . . .	21
3.2.3	Fotoluminescência . . . . .	22
3.2.4	Eletroluminescência . . . . .	23
3.2.5	Microscopia de Força Atômica . . . . .	24
3.2.6	Espectroscopia Raman . . . . .	25
3.2.7	Cálculo por Teoria do Funcional de Densidade (DFT) . . . . .	26
3.2.8	XANES e EXAFS . . . . .	26
3.2.9	Espectroscopia de Absorção no Infravermelho . . . . .	27
<b>4</b>	<b>Resultados e Discussão</b>	<b>30</b>
4.1	$Tb(H_3PTC)_3$ . . . . .	30
4.1.1	IR . . . . .	30
4.1.2	XANES e EXAFS . . . . .	31
4.1.3	Fotoluminescência . . . . .	33
4.1.4	DFT . . . . .	36
4.1.5	Espectroscopia Raman . . . . .	39
4.1.6	TGA . . . . .	40
	<b>Conclusão</b>	<b>42</b>

## *SUMÁRIO*

<b>Perspectivas</b>	<b>43</b>
<b>Referências Bibliográficas</b>	<b>44</b>
<b>Apêndices</b>	<b>48</b>

# Capítulo 1

## Introdução

Um estudo de propriedades ópticas realizado em um composto de coordenação, nomeado  $Tb(H_3PTC)_3$ , que é sintetizado a partir de processo solvotérmico, tendo PTCDA e Térbio (Tb) como precursores é realizado nesse projeto. Medidas de luminescência variando temperatura explicitam três processos excitônicos que são determinados por medidas de tempo de decaimento do sinal de PL (fotoluminescência). Os fenômenos responsáveis pela luminescência do  $Tb(H_3PTC)_3$  são éxcitons, nomeados como *Éxciton de Frenkel*, *CT-low* e *CT-high*. A estrutura molecular é investigada, com medidas de XANES e EXAFS, e calculada via DFT. A sua resistência a temperaturas é investigada com uma análise térmica (TGA).

Os dados obtidos são analisados depois de uma breve explicação sobre os fenômenos físicos envolvidos. As técnicas utilizadas para análise e caracterização são mostradas e explicadas. A síntese do material se mostra simples, e é detalhada no trabalho.

## Capítulo 2

# Revisão Bibliográfica

Nessa seção uma revisão bibliográfica dos principais fenômenos e processos físicos, que são fundamentais para essa dissertação, serão abordados e explicados. O processo principal é a *Luminescência* (Seção 2.1), um processo quântico que pode ser considerado um dos fenômenos básicos para entender a física dos fótons quando interagem com a matéria condensada, seja sólida ou líquida. O fenômeno de *Éxcitons* (Seção 2.2) também é explicado, revelando um dos fenômenos possíveis quando se trata de uma estrutura de vários átomos/moléculas interagentes, os sólidos.

### 2.1 Luminescência

A luminescência é um processo de emissão espontânea de luz que não é originado pelo calor. O fenômeno ocorre quando um elétron, que está num certo nível eletrônico, é excitado para um outro nível e então decai para seu estado fundamental. A conservação de energia é obedecida, então, durante o decaimento do elétron para o nível eletrônico inicial, um fóton com uma energia igual a diferença de energia dos dois níveis é emitido.

A Figura 2.1 é uma ilustração de um processo de fotoluminescência de maneira bem geral. O elétron que está no nível fundamental é excitado pela energia originária de um fóton incidente (lembrando que a energia de um fóton é dado por  $E = h\nu$ ), que pode ser visualizado na Figura 2.1 (a). Se a energia do fóton for tal que:

$$E_{Inc} = E_{exc^o} - E_{fund} \quad (2.1)$$

onde  $E_{Inc}$  é a energia do fóton incidente,  $E_{exc^o}$  é a energia do nível excitado e  $E_{fund}$  é a energia do nível fundamental, o elétron é promovido para o nível excitado, igual o ilustrado na Figura 2.1 (b). No processo de decaimento, onde o elétron retorna para o seu estado fundamental, um fóton é emitido com energia igual a diferença de energia entre o

estado excitado e o estado inicial (Figura 2.1 (c)), ou seja:

$$E_{Emi} = E_{exc} - E_{fund} \quad (2.2)$$

onde  $E_{Emi}$  é a energia do fóton emitido e  $E_{exc}$  é a energia do estado excitado inicial, antes do decaimento. Nesse processo descrito, estamos considerando o processo de fotoluminescência, desconsiderando outras interações. Quando essa mesma situação é tratada em um conjunto de átomos, por exemplo em cristais, outros efeitos podem ser observados. Um desses efeitos é o *Éxciton* (Seção 2.2).

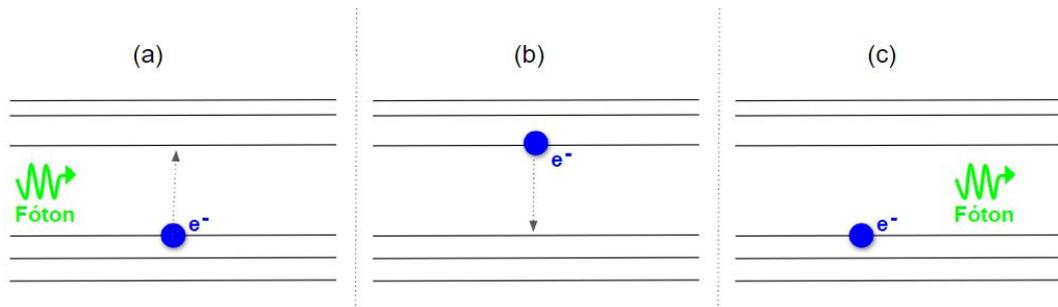


Figura 2.1: Esquematização do fenômeno de fotoluminescência. Em (a) um fóton com energia suficiente é incidido em um elétron que, em (b), é promovido para um nível excitado de energia. Em (c) esse elétron decai de volta ao nível inicial emitindo um fóton com energia igual a diferença de energia entre os níveis.

A luminescência pode ser causada por outros meios de excitação, não apenas com luz (fótons). Um outro meio é a eletroluminescência, que utiliza de corrente elétrica para excitar o elétron do estado fundamental para o estado excitado, o que ocorre normalmente através da injeção de elétrons pela aplicação de um potencial elétrico. O restante do processo, o decaimento, é idêntico em ambos os casos. Apesar de ter outros meios de excitação, podemos usar a fotoluminescência como base para explicação do fenômeno. Já que estamos tratando de um fenômeno que necessita de uma energia inicial para promover o elétron de um nível eletrônico para o outro, tanto faz o meio utilizado para injetar essa energia no elétron.

Quando mais átomos estão envolvidos no processo, ou seja, quando vamos tratar do processo de luminescência em um sólido, utilizamos o *Teorema de Bloch*, que trata da repetição de átomos em uma estrutura periódica. Os estados de Bloch e sua função de onda pode ser descrito da seguinte maneira:

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \quad (2.3)$$

onde  $\mathbf{k}$  é o vetor de onda e  $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$  é uma função que descreve a periodicidade da estrutura. Ao impor periodicidade em um sistema, os níveis de energia se tornam bandas de energia. Uma estrutura sólida passa a ter um intervalo de energia permitido, um intervalo contínuo,

ao invés de níveis discretos. Assim, um elétron da banda de valência, se receber energia suficiente, é promovido para a banda de condução e esse, posteriormente, decai emitindo um fóton equivalente a diferença de energia das bandas (Figura 2.2), desde que as regras de seleção sejam obedecidas [1].

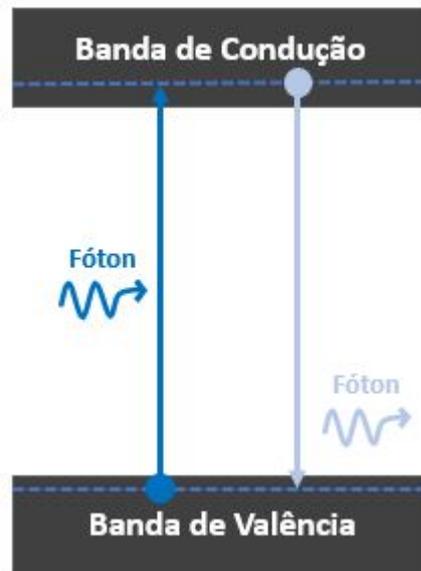


Figura 2.2: Em sólidos os estados de energia permitidos deixam de ser níveis discretos e passam a formar bandas. Em azul escuro um fóton incide em um elétron que o promove pra banda de condução. Em azul claro o elétron decai da banda de condução para a banda de valência emitindo um fóton.

Um conceito muito importante quando se fala em bandas de energia, é o conceito de densidade de estados. As moléculas livres possuem energias discretas, tanto para os estados eletrônicos como para os estados vibracionais (relacionado aos fônons), mas em um sólido há formação de bandas e as energias possuem um espectro contínuo.

O número de estados contidos em um certo intervalo de energia em uma banda é convencionalmente expressa em termos da função densidade de estados ( $g(E)$ ). Sendo um intervalo de energia entre as energias  $E$  e  $E + dE$ , a densidade de estados  $g(E)dE$  é definida como o número de estados existentes nesse intervalo. Geralmente, para calcular  $g(E)$ , primeiramente é calculado a densidade de estados no espaço dos momentos ( $g(k)$ ) e, então,  $g(E)$  é calculado usando a seguinte relação:

$$g(E) = g(k) \frac{dk}{dE}. \quad (2.4)$$

Conhecer a função  $g(E)$  é crucial para o cálculo dos espectros de absorção e emissão das transições eletrônicas entre as bandas de energia.

## 2.2 Éxcitons

O conceito de Éxciton surge quando um elétron é promovido para a banda de condução e, devido a essa promoção, um buraco é deixado na banda de valência. Ao ser promovido para a banda de condução, o elétron, que tem carga negativa, deixa um nível de energia vago na banda de valência, ou seja, o elétron deixa um *buraco* com carga efetiva positiva (de mesmo módulo). As cargas opostas criadas podem ser atraídas uma pela outra através de *interação coulombiana*. Essa interação atrativa cria uma possibilidade de transição óptica (um fóton pode ser criado a partir de um decaimento do elétron para o estado inicial). Essa possibilidade surge pela criação de uma interação entre o elétron e o buraco, conhecido como par elétron-buraco. Esse par, de carga neutra, é conhecido como *Éxciton*.

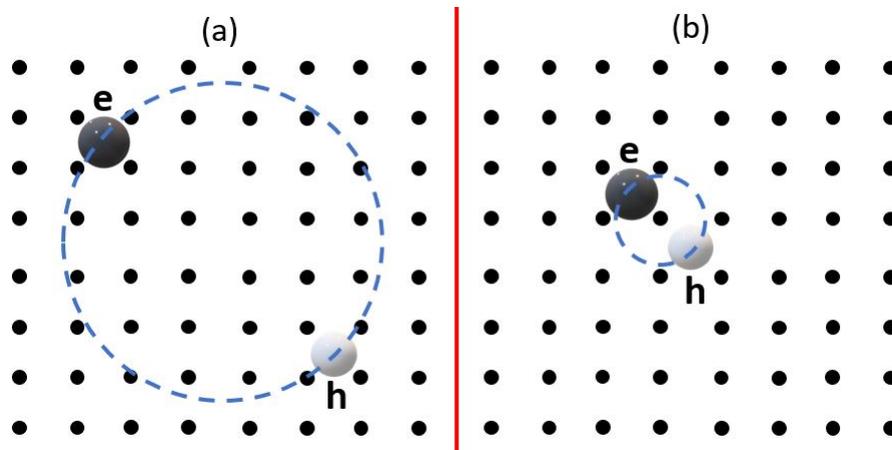


Figura 2.3: Formação de éxcitons (par elétron-buraco). Em (a) um éxciton livre é ilustrado enquanto, em (b), tem-se um éxciton de Frenkel.

A Figura 2.3 ilustra dois tipos de éxcitons, um com energia de interação fraca (Figura 2.3 (a)), conhecido como *Éxciton de Wannier-Mott*, e o outro fortemente interagente (Figura 2.3 (b)), conhecido como *Éxciton de Frenkel*. O Éxciton de Wannier-Mott possui um raio de interação maior, o que ocasiona numa força de interação mais fraca, levando-o a ser chamado de *éxciton livre*. Esse tipo de éxciton é normalmente observado em semicondutores. Vários átomos podem estar separando o elétron ( $e$ ) e o buraco ( $h$ ) que estão em órbita. Em contraste, o Éxciton de Frenkel tem uma força de interação forte e, como consequência, o raio da órbita é pequeno. Poucos átomos são encontrados entre o par elétron-buraco nesse caso e é mais comum em materiais isolantes e cristais moleculares. A mobilidade desse tipo de éxciton é bem pequena.

Os dois tipos de éxcitons vistos até então, são pares de elétron-buraco existentes dentro de uma mesma molécula. É possível que exista uma interação elétron-buraco em sólidos mesmo que o elétron pertença a uma molécula e o buraco a outra molécula diferente (Figura 2.4). Esse tipo de interação é conhecido como *Éxciton Charge-Transfer* ou *Éxciton CT*.

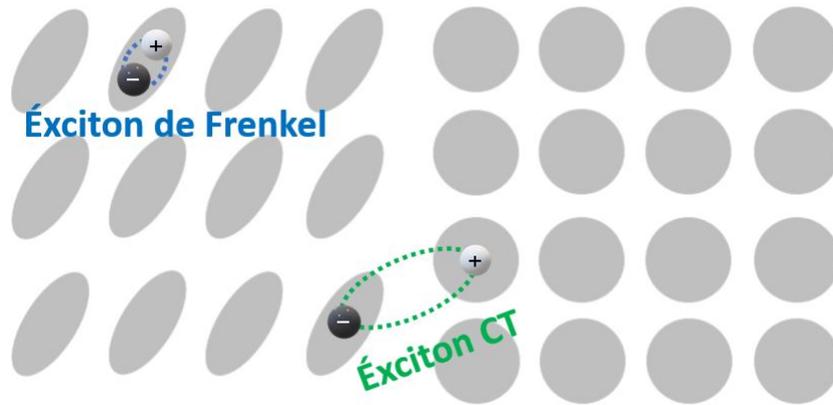


Figura 2.4: Em azul um excíton de Frenkel é mostrado como sendo um par elétron-buraco que existem na mesma molécula. Em verde o par se estende a duas moléculas diferentes, chamado de excíton CT.

Atualmente, se encontra várias abordagens para o cálculo da energia de ligação do excíton, desde teorias microscópicas, que é o caso do *tight-binding* ou do DFT [2–4], como métodos de massa efetiva [5] e métodos de Monte-Carlo [6]. O que se sabe, é que o campo elétrico entre as cargas na mono-camada do material não está contido apenas na própria mono camada, mas também se espelha pelo meio em sua volta. Assim, as propriedades dielétricas alteram a magnitude e a forma da interação Coulombina.

Muitos sistemas são constituídos por vácuo(ar) + monocamada + substrato, quando se trata de uma abordagem experimental. Devido a diferença entre as constantes dielétricas do vácuo, do substrato e da monocamada, é observado um efeito de blindagem na interação elétrica. O potencial efetivo, em duas dimensões, para o excíton é proporcional a  $\frac{1}{r}$ , para distâncias grandes, e a  $\log(r)$  para distâncias menores, e pode ser escrito como:

$$V_{2D}(r) = -\frac{\pi e^2}{2r_0} \left[ H_0 \left( \frac{1 + \epsilon_s}{2r_0} r \right) - Y_0 \left( \frac{1 + \epsilon_s}{2r_0} r \right) \right] \quad (2.5)$$

onde  $H_0$  e  $Y_0$  são as funções de Struve e Bessel,  $\epsilon_s$  é a constante dielétrica do substrato,  $r$  é a coordenada relativa entre o elétron e o buraco ( $\vec{r} = \vec{r}_e - \vec{r}_b$ ) e  $r_0$  é a distância de blindagem [7]. Não há um consenso para a forma de calcular a distância de blindagem, algumas referências a consideram um parâmetro fenomenológico [8], enquanto outras a determinam via cálculos *ab-initio* [9].

Um outro fenômeno, que é muito parecido com o excíton, é quando um elétron ou um buraco interagem com um excíton. Esse fenômeno é conhecido como *Tríon*, onde a interação de um excíton com um buraco forma um *Tríon Positivo* e a interação de um excíton com um elétron forma um *Tríon Negativo*.

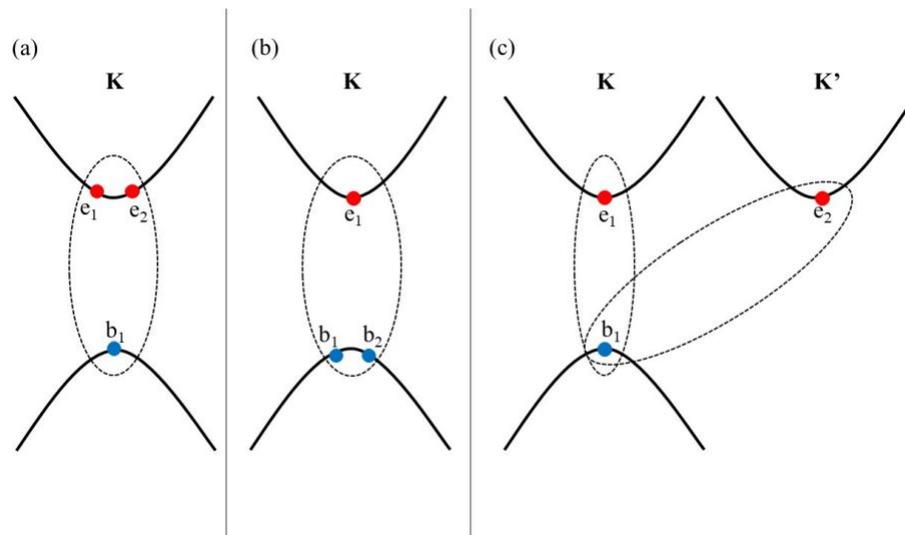


Figura 2.5: Representação esquemática, no espaço dos momentos, de (a) Tríon Negativo no vale  $\mathbf{K}$ , de (b) Tríon Positivo no vale  $\mathbf{K}$  e de (c) Tríon Negativo com um elétron do vale  $\mathbf{K}$  e outro elétron do vale  $\mathbf{K}'$  [7].

## Capítulo 3

# Amostras e Técnicas de Caracterização

Esta seção do trabalho está dividida em duas subseções. A primeira subseção trata de explicar sobre as amostras de  $Tb(H_3PTC)_3$  utilizadas durante o percurso do trabalho, desde características iniciais, método de preparação até a preparação para medições pelas técnicas de caracterização. A segunda parte é destinada a explicação das técnicas de caracterização, fazendo uma breve explicação dos fenômenos físicos envolvidos.

### 3.1 Amostras

De maneira geral, o  $Tb(H_3PTC)_3$  um composto novo, não registrado na literatura, que foi sintetizado durante o trabalho, tem as suas propriedades optoeletrônicas analisadas neste trabalho. A síntese solvotérmica nos leva a uma amostra em pó de cor avermelhada. O estado mais estudado do material é a solução de  $Tb(H_3PTC)_3$ , onde o material é solubilizado em água. Um detalhamento maior das amostras é feito a seguir, nas subseções referentes a cada amostra.

#### 3.1.1 $Tb(H_3PTC)_3$

O  $Tb(H_3PTC)_3$ , é um material com intensa luminescência, facilmente observada a olho nú, que possui um amplo caminho de pesquisa e investigação pela frente. A síntese é simples e financeiramente viável, tornando-o um material, acessível e com possibilidade de fabricação em larga escala, caso o mesmo venha a ser parte de um dispositivo. O desenvolvimento de dispositivos optoeletrônicos de base orgânica que sejam leves, flexíveis, duráveis, fáceis de fabricar e baratos é de grande interesse [10]. O detalhamento da síntese é o seguinte: uma solução aquosa de nitrato de térbio III hexahidratado  $Tb(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  (0.069 g, 0.15 mmol, 8.0 mL), é adicionado via gotejamento em uma suspensão aquosa de dianidrido de perileno-3,4,9,10-tetracarboxílico (PTCDA) (0.0588 g, 0.15 mmol, 7.0 mL) sendo misturando, aberto ao ambiente, por, aproximadamente 5 minutos. É feito a adição de quatro gotas de ácido acético concentrado, que resulta em uma suspensão. Em seguida

o composto é aquecido em duas etapas em sistema fechado. A primeira é o aquecimento até chegar a 150°C por 3 h. Então, a temperatura é fixada em 150°C por 24 h. Finalmente, o resfriamento é feito em 48 h até que o composto atinja a temperatura ambiente. O material resultante é isolado como um sólido policristalino de cor avermelhada (Figura 3.1 (a)), que é coletado por centrifugação, por 25min a 6000rpm, lavado três vezes com água deionizada e, então, seco sob vácuo.

### 3.1.2 Solução de $Tb(H_3PTC)_3$

Para produção de filmes finos, é interessante a utilização de  $Tb(H_3PTC)_3$  em forma de solução. Utilizando uma pequena quantidade de *n*-metilpirrolidona (*NMP*) para solubilizar o  $Tb(H_3PTC)_3$ , pois o material não é solúvel diretamente em água, e depois o adicionando em água destilada é possível fazer uma solução aquosa do material. Para isso, é necessário que o *NMP* e o pó de  $Tb(H_3PTC)_3$ , com concentração igual a  $(3.6 \pm 0.9)10^{-2} g/l$ , sejam esquentados em *banho maria* durante, aproximadamente, 5 horas em uma temperatura constante de  $(87 \pm 2)^\circ C$ . Após esse tempo temos uma solução que, então, é diluída em água destilada (uma parte de solução para setenta partes de água destilada). Após algumas semana da realização da síntese da solução é iniciado um processo de decantação e a solução se torna uma suspensão, conforme pode ser visto na Figura 3.1.

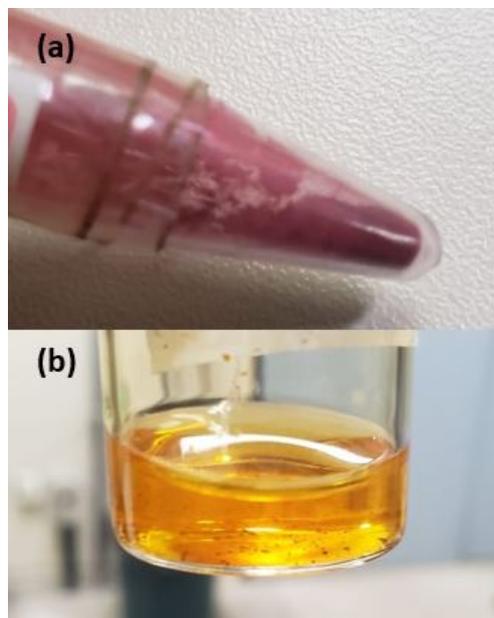


Figura 3.1: Amostras de  $Tb(H_3PTC)_3$ . Em (a) amostra em pó e em (b) amostra solubilizada em água.

Para a produção de filmes finos, é depositado uma gota da solução aquosa de  $Tb(H_3PTC)_3$  sobre um substrato, nesse caso em substratos de ouro (111), de superfície plana obtida por tratamento com chama redutora de hidrogênio, e silício (100) coberto por uma camada de óxido. A gota é depositada sobre o substrato de maneira que não haja espalhamento

e, então, o conjunto é aquecido em uma chapa aquecedora em uma temperatura abaixo da temperatura de ebulição da água, para que a evaporação seja lenta e não haja grandes riscos de degradação da estrutura da amostra (*riscos que foram excluídos após medida de TGA, que mostrou resistência a altas temperaturas, ver a Seção 4.1.6*), mantendo as condições desejadas da amostra. Essa temperatura de aquecimento para realização da secagem, é de  $(83 \pm 2)^\circ\text{C}$ . A amostra tem uma aparência transparente, um filme fino, mas a marca de secagem da gota fica visível devido ao acúmulo nas bordas.

## 3.2 Técnicas de Caracterização

Esta seção mostra uma breve explicação sobre as técnicas de caracterização utilizadas para estudar as amostras de  $Tb(H_3PTC)_3$  e aprendidas durante a realização do mestrado.

### 3.2.1 Microscopia de Tunelamento Eletrônico

A microscopia de tunelamento eletrônico (*Scanning Tunneling Microscopy - STM*) utiliza do fenômeno de tunelamento quântico para inferir topografia em escala atômica. [11] Para isso, é necessária uma ponta de material condutor, normalmente feita de Tungstênio (W) ou de uma liga de platina-irídio (Pt-Ir), que termina em um único átomo. Essa ponta é aproximada da superfície do material que deseja-se medir e, aplicando uma diferença de tensão entre ambos, pode ocorrer o tunelamento de elétrons através da barreira de ar/vácuo entre eles, ou seja, a ponta se aproxima da amostra, mas não tem um contato físico.

Um sistema de piezos elétricos fica responsável pelo movimento dos eixos  $x$ ,  $y$  e  $z$ . Uma ilustração esquemática do funcionamento é mostrado na Figura 3.2 para um melhor entendimento. Primeiramente, uma aproximação em  $z$  deve ser feita de maneira grosseira e, então, ao se definir uma diferença de tensão entre a amostra e a ponta, uma aproximação fina é realizada utilizando um software responsável pelo controle do piezoelétrico. A princípio, pelo fato do sistema ser aterrado, a ponta encontra-se na mesma tensão da amostra. Se estabelece que, quando  $V > 0$  tem-se transferência de elétrons dos estados ocupados da ponta para os estados desocupados da amostra. Quando  $V < 0$  o processo de tunelamento é inverso, os elétrons dos estados ocupados da amostra migram para os estados desocupados da ponta. Uma vez que a tensão ( $V$ ) se estabiliza, a diferença de tensão pode ser variada para coleta de informações e, durante a varredura, fazer uma imagem de corrente e/ou topografia.

Para formar uma imagem de topografia, a corrente no sistema é selecionada para ser constante, durante a varredura em  $x$  e  $y$ , quando a ponta encontra uma irregularidade, afim de manter a corrente constante, a tensão é variada para afastar ou aproximar a ponta. O aparato possui um sistema de *feedback* para controlar o piezo elétrico e fazer

as compensações. Uma irregularidade que diminui a corrente de tunelamento, ou seja, quando a ponta fica à uma distância maior da amostra, induz uma variação da tensão, pelo sistema, que compensa de maneira a aumentar a corrente para o valor fixado. Quando se depara com uma irregularidade que aumenta a corrente de tunelamento acontece o inverso, a tensão é alterada de maneira a diminuir a corrente, voltando para o valor fixado. Dessa maneira, analisando a variação da diferença de tensão entre a ponta e a amostra o software consegue reproduzir uma imagem de topografia do material.

De maneira análoga, é possível fixar a distância no eixo  $z$  do sistema. Diferente do caso para inferir uma imagem de topografia, dessa vez o sistema mudara a tensão para manter a distância entre a ponta e o ponto de varredura na amostra constante, produzindo uma variação de corrente. Assim é inferido uma imagem de corrente do material medido.

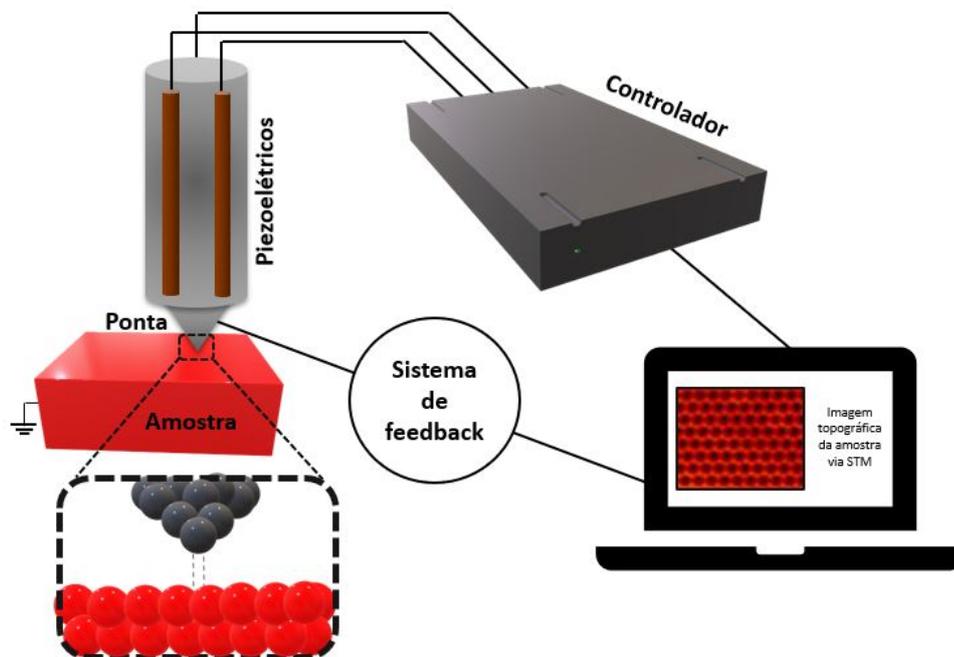


Figura 3.2: Ilustração de um microscópio de tunelamento realizando a medição de uma amostra.

Além das imagens de topografia e corrente, o STM permite medir a densidade de estados eletrônicos do material, pela técnica de espectroscopia por tunelamento eletrônico, que vai ser melhor discutido na seção 3.2.2.

### 3.2.2 Espectroscopia por Tunelamento Eletrônico

A Espectroscopia por Tunelamento Eletrônico (*Scanning Tunneling Spectroscopy - STS*) é uma técnica capaz de estudar a densidade eletrônica de um material, muito utilizada como uma técnica de caracterização. [11] Para fazer tal medida, a ponta do microscópio de tunelamento é mantida em uma posição fixa, no eixo  $z$ , e então um intervalo de tensão e uma velocidade de varredura são determinados pelo usuário. O sistema é

responsável por percorrer pelas tensões pré-determinadas e medir o comportamento da corrente de tunelamento em função da energia dos elétrons.

Para justificar como um gráfico  $V$  versus  $I$  (tensão por corrente de tunelamento) resultará em informações da densidade eletrônica do material, consideramos que a ponta e o material estão suficientemente afastados de maneira que não haja troca de elétrons entre eles, ou seja, que estejam a uma distância que garanta que a interação da ponta com a amostra não interfira com o *Hamiltoniano* de cada uma das partes, que o elétron esteja sujeito a uma simples soma de *Hamiltoniano* com a amostra. Quando ocorre o tunelamento, com a aplicação de uma diferença de potencial entre o sistema ponta-amostra, a tendência dos elétrons será de tunelar dos estados ocupados da ponta, por exemplo se a diferença de potencial for positiva, para os estados desocupados da amostra até que o nível de Fermi entre ambos se iguale. A densidade de estados é medida localmente, então as informações obtidas pelo STS é da densidade de estados naquele ponto específico do sistema ponta-amostra. A corrente de tunelamento  $I$  é proporcional a:

$$I \propto \int_0^{eV} LDOS_{ponta}(E_F^T + \epsilon) \cdot LDOS_{amostra}(E_F^S - eV + \epsilon) d\epsilon, \quad (3.1)$$

onde  $V$  é a tensão aplicada,  $LDOS_{ponta}$  e  $LDOS_{amostra}$  representam a densidade de estados local da ponta e da amostra, respectivamente.

Uma boa aproximação é considerar a densidade de estados da ponta constante. Assim a relação da densidade de estados da amostra com a corrente de tunelamento em função da tensão é dada por:

$$\frac{dI}{dV} \propto LDOS_{ponta}(E_F^T) \cdot LDOS_{amostra}(E_F^S + eV). \quad (3.2)$$

Então a os espectros de tunelamento  $dI/dV$  (STS) fornece, essencialmente, informações a respeito da densidade local de estados da amostra, proporcionando o estudo das propriedades eletrônicas da mesma.

### 3.2.3 Fotoluminescência

A fotoluminescência é um fenômeno óptico de emissão de luz, por materiais, após absorção de energia de fótons. [12] O processo de excitação pode ser realizado incidindo luz em um material semiconductor e com gap direto utilizando um laser ou uma lâmpada. Assim, os elétrons da banda de valência são excitados para a banda de condução, desde que os fótons incidentes tenham energia igual ou superior a energia do gap do material. O processo de promoção dos elétrons cria buracos na banda de valência. A recombinação do elétron promovido com o buraco emite um fóton com energia igual a diferença de energia entre eles, igual o ilustrado na Figura 2.1.

No processo de recombinação, o fóton emitido na luminescência não tem que ter a

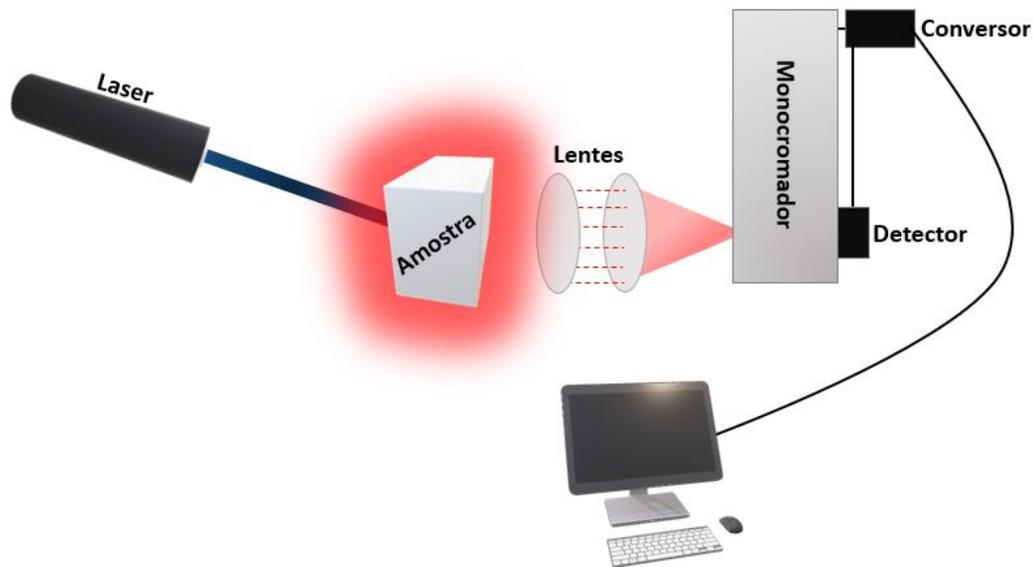


Figura 3.3: Exemplificação de um aparato para medida de luminescência de um material. Uma fonte de luz incide sobre a amostra, que luminesce. A luz é colimada por lentes, direcionada a um monocromador e, então, os dados são processados por um computador.

mesma energia, necessariamente, do fóton incidente. Esse efeito se deve a processos internos que podem ocorrer no material, como a produção de fônons. Os efeitos de absorção do material, produção de fônons e outros, podem ser analisados por espectroscopia de fotoluminescência.

O aparato (Figura 3.3) para realização de espectroscopia consiste em um laser, ou lâmpada, cuja luz será incidida no material. Esse laser pode ser sintonizável ou com comprimento de onda fixa, desde que o comprimento de onda seja igual ou maior que o gap do material analisado. Um conjunto de lentes é utilizado para garantir que os fótons emitidos pelo material sejam direcionados a um espectrômetro e, então, processados em um computador. A utilização de vários comprimentos de onda de excitação, um de cada vez, permite fazer um mapa de luminescência do material.

Uma técnica amplamente utilizada, derivada da fotoluminescência, é a microluminescência ( $\mu PL$ ). A microluminescência tem a mesma base física e o aparato é similar. A diferença consiste em um microscópio confocal que é adicionado e utilizado para incidir o feixe de laser em um ponto específico da amostra.

### 3.2.4 Eletroluminescência

O processo de eletroluminescência se parece muito com o processo de fotoluminescência, discutido na seção 3.2.3. A principal diferença é o meio de excitação, que nesse processo a luminescência é gerada após uma excitação via corrente elétrica (ver Figura 3.4). [12] Um dispositivo muito conhecido que utiliza o processo de eletroluminescência é o LED (*light emitting diodes* - diodos emissores de luz).

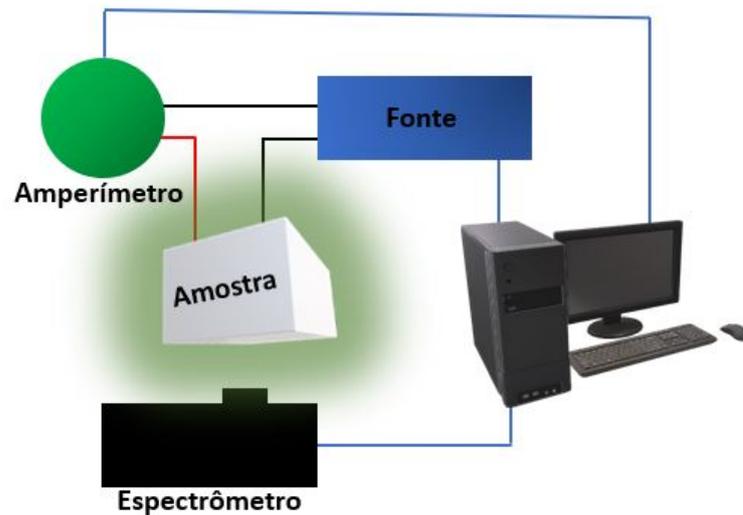


Figura 3.4: Funcionamento de uma medida de eletroluminescência. Um dispositivo elétrico é usado para luminescer uma amostra a partir de corrente elétrica.

### 3.2.5 Microscopia de Força Atômica

A Microscopia de Força Atômica (*Atomic Force Microscopy - AFM*) é uma técnica utilizada para o estudo de morfologia e propriedades térmicas, elétricas e magnéticas de superfície. [13] Uma das vantagens do *AFM* é a possibilidade de mapeamento topográfico independentemente do material ser condutor ou isolante. [14] Além de não se restringir a medidas de superfície de materiais, estendendo-se a materiais líquidos. Basicamente, o *AFM* pode ser visto como uma ponta examinadora muito fina sobre a superfície de uma amostra que, durante a varredura, é sensível a interação entre a ponta e a amostra.

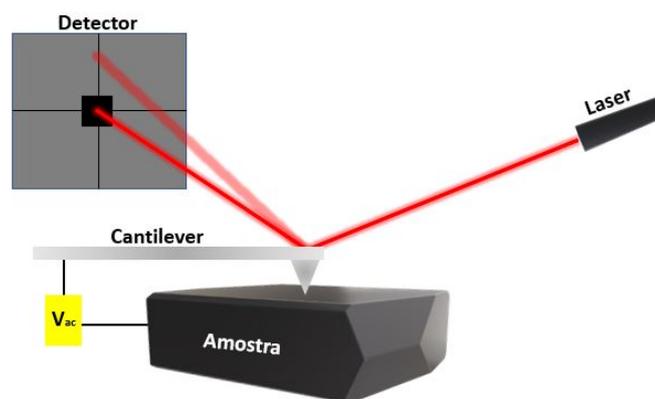


Figura 3.5: Ilustração de um microscópio AFM. De acordo com a realização da medição, o cantilever se distorce devido à superfície e o laser refletido é detectado em certa posição no detector.

De modo geral, o funcionamento de um *AFM* (ilustrado na Figura 3.5) pode ser descrito da seguinte maneira. A sonda fica posicionada em uma haste flexível, chamada de *cantilever*, que é montada em um estágio piezoelétrico, calibrado, que pode se mover pre-

cisamente em  $x$ ,  $y$  e  $z$ . O controle, via software, permite que a sonda faça varreduras bem definidas sobre a superfície da amostra. Um feixe de laser é focado no cantilever e refletido de modo a ser coletado por um detector sensível à posição. Durante o escaneamento, o cantilever se deforma obedecendo a lei de Hooke - a sonda sobe e desce ao encontrar algum relevo - defletindo o laser refletido para uma posição diferente no detector, que possui um mecanismo de feedback. O sistema do AFM interpreta a mudança de posição do feixe de maneira a mapear a topografia da superfície da amostra, ou seja, representando a diferença de força na interação da ponta com a amostra em cada ponto, durante a varredura.

Os AFMs modernos possuem dois modos de obtenção de imagem, o modo contato e o modo dinâmico. No modo contato, a ponta se mantém em contato com a amostra continuamente e é possível obter imagens de alta resolução, mas o contato direto e contínuo entre a ponta e a amostra durante a varredura ocasiona em uma força lateral significativa, que pode distorcer a amostra ao final da varredura ou, caso a amostra não esteja bem aderida no substrato, a remoção da amostra. No modo dinâmico - modo semi-contato -, há um contato intermitente. Nesse modo, a ponta vibra com uma frequência característica, tocando a superfície da amostra apenas por um pequeno intervalo de tempo de seu movimento oscilatório. Assim, a amostra tem o relevo original mais preservado que no modo contato. Ainda existe o modo não-contato, onde a sonda oscila com uma frequência constante, mas toca a superfície por um tempo limitado. A resolução do modo não contato é semelhante com a do modo contato, entretanto, possui a vantagem de não danificar a superfície do material.

### 3.2.6 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman é uma técnica que, tipicamente, é usada para determinar os modos vibracionais de moléculas. É amplamente utilizada para caracterização de materiais, já que é possível determinar a identidade estrutural da molécula pelos seus modos vibracionais. [15]

A técnica consiste em espalhamento inelástico de fótons, o espalhamento Raman. Uma fonte de luz monocromática é usada para incidir luz no material, essa luz é absorvida e interage com os estados vibracionais da molécula. Como comentado na seção 3.2.3, ao absorver energia do fóton incidente, o material pode produzir fônons ou interagir com fônons já existentes. Essa interação com fônons pode produzir uma luz espalhada com energia menor (stokes) ou maior (anti-stokes) que a energia do fóton incidente, como mostrado na Figura 3.6.

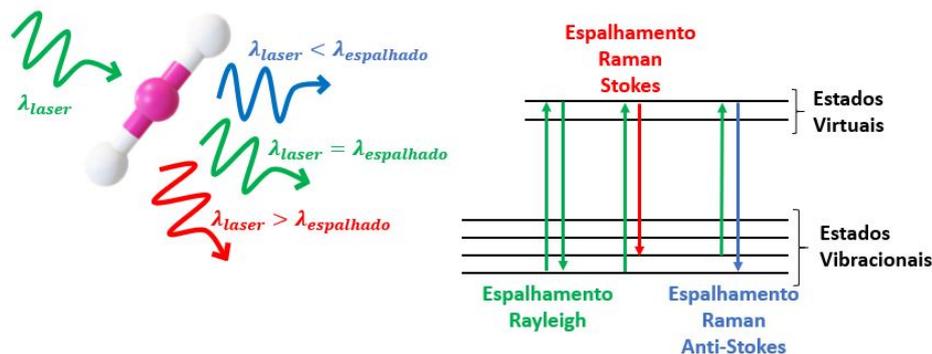


Figura 3.6: Ilustração do espalhamento Raman. Em verde, o laser incidido interage com a molécula e pode ser espalhado de três maneiras diferentes: com energia menor, com mesma energia ou com energia maior.

### 3.2.7 Cálculo por Teoria do Funcional de Densidade (DFT)

O cálculo por Teoria do Funcional de Densidade (*Density Functional Theory*, DFT) é um método de modelagem computacional, em termos de mecânica quântica, que usa um formalismo *ab initio*, ou seja, livre de parâmetros empíricos, para descrição das propriedades de estado fundamental da matéria. [16] A base dessa técnica é poder determinar as propriedades de sistemas de muitos elétrons por funcionais (funções de outras funções). No caso do DFT esses funcionais espacialmente dependentes da densidade eletrônica, inclui o efeito da correlação eletrônica. Ainda, o DFT é um método muito versátil, precisa de pouco esforço computacional.

### 3.2.8 XANES e EXAFS

A absorção de raio-X da seção transversal, que tem como principal grandeza associada a absorção da seção transversal ( $\sigma_a$ ), é uma técnica que estuda os níveis eletrônicos do material. O elétron do átomo absorve a energia vinda do feixe de raio-X e a absorção é medida por um detector. Quando se observa a relação do  $\sigma_a$  com a energia do fóton incidente é possível observar saltos (degraus) no espectro. Esses saltos aparecem devido a discretização dos estados eletrônicos possíveis, ou seja, eles mostram a banda de absorção do material. Essa mudança em forma de degrau é o comportamento esperado para átomos isolados.

Para conjuntos de átomos (moléculas, cristais, etc.), o  $\sigma_a$  desenvolve uma certa estrutura para energias de fótons na vizinhança de uma borda de absorção. A estrutura em  $\sigma_a$  resulta de uma variedade de processos físicos que são referidos coletivamente como XAFS (*X-ray absorption fine structure*). [17] Os processos que contribuem para o XAFS podem ser diferenciados de acordo com a energia do fóton em relação à borda. Para energias dentro de aproximadamente  $\pm 10$  eV da borda, a seção transversal de absorção pode parecer ultrapassar o comportamento de degrau. Esse fenômeno é conhecido como XANES.

Fisicamente, corresponde às transições dos elétrons do núcleo para estados limitados não preenchidos logo abaixo do contínuo de estados de elétrons livres. Como a densidade de tais estados ligados perto da borda podem ser maiores do que a densidade dos estados não ligados a absorção tem um pico. Para energias mais altas de fótons, o fotoelétron é liberado, que se propaga do átomo de origem como uma onda esférica. Esta onda de saída pode, então, ser espalhada de volta por átomos vizinhos, produzindo oscilações em  $\sigma_a$ . Dentro de 10-50 eV da borda, a baixa energia do fotoelétron tem como consequência que ele sofre múltiplos espalhamento. Isso é conhecido como regime de NEXAFS (*near edge X-ray absorption fine structure*). Com energias de fótons ainda mais altas, 50-1000 eV acima da borda, o fotoelétron adquire energia suficiente para que eventos de espalhamento único sejam dominantes. Esse fenômeno é a região do EXAFS (*extended X-ray absorption fine structure*). Um esquema da origem das oscilações EXAFS na interferência entre a onda de saída e as ondas retroespalhadas é mostrado na Figura 3.7. O regime do EXAFS, que é dominado por um único fotoelétron nos eventos de espalhamento, é mais fácil de analisar do que o espalhamento múltiplo que é característico do NEXAFS. Isso explica porque EXAFS encontrou grande utilidade na determinação da estrutura local dos materiais.

### 3.2.9 Espectroscopia de Absorção no Infravermelho

De uma maneira bem geral a espectroscopia de absorção no infravermelho (espectroscopia IR) é uma medida espectroscópica que se baseia na medida da energia absorvida nas transições vibracionais da amostra.

A figura 3.8 mostra como funciona a medição de um espectro IR. Primeiramente, é necessário uma fonte de infravermelho que é composta por combinações de radiações com diferentes comprimentos de onda. Então, a luz é colimada e introduzida em um interferômetro de Michelson, que funciona utilizando um divisor de feixes (um semi-espelho inclinado) onde, parte do feixe é direcionado para um espelho móvel e outra parte para um espelho fixo que, por sua vez, são novamente refletidos. As duas partes do feixe que foram refletidas se recombinaem provocando um processo de interferência. O resultado da interferência depende do caminho óptico, podendo ser controlado através da movimentação do espelho móvel.

Na saída do interferômetro de Michelson, o feixe é direcionado para a amostra e a luz transmitida é captada por um detector. Os dados são processados pelo software, obtendo um diagrama que é chamado de *interferograma* (o eixo horizontal representa a diferença de caminho óptico e o eixo vertical representa a intensidade de radiação). O diagrama passa por um tratamento de dados, constituído por uma transformada de Fourier e, assim, o espectro de IR é obtido.

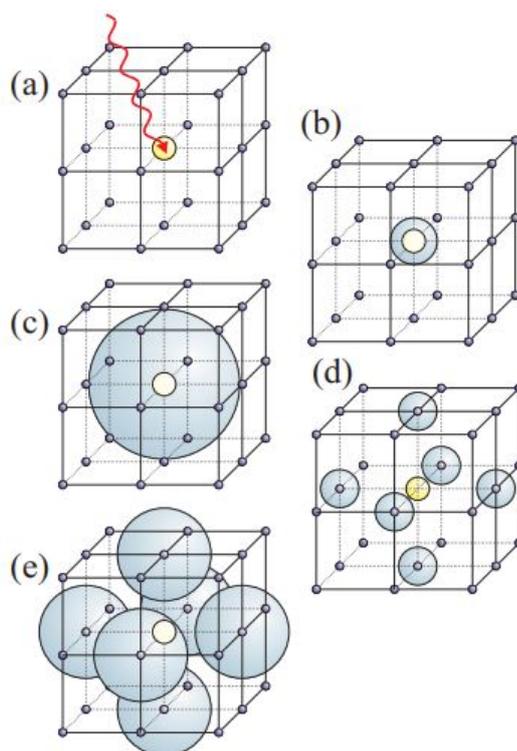


Figura 3.7: Esquemática do processo de EXAFS. (a) Um fóton é incidido na estrutura do material e a energia é absorvida por um elétron interno no átomo, o fóton é absorvido nesse processo. (b)-(c) A função de onda do fotoelétron, resultante do átomo absorvedor, se propaga como uma onda esférica até que atinge os primeiros vizinhos do átomo. (d)-(e) A função de onda do fotoelétron é espalhada pelos primeiros vizinhos que, então, da origem a uma onda espalhada de volta. A interferência entre as funções de onda propagada pelo primeiro átomo (de saída) e a espalhada pelos primeiros vizinhos (retroespalhada) dá origem a oscilações de EXAFS na seção transversal de absorção. [17]

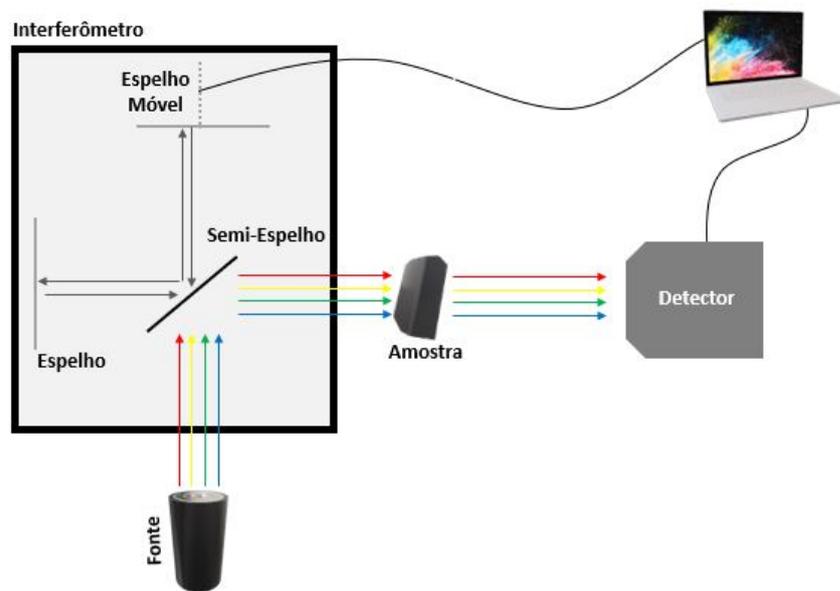


Figura 3.8: Funcionamento de um espectrômetro de absorção no infravermelho. A luz passa por um interferômetro de Michelson, incide na amostra e é coletada por um detector. Os dados obtidos são convertidos em um computador.

## Capítulo 4

# Resultados e Discussão

Nesta seção os resultados obtidos são mostrados para cada técnica separadamente.

### 4.1 $Tb(H_3PTC)_3$

As medidas relacionadas a amostra de  $Tb(H_3PTC)_3$  serão mostradas e discutidas nessa seção. Um estudo sobre a molécula é feito mais profundamente, juntamente com a análise da luminescência para diferentes espessuras de filmes finos (uma comparação com o *bulk* é feita). É ilustrado na Figura 4.1 como a diferença de concentração afeta a luminescência da solução de  $Tb(H_3PTC)_3$  quando um laser de  $454nm$  é incidido na amostra.



Figura 4.1: Variação de luminescência para diferentes concentrações de  $Tb(H_3PTC)_3$  em solução aquosa quando iluminado com laser ultravioleta com comprimento de onda de  $454nm$ . Em luz ambiente (branca) as amostras são transparentes, com exceção da primeira (da esquerda para direita) que está altamente concentrada.

#### 4.1.1 IR

O espectro de IR foi feito para as amostras de PTCDA e de  $Tb(H_3PTC)_3$  e comparados (Figura 4.2 (a)). O equipamento utilizado é da Shimadzu, modelo *IR prestige 21* com

resolução de  $4\text{cm}^{-1}$ . As frequências de ressonância são bem similares, o que mostra um comportamento dos modos vibracionais muito semelhante entre ambos os compostos. [18] A semelhança é essencial para mostrar a preservação da estrutura do PTCDA durante a síntese solvotérmica do  $\text{Tb}(\text{H}_3\text{PTC})_3$ . A diferença de sinal é encontrada em  $418\text{cm}^{-1}$ , conforme o observado na Figura 4.2 (b). Essa diferença nos mostra a existência do térbio (Tb) no composto sintetizado [19].

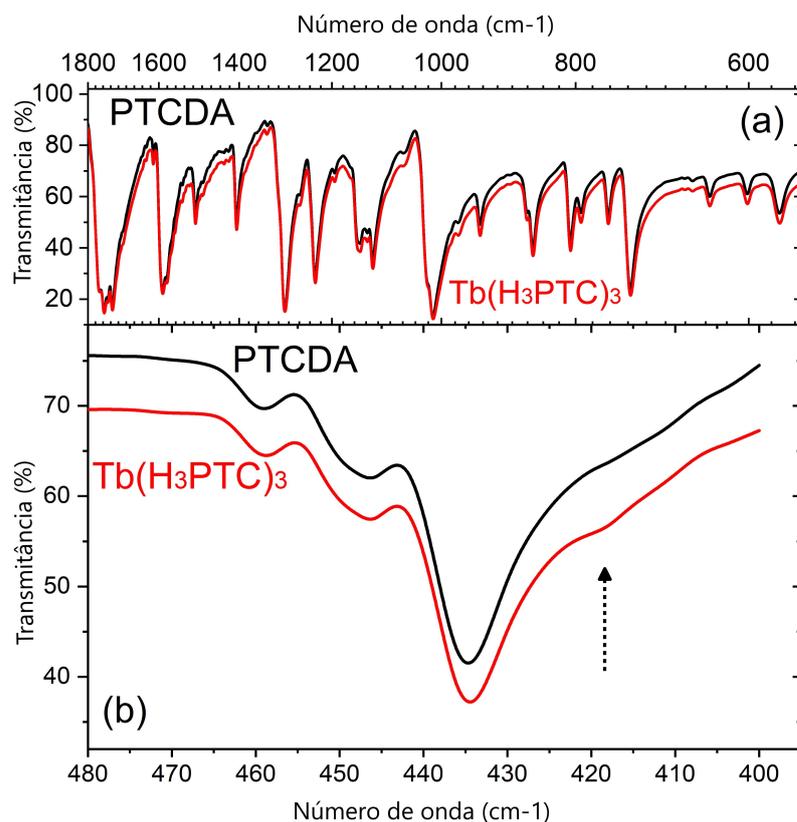


Figura 4.2: Espectro de IR para as amostras de PTCDA e de  $\text{Tb}(\text{H}_3\text{PTC})_3$ . Em (a) é mostrado a semelhança das frequências de ressonância dos dois compostos, enquanto, em (b) é destacado um pequeno *ombro* no sinal em  $418\text{cm}^{-1}$ , que diferencia ambas as amostras. [20]

#### 4.1.2 XANES e EXAFS

As medidas de XANES e EXAFS realizadas na linha de luz XAFS2 do LNLS (Laboratório Nacional de Luz Síncrotron) utilizando o modo de transmissão, em temperatura ambiente, são mostradas na Figura 4.3 e os espectros são comparados a espectros de dois outros compostos de Tb, o  $\text{Tb}_2\text{O}_3$  e o  $\text{Tb}_4\text{O}_7$ . O  $\text{Tb}_2\text{O}_3$  tem o Tb no estado de oxidação 3+ enquanto o  $\text{Tb}_4\text{O}_7$  tem o Tb tanto no estado 3+ quanto no estado 4+. Comparar os espectros é importante para determinação da estrutura do  $\text{Tb}(\text{H}_3\text{PTC})_3$ , a partir daí é possível saber, por exemplo, a coordenação do Tb existente no composto. As medidas mostram o espectro na vizinhança da borda de absorção  $L_{III}$  do Tb.

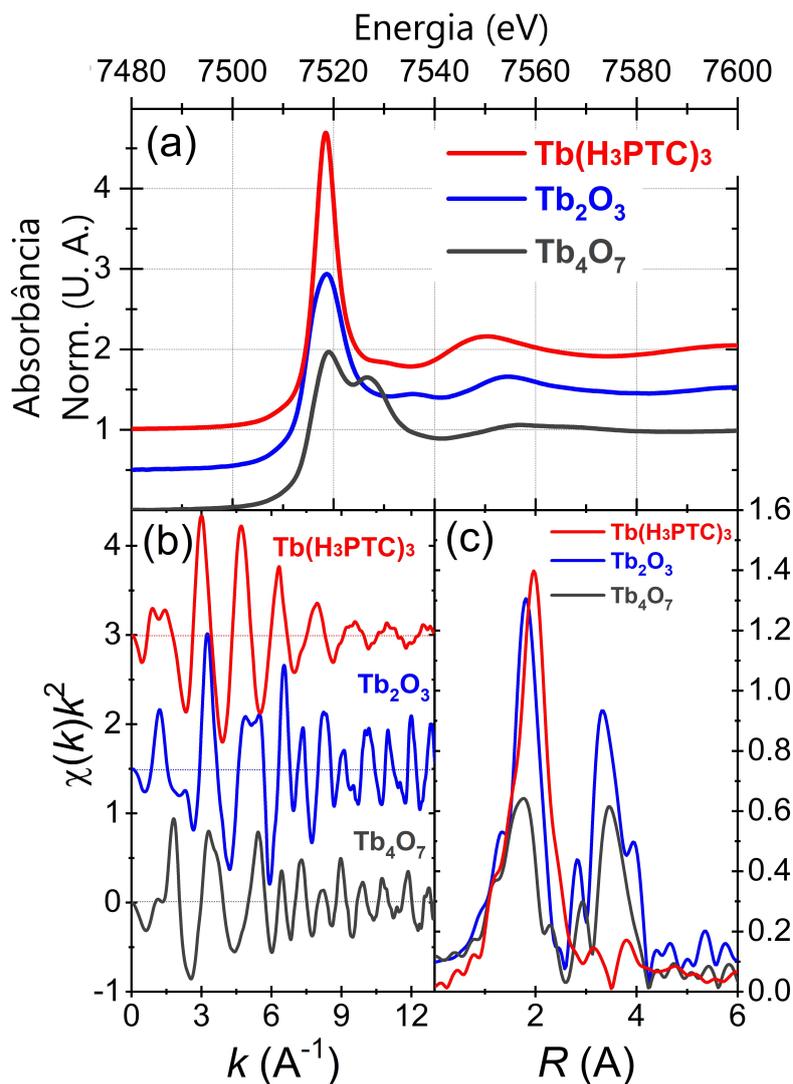


Figura 4.3: Medidas de EXAFS e XANES do  $Tb(H_3PTC)_3$  (em vermelho) comparado com medidas do  $Tb_2O_3$  (em azul) e do  $Tb_4O_7$  (em cinza). Em (a) medida de XANES normalizada, em (b) e em (c) medidas de EXAFS no espaço K (normalizada) e no espaço real, respectivamente. [20]

A Figura 4.3 (a) faz uma comparação da medida de XANES (normalizada) do  $Tb(H_3PTC)_3$ , do  $Tb_2O_3$  e do  $Tb_4O_7$ . A primeira observação a ser feita é a existência de um "ombro" pronunciado logo depois (à direita) da borda de absorção no  $Tb_4O_7$ , enquanto os espectros para o  $Tb(H_3PTC)_3$  e para o  $Tb_2O_3$  possuem apenas um pico único de absorção localizado em 7518 eV. Essa semelhança entre as duas curvas sugere que a vizinhança do átomo de Tb no  $Tb(H_3PTC)_3$  e no  $Tb_2O_3$  é similar. Comparando o espectro com outros trabalhos da literatura, pode-se atestar que o Tb no composto é o  $Tb^{3+}$  [21, 22].

Estendendo o sinal para energias superiores a 8250 eV, energia equivalente a borda de absorção  $L_{II}$  do Tb, e extraindo o sinal oscilatório ( $\chi(k)$ ) (Figura 4.3 (b)) é possível analisar a estrutura na vizinhança dos íons de Tb no composto. Fazendo uma transformada de Fourier nos dados da Figura 4.3 (b), os dados passam a depender de R (Figura 4.3 (c)),

ou seja, há uma mudança do espaço recíproco para o espaço real. Enquanto nos espectros dos óxidos as assinaturas dos primeiros e segundos vizinhos são facilmente vistas, o  $Tb(H_3PTC)_3$  apresenta um pico único em  $R = 1.97\text{\AA}$ , sem exibir nenhuma assinatura de uma estrutura de ordem superior na vizinhança atômica.

### 4.1.3 Fotoluminescência

O  $Tb(H_3PTC)_3$  é uma molécula que se mostrou altamente luminescente, ou seja, possui uma luminescência que é facilmente observada a olho nú. A Figura 4.4 ilustra a luminescência da amostra quando um laser ultra violeta (com comprimento de onda de 454nm) é incidido sobre a amostra em solução. Além de ilustrar a luminescência, a Figura 4.1 mostra que a diferença da concentração de  $Tb(H_3PTC)_3$  afeta na coloração que é observada, diferença que foi motivação para um estudo de fotoluminescência para filmes de diferente espessura, incluindo um estudo de cromaticidade que é ilustrado na figura 4.5 (a).



Figura 4.4: Luminescência do  $Tb(H_3PTC)_3$  em solução quando excitado por um laser ultravioleta com comprimento de onda 454nm.

O espectro de fotoluminescência para diferentes espessuras de filmes é mostrado na figura 4.5 (b), onde a última medida, da amostra *IV* é referente a uma amostra *bulk*, ou seja, um material considerado tridimensional. É possível observar um deslocamento para a direita no pico do espectro conforme a espessura da amostra vai aumentando. Quando temos uma amostra mais espessa, como é o caso do *bulk*, a coloração avermelhada é mais evidente, que é condizente com a aparência visual (a olho nú) característica do pó de  $Tb(H_3PTC)_3$ .

Além dos espectros, a análise de cromaticidade (Figura 4.5 (a)) mostra a coloração predominante, de acordo com o espectro medido. Quanto menor a espessura do filme de  $Tb(H_3PTC)_3$ , mais a luminescência se afasta da coloração vermelha e se aproxima de uma coloração amarela/branca.

O espectro de luminescência da amostra *bulk*, é mostrado na Figura 4.7. A análise do espectro foi feito com um ajuste de três curvas gaussianas, que estão relacionados a

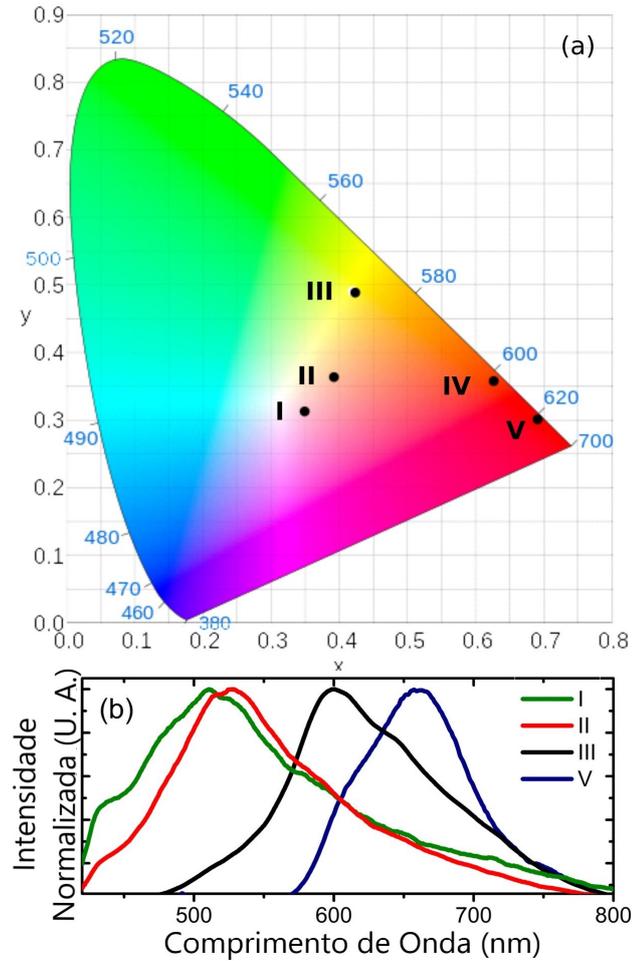


Figura 4.5: Estudo de fotoluminescência de acordo com a espessura de filmes de  $Tb(H_3PTC)_3$ . Em (a) um estudo de cromaticidade é mostrado para os espectros de PL mostrados em (b). As amostras possuem as seguintes espessuras ( $L$ ):  $L_{amostraI} = (12 \pm 2)nm$ ;  $L_{amostraII} = (16 \pm 3)nm$ ;  $L_{amostraIII} = (30 \pm 3)nm$ ;  $L_{amostraIV} = (1,0 \pm 0,2)\mu m$ ;  $L_{amostraV} = (2,0 \pm 0,2)\mu m$ . [20]

três fenômenos excitônicos. Os fenômenos são chamados de *Éxciton de Frenkel* e *Éxciton Charge Transfer (CT)*. O *Éxciton de Frenkel* é o que possui um pico mais intenso no material (em 1,86 eV), e dois picos relacionados com o *Éxciton CT* aparecem no espectro, um com energia mais baixa (*CT-low*, com pico em 1,69 eV) e outro mais energético (*CT-high*, com pico em 2,03 eV). A diferença do pico do *éxciton de Frenkel* em relação aos dois fenômenos de CT é de 170 meV. Essa similaridade nas diferenças de energia leva a possibilidade da formação dos fenômenos CT serem originados por aniquilação de trion.

Uma análise da luminescência com dependência da temperatura é mostrado na Figura 4.6 e o ajuste gaussiano é feito em cada espectro de cada temperatura, o ajuste para três espectros é ilustrado na Figura 4.7. Na Figura 4.6 é possível observar que em baixa temperatura os fenômenos excitônicos são bem determinados, já quando a temperatura vai aumentando há uma maior dificuldade para observar todos os três fenômenos, pois há um alargamento no espectro de fotoluminescência (PL). Ao observar o pico relacionado ao CT-

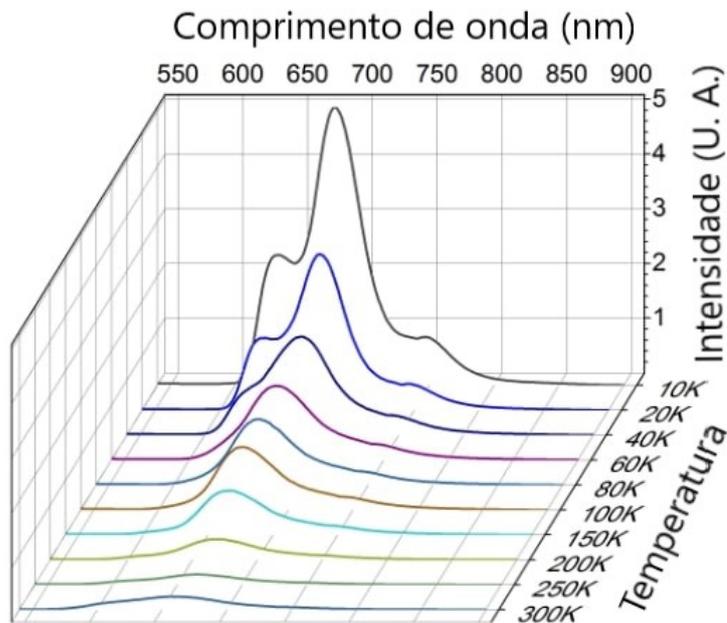


Figura 4.6: Espectro de fotoluminescência (PL) dependente de temperatura. [20]

high, fica evidente sua diminuição de intensidade conforme a temperatura é aumentada, até que em 60K ele desaparece completamente. Já o pico relacionado com o CT-low possui uma intensidade considerável, mesmo em temperatura ambiente. Esse efeito sugere que, em baixa temperatura, após a ocorrência do fenômeno de CT-low, um elétron é transferido a outra molécula e é responsável por gerar o segundo processo, o CT-high. Entretanto, em temperaturas mais altas, os fônons estão propensos a espelhar esse elétron antes mesmo que ele possa interagir com as moléculas vizinhas, assim o fenômeno de CT-high possui uma probabilidade muito pequena de ocorrência.

Na Figura 4.7 (b) o pico relacionado ao éxciton *CT-high* é extinto, mas em temperatura mais baixa (Figura 4.7 (a)) e em temperatura mais alta (Figura 4.7 (c)) o pico reaparece. O reaparecimento do CT-high é atribuído a uma transição de relaxamento de um monômero, mesmo assim, como discutido no parágrafo anterior, a probabilidade de ocorrência do CT-high fica muito pequena (em relação aos outros dois fenômenos excitônicos) com o aumento da temperatura. Um gráfico mostrando a intensidade de cada fenômeno excitônico de acordo com a temperatura é mostrado na Seção 4.1.6.

Informações adicionais sobre os processos luminescentes do  $Tb(H_3PTC)_3$  são dadas nas medidas do tempo de decaimento da PL (Figura 4.8), que foram realizadas para diferentes comprimentos de onda (632 nm, 677 nm e 748 nm), em temperatura de 10 K, afim de explorar cada um dos fenômenos excitônicos envolvidos. Com os espectros de tempo de decaimento em mãos, foram feitos ajustes exponenciais. Os ajustes dependiam do comprimento de onda que foi realizada a medida, em alguns pontos era necessário o ajuste a partir de duas exponenciais. Particularmente, na medida realizada em 748 nm, o ajuste necessitava de uma exponencial simples, nesse ponto apenas um efeito excitônico

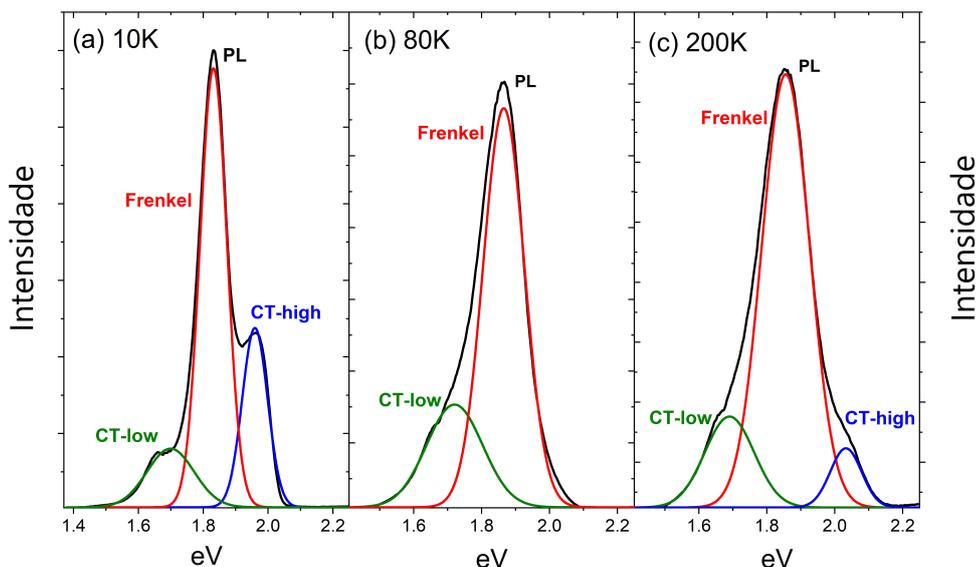


Figura 4.7: Ajuste gaussiano feito para três espectros de fotoluminescência em diferentes temperaturas, indicando os fenômenos responsáveis pela luminescência do  $Tb(H_3PTC)_3$  quando excitado por um feixe de comprimento de onda igual a 454nm. (a) Espectro medido com temperatura igual a 10K, três fenômenos compõe o espectro de PL. (b) Espectro medido com temperatura igual a 60K, mostrando a extinção do fenômeno de CT-high. (c) Espectro medido com temperatura igual a 200K, o reaparecimento de CT-high é observado. [20]

estava envolvido. Após o ajuste, foi possível determinar que o tempo de vida do éxciton de Frenkel é  $\tau = 11ns$ , enquanto para o CT-low e CT-high os tempos de vida são  $\tau = 35ns$  e  $\tau = 40ns$ , respectivamente. Esses valores de tempo de vida são condizentes com os valores encontrados para os mesmos processos na molécula de PTCDA [23].

#### 4.1.4 DFT

Para mostrar mais claramente a estrutura do  $Tb(H_3PTC)_3$ , foi realizado um cálculo simulacional atômico embasado em DFT (*Density Functional Theory*) com um pseudopotencial de spin. Uma geometria totalmente relaxada (ver Figura 4.9 (a)), com o íon de térbio (a esfera maior e branca) possuindo coordenação três e se ligando aos átomos de oxigênio (esferas em vermelho), foi utilizada para início do cálculo. O resultado final é mostrado na Figura 4.9 (b), onde houve convergência para o átomo de Tb se ligando a todos os outros átomos de oxigênio da parte central da molécula (exceto o átomo de oxigênio mais longe, que está a uma distância de 4,1Å, ou seja, o átomo de Tb possui coordenação oito. Há outros resultado do átomo de Tb com coordenação oito na literatura [24–34]. O comprimento médio encontrado para a ligação Tb-O foi de 2,43Å, onde

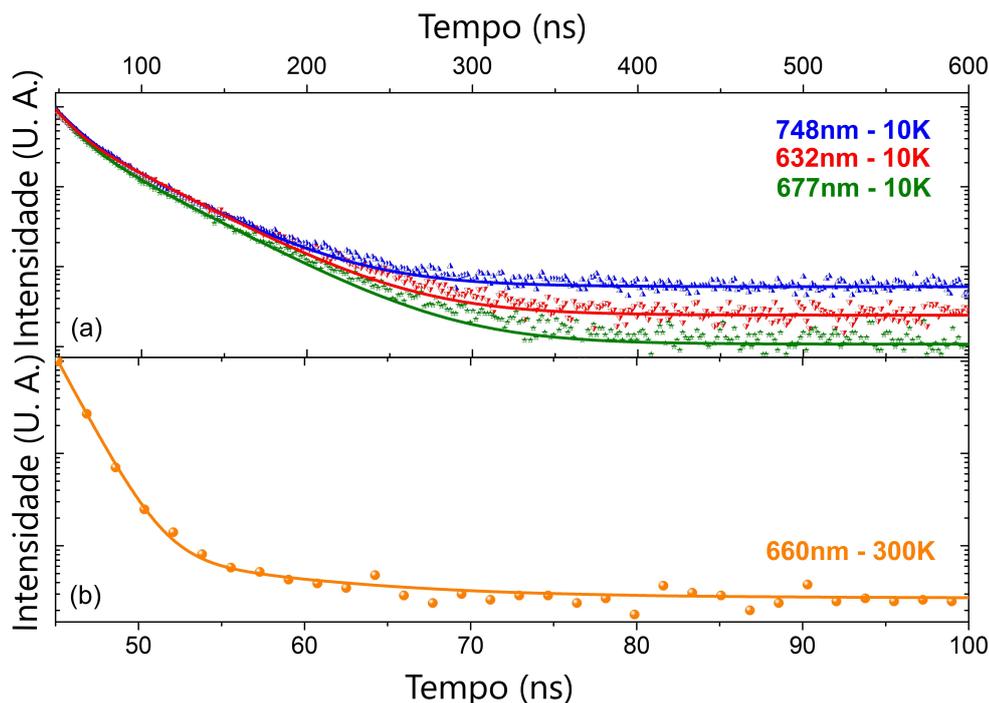


Figura 4.8: Medida de tempo de decaimento do sinal de PL do  $Tb(H_3PTC)_3$  medido em diferentes comprimentos de onda em escala semi-logarítmica. Em (a) medidas realizadas à 10 K e em (b) medida realizada à 300 K. [20]

o comprimento máximo encontrado foi de  $2,53\text{\AA}$  e o mínimo foi de  $2,33\text{\AA}$ . Como consequência dessa configuração de ligação, foi encontrado um momento magnético associado ao íon de Tb de  $6\mu_B$  (ver Seção 4.1.6). Nas medidas de magnetismo a molécula mostrou ter uma orientação magnética, mesmo sem possuir uma ordem cristalina.

Os cálculos de DFT para a molécula neutra mostram poucas transições permitidas na faixa espectral da sensibilidade do instrumento, algumas na região do azul e algumas na região do verde da faixa visível, que estão ausentes no espectro em massa, e um em torno de  $2,1\text{ eV}$ . A energia de ligação do éxciton deve ter um valor em torno de  $0,3$  a  $0,4\text{ eV}$  [35], considerando que a constante dielétrica média da molécula está perto da constante dielétrica de uma molécula de perileno (que é a parte principal do ligante), mas duas vezes maior. O valor da energia de recombinação do éxciton (energia de absorção menos energia de ligação do éxciton) é muito próximo do valor do pico central e mais intenso em baixa temperatura,  $1,86\text{ eV}$ .

Como visto na Figura 4.5, diferentes espessuras do  $Tb(H_3PTC)_3$  produzem diferentes espectros. De acordo com a Figura 4.10, a 300 K, há, em grande parte, recombinações de éxcitons de Frenkel para fótons gerados por CT-low e por CT-high em uma proporção de 1:0,8, durante a iluminação. Isso implica em uma proporção de quase 1:1 entre moléculas neutras e carregadas, em uma configuração densamente compactada. Este fato sugere o seguinte raciocínio do comportamento dependente da espessura dos espectros: Após caracterizarmos as feições espectrais, podemos apresentar um modelo físico da dependência

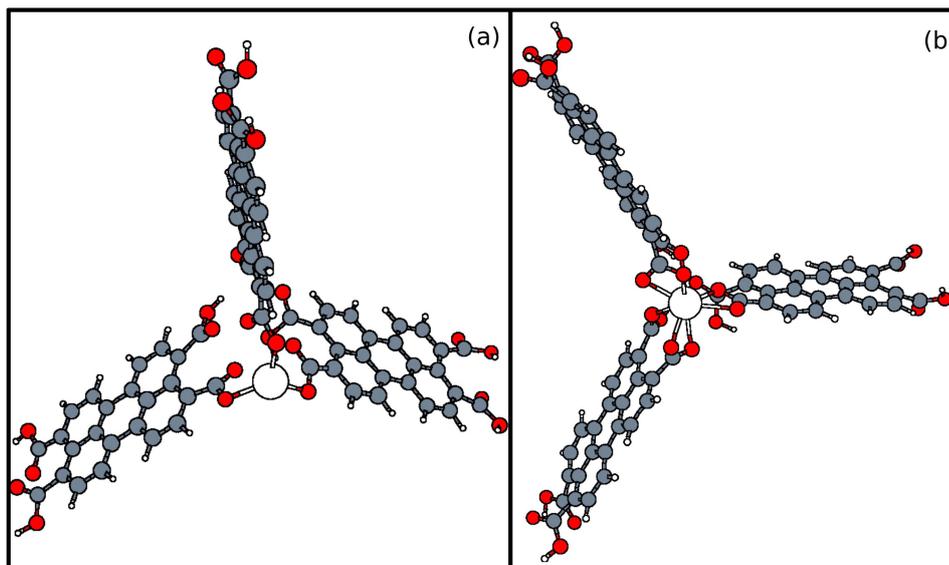


Figura 4.9: O arranjo do  $Tb(H_3PTC)_3$  determinado usando cálculos de DFT. Em (a) temos a configuração inicial implementada, para começar os cálculos, com coordenação três, já em (b) o arranjo final é mostrado após convergência dos cálculos, com coordenação oito. [20]

espectral do PL com a espessura do filme. Sugerimos que a razão pela qual diferentes espessuras produzem diferentes espectros de PL, ou seja, diferentes pontos no diagrama de cromaticidade, podem ser inferidos de nossos cálculos DFT das transições permitidas na molécula, seja carregada com um elétron extra ou faltando um elétron, em comparação com uma molécula neutra (ver Figura 4.10). Os cálculos mostram que há mais transições permitidas na faixa do visível, dentro de uma molécula carregada, do que dentro de uma molécula neutra. Sugerimos que essa diferença cria um *gargalo de fônons* em moléculas neutras, o que favorece a recombinação de éxcitons de maior energia, em comparação com moléculas carregadas em filmes mais finos.

Mesmo à temperatura ambiente, os processos de transferência de carga fotoinduzida podem ocorrer durante a iluminação, de acordo com nossa análise das Figuras 4.6 e 4.14. Isso significa que os elétrons podem partir de uma molécula para as moléculas vizinhas. Ao mesmo tempo, à medida que um éxciton é criado, ele pode se recombinar na mesma molécula, ou sua energia pode se difundir para moléculas vizinhas através da difusão do éxciton, isto é, transferência de energia da ressonância de Förster (*FRET*), com o comprimento de difusão do éxciton dependendo da ordem local. Se essa molécula vizinha estiver carregada, não existe gargalo de fônon e o éxciton pode perder parte de sua energia para os fônons antes de se recombinar, gerando um fóton com energia inferior.

Para cada molécula que perde um elétron, isso cria pelo menos uma via de recombinação sem gargalo de fônon e se o elétron de saída não for espalhado por um fônon, há uma probabilidade de gerar duas moléculas carregadas, ou seja, duas vias diferentes sem gargalo de fônon. Se a distância que cada elétron pode difundir, bem como o compri-

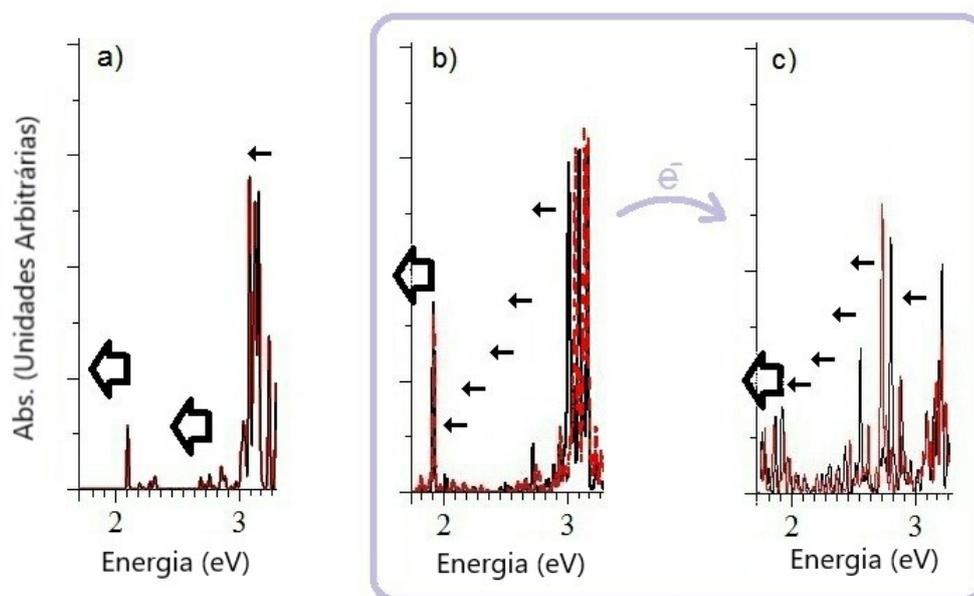


Figura 4.10: Absorção do  $Tb(H_3PTC)_3$  calculada por DFT (cores diferentes, vermelho ou preto, para diferentes estados de spin): a) molécula neutra, b) molécula carregada positivamente, c) molécula carregada negativamente. As setas pretas menores representam a termalização de éxcitons via fônons. As maiores, e sem preenchimento, representam a formação de éxcitons ligados (a energia dos fótons emitidos está na ponta). Sempre que (b) acontece, (c) pode acontecer como consequência, a menos que um fônon espalhe o elétron transferidor, fornecendo duas novas vias diferentes para a termalização, ambas produzindo fótons com energia menor do que em moléculas neutras. [20]

mento de difusão do éxciton (comprimento de difusão FRET), for limitada pelo tamanho do sistema (espessura do filme), moléculas menos carregadas serão capazes de reduzir a energia de recombinação do éxciton proveniente dos processos de CT e mais recombinações excitônicas ocorrerão na faixa de energia mais alta.

#### 4.1.5 Espectroscopia Raman

O espectro de Raman com os picos de fônons ativos de raman, é mostrado na Figura 4.11. O pico em  $1379\text{cm}^{-1}$  é característico de uma vibração de alongamento do anel aromático no material. Esse pico, em especial, condiz com a diferença de energia entre os picos relacionados ao éxciton de Frenkel e aos éxcitons CTs (igual à  $1382\text{cm}^{-1}$ ). A posição dos picos são bem similares aos de um espectro de PCDA no mesmo intervalo. Levando isso em consideração, o pico de  $1050\text{cm}^{-1}$  pode ser interpretado como uma vibração relacionada a *respiração* do anel de benzeno e os picos de  $1310\text{cm}^{-1}$ ,  $1379\text{cm}^{-1}$ ,  $1575\text{cm}^{-1}$ ,  $1592\text{cm}^{-1}$  e  $1620\text{cm}^{-1}$  podem ser interpretados como um alongamento do anel aromático.

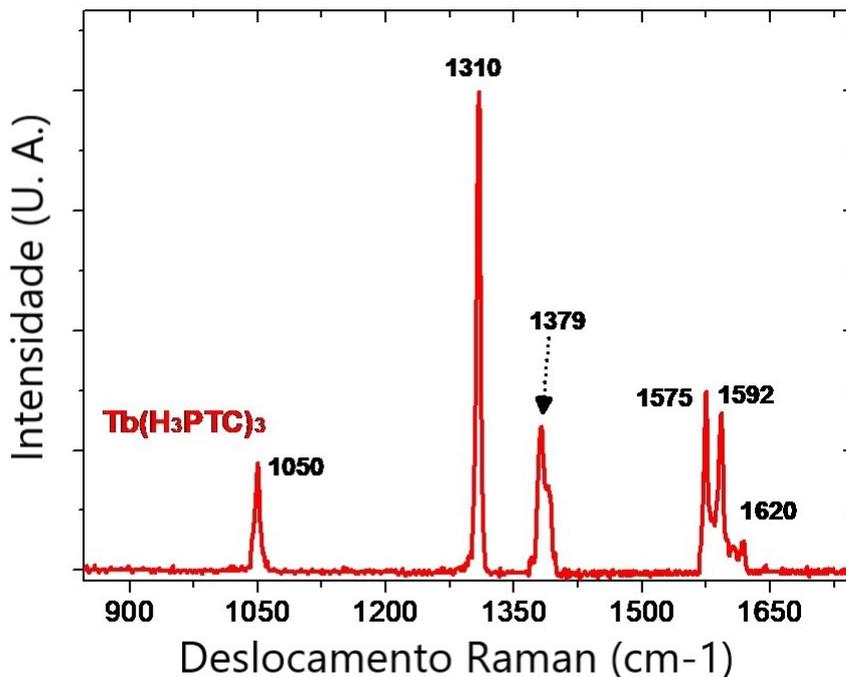


Figura 4.11: Espectro Raman do  $Tb(H_3PTC)_3$ . [20]

#### 4.1.6 TGA

Um estudo de análise térmica conduzido na amostra de  $Tb(H_3PTC)_3$ , mostrou sua estabilidade em altas temperaturas (até aproximadamente  $700K$ ). A análise foi feita em uma variação de temperatura onde era aumentado  $10^\circ C$  a cada minuto, além de estar sob um fluxo de ar igual a  $50mL$  por minuto.

Na figura 4.12 é possível observar que a perda de massa da amostra se inicia na temperatura aproximada de  $400^\circ C$ , que continua até, aproximadamente  $525^\circ C$ . Essa perda de massa está relacionada a decomposição térmica do ligante. Depois da decomposição completa, ou seja, onde há uma estabilização da massa (cerca de 12.9%), é possível relacionar o elemento resultante como sendo o  $Tb_2O_3$ , que é equivalente a quantidade calculada para ele no material (13,1%).

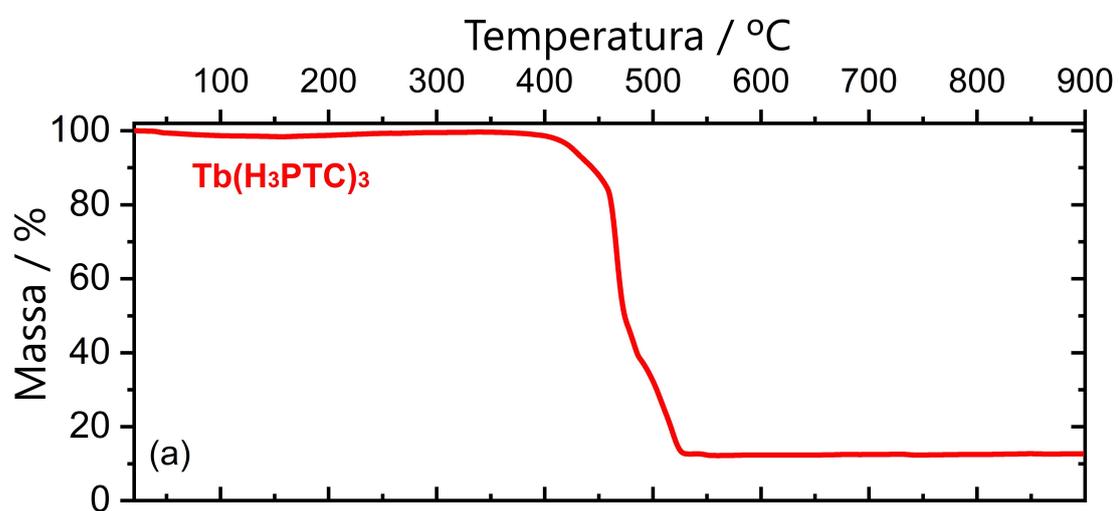


Figura 4.12: Medida de TGA para o  $Tb(H_3PTC)_3$ , que mostra estabilidade térmica até, aproximadamente, 700K. [20]

## Conclusão

Em resumo, uma síntese de um composto de coordenação com luminescência que pode ser observada a olho nú e facilmente percebida por equipamentos de detecção de fótons, o  $Tb(H_3PTC)_3$ , foi feita junto com um estudo de propriedades optoeletrônicas do material. A alta estabilidade térmica ( $\sim 700K$ ) do material foi verificada através de uma análise de TGA. O composto, através de cálculo de DFT e medições experimentais de EXAFS e XANES, mostrou possuir coordenação oito, do íon de Tb com os oxigênios da molécula. Fenômenos excitônicos foram encontrados e verificados, com técnicas de fotoluminescência com dependência temporal e do tempo de decaimento do processo. Um pico de um fônon ativo de raman mostrou condizente com a diferença de energia dos picos do éxciton de Frenkel com os éxcitons CTs. As características de estabilidade térmica com o estudo de filmes finos, que mostrou a variação do sinal de luminescência do complexo, cria possibilidades para criação de um dispositivo OLED branco para o material associado com o PTCDA (um dos seus precursores).

## Perspectivas

O estudo realizado no mestrado abre prescendentes para tentativa de elaboração de um OLED potente, que pode ser fabricado em larga escala e com um custo viável, utilizando o  $Tb(H_3PTC)_3$ . Por ser um composto novo, há várias possibilidades de estudo, um deles, é a tentativa de cristalizar o material.

## Referências Bibliográficas

- [1] Kittel. Introduction to solid state physics. *Wiley*, 7th Edition, 1996.
- [2] Filip A. Rasmussen and Kristian S. Thygesen. Computational 2d materials database: Electronic structure of transition-metal dichalcogenides and oxides. *The Journal of Physical Chemistry C*, 119(23):13169–13183, 2015.
- [3] Fengcheng Wu, Fanyao Qu, and A. H. MacDonald. Exciton band structure of monolayer  $\text{mos}_2$ . *Phys. Rev. B*, 91:075310, Feb 2015.
- [4] Hannu-Pekka Komsa and Arkady V. Krasheninnikov. Effects of confinement and environment on the electronic structure and exciton binding energy of  $\text{mos}_2$  from first principles. *Phys. Rev. B*, 86:241201, Dec 2012.
- [5] M. Van der Donck, M. Zarenia, and F. M. Peeters. Excitons and trions in monolayer transition metal dichalcogenides: A comparative study between the multiband model and the quadratic single-band model. *Phys. Rev. B*, 96:035131, Jul 2017.
- [6] M. Szyniszewski, E. Mostaani, N. D. Drummond, and V. I. Fal’ko. Binding energies of trions and biexcitons in two-dimensional semiconductors from diffusion quantum monte carlo calculations. *Phys. Rev. B*, 95:081301, Feb 2017.
- [7] Rennan Pinheiro D’AZEVEDO. Energias de ligação dos éxcitons neutros e carregados e emissão de éxcitons escuros em monocamadas de dicalcogenados de metais de transição. *Dissertação (Mestrado em Física)—Universidade de Brasília, Brasília, 2018*, xi, 68 f., il.
- [8] Alexey Chernikov, Timothy C. Berkelbach, Heather M. Hill, Albert Rigosi, Yilei Li, Ozgur Burak Aslan, David R. Reichman, Mark S. Hybertsen, and Tony F. Heinz. Exciton binding energy and nonhydrogenic rydberg series in monolayer  $\text{ws}_2$ . *Phys. Rev. Lett.*, 113:076802, Aug 2014.
- [9] Timothy C. Berkelbach, Mark S. Hybertsen, and David R. Reichman. Theory of neutral and charged excitons in monolayer transition metal dichalcogenides. *Phys. Rev. B*, 88:045318, Jul 2013.

- [10] G. Bratina and R. Hudej. Organic semiconductors as candidates for advanced optoelectronic devices. *Informacije Midem-Journal of Microelectronics Electronic Components and Materials*, 31(4):252–259, 2001.
- [11] Julian Chen. Introduction to scanning tunneling microscopy. *Oxford University Press*, second edition, 2008.
- [12] Mark Fox. Optical properties of solids. 2001.
- [13] Y. D. Wen, Z. K. Xu, Y. Liu, H. Corke, and Z. Q. Sui. Investigation of food microstructure and texture using atomic force microscopy: A review. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 19(5):2357–2379, 2020.
- [14] Shaoyang Liu and Yifen Wang. Chapter 6 - a review of the application of atomic force microscopy (afm) in food science and technology. volume 62 of *Advances in Food and Nutrition Research*, pages 201 – 240. Academic Press, 2011.
- [15] Shizhuang Weng, Wenxiu Zhu, Xueyan Zhang, Hecai Yuan, Ling Zheng, Jinling Zhao, Linsheng Huang, and Ping Han. Recent advances in raman technology with applications in agriculture, food and biosystems: A review. *Artificial Intelligence in Agriculture*, 3:1 – 10, 2019.
- [16] W. Kohn and L. J. Sham. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys. Rev.*, 140:A1133–A1138, Nov 1965.
- [17] Jens Als-Nielsen and Des McMorrow. Elements of modern x-ray physics. second edition, 2011.
- [18] M. Marks, S. Sachs, C. H. Schwalb, A. Schöll, and U. Höfer. Electronic structure and excited state dynamics in optically excited ptcda films investigated with two-photon photoemission. *The Journal of Chemical Physics*, 139(12):124701, 2013.
- [19] A. Y. Kobitski, R. Scholz, and D. R. T. Zahn. Theoretical studies of the vibrational properties of the 3,4,9,10,-perylene tetracarboxylic dianhydride (ptcda) molecule. *Journal of Molecular Structure-Theochem*, 625:39–46, 2003.
- [20] E. Pereira-Andrade, S. M. Brum, E. M. C. Policarpo, S. K. Gautam, O. Plantevin, L. R. S. Lara, H. O. Stumpf, G. M. Azevedo, M. S. C. Mazzoni, L. A. Cury, A. Malachias, W. D. do Pim, and G. A. M. Sáfar. All-perylene-derivative for white light emitting diodes. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 22:20744–20750, 2020.
- [21] P. Kumar, A. K. Yadav, A. G. Joshi, D. Bhattacharyya, S. N. Jha, and P. C. Pandey. Influence of li co-doping on structural property of sol-gel derived terbium doped zinc oxide nanoparticles. *Materials Characterization*, 142:593–601, 2018.

- [22] W. Q. Zou, C. N. Ge, G. Venkataiah, H. L. Su, H. S. Hsu, J. C. A. Huang, X. C. Liu, F. M. Zhang, and Y. W. Du. Ferromagnetism in tb doped zno nanocrystalline films. *JOURNAL OF APPLIED PHYSICS*, 111:113704, 2012.
- [23] H. P. Wagner, A. DeSilva, and T. U. Kampen. Exciton emission in ptcda films and ptcda/alq(3) multilayers. *Physical Review B*, 70(23):7, 2004.
- [24] Z. Ahmed and K. Iftikhar. Efficient layers of emitting ternary lanthanide complexes for fabricating red, green, and yellow oleds. *Inorganic Chemistry*, 54(23):11209–11225, 2015.
- [25] M. G. Alexandru, D. Visinescu, S. Shova, F. Lloret, and M. Julve. Cyanido-bridged Ln(III)W(V) heterobinuclear complexes: Synthesis and magneto-structural study. *Inorganic Chemistry*, 56(20):12594–12605, 2017.
- [26] C. R. Driscoll, B. L. Reid, M. J. McIldowie, S. Muzzioli, G. L. Nealon, B. W. Skelton, S. Stagni, D. H. Brown, M. Massi, and M. I. Ogden. A "plug-and-play" approach to the preparation of transparent luminescent hybrid materials based on poly(methyl methacrylate), a calix 4 arene cross-linking agent, and terbium ions. *Chemical Communications*, 47(13):3876–3878, 2011.
- [27] G. R. Fu, L. Liu, W. T. Li, Y. N. He, T. Z. Miao, X. Q. Lu, and H. S. He. Efficient white polymer light-emitting diode (wpLED) based on single-component eu<sup>3+</sup>-tb<sup>3+</sup>-containing metallopolymer. *Advanced Optical Materials*, 7(22):9, 2019.
- [28] J. Goura, R. Guillaume, E. Riviere, and V. Chandrasekhar. Hexanuclear, heterometallic, ni(3)ln(3) complexes possessing o-capped homo- and heterometallic structural subunits: Smm behavior of the dysprosium analogue. *Inorganic Chemistry*, 53(15):7815–7823, 2014.
- [29] T. Gregorio, A. L. Rudiger, G. G. Nunes, J. F. Soares, and D. L. Hughes. Crystal structure of an eight-coordinate terbium(III) ion chelated by n,n'-bis(2-hydroxybenzyl)-n,n'-bis(pyridin-2-ylmethyl)ethylenediamine (bbpen(2-)) and nitrate. *Acta Crystallographica Section E-Crystallographic Communications*, 71:65–68, 2015.
- [30] R. Ilmi, M. S. Khan, W. D. Sun, L. Zhou, W. Y. Wong, and P. R. Raithby. A single component white electroluminescent device fabricated from a metallo-organic terbium complex. *Journal of Materials Chemistry C*, 7(44):13966–13975, 2019.
- [31] X. Li, Y. L. Ju, and Y. Q. Li. Synthesis, crystal structure and properties of two terbium complexes with 2,2'-bipyridine. *Journal of Coordination Chemistry*, 61(5):692–704, 2008.

- [32] H. Y. Shen, W. M. Wang, H. L. Gao, and J. Z. Cui. Near-infrared luminescence and smm behaviors of a family of dinuclear lanthanide 8-quinolinolate complexes. *Rsc Advances*, 6(41):34165–34174, 2016.
- [33] H. M. Ye, N. Ren, J. J. Zhang, S. J. Sun, and J. F. Wang. Synthesis, crystal structures and thermal decomposition kinetics of four new lanthanide complexes with 3,4-dimethylbenzoic acid and 1,10-phenanthroline. *Structural Chemistry*, 21(1):165–173, 2010.
- [34] C. S. Monteiro, D. C. Ferreira, G. A. M. Sáfar, R. N. Gontijo, C. Fantini, D. C. S. Martins, Y. M. Idemori, M. V. B. Pinheiro, and K. Krambrock. Unravelling the mechanisms of reactive oxygen species formation in nanohybrid systems of porphyrins and enriched (6,5) single-walled carbon nanotubes for photosensitization. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 18:20459, 2016.
- [35] Pabitra K. Nayak. Exciton binding energy in small organic conjugated molecule. *Synthetic Metals*, 174:42 – 45, 2013.

# Apêndices

## Apêndice A - Artigos publicados

(1). All-perylene-derivative for white light emitting diodes. - **E. Pereira-Andrade**, S. M. Brum, E. M. C. Policarpo, S. K. Gautam, O. Plantevin, L. R. S. Lara, H. O. Stumpf, G. M. Azevedo, M. S. C. Mazzoni, L. A. Cury, A. Malachias, W. D. do Pim and G. A. M. Sáfar - *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2020, Advance Article.

## Apêndice B - Medidas Magnéticas

Medidas de magnetismo foram realizadas no  $Tb(H_3PTC)_3$ . Uma linha reta no gráfico de  $1/\chi(T) \times T$  (Figura 4.13) indicaria que o material é paramagnético, entretanto este apresenta uma orientação magnética mesmo em forma não cristalina. Os cálculos mostram que não há temperatura de bloqueio.

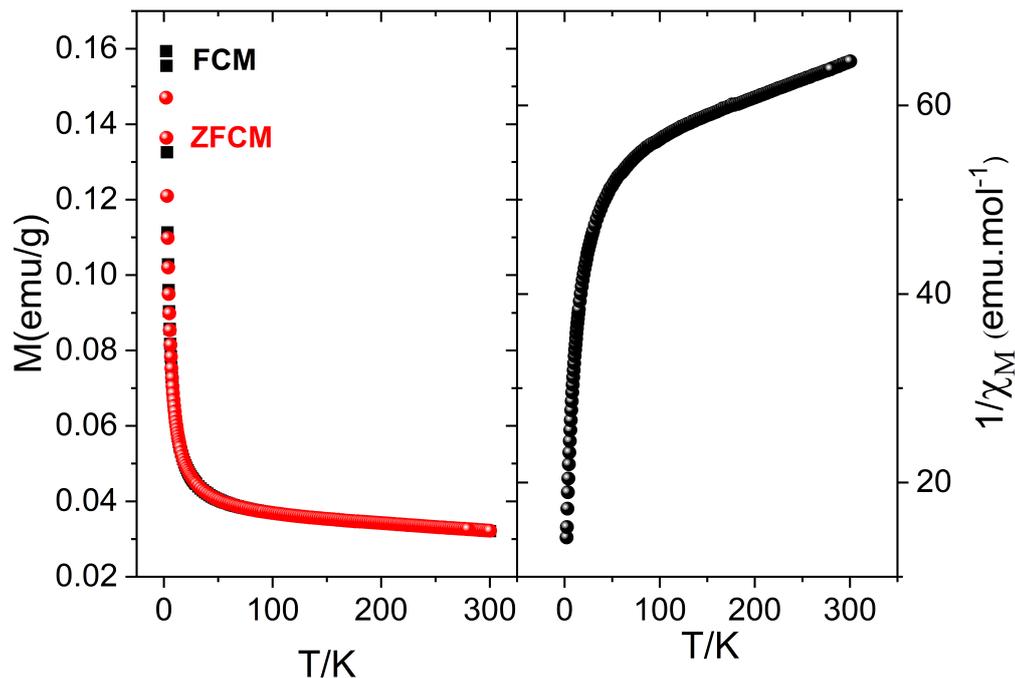


Figura 4.13: Medidas de magnetismo do  $Tb(H_3PTC)_3$ . FCM (*Field-cooled magnetization*) e ZFCM (*Zero-field-cooled magnetization*) (esquerda) e o cálculo do inverso da susceptibilidade magnética em função da temperatura (direita) [20]

## Apêndice C - Dependência dos Éxcitons com a Temperatura

A Figura 4.14 mostra a variação da intensidade de cada fenômeno excitônico em função da temperatura. É possível notar a maior intensidade em temperaturas mais baixas. Em temperaturas mais altas os fônons interagem impedindo a dominância dos éxcitons.

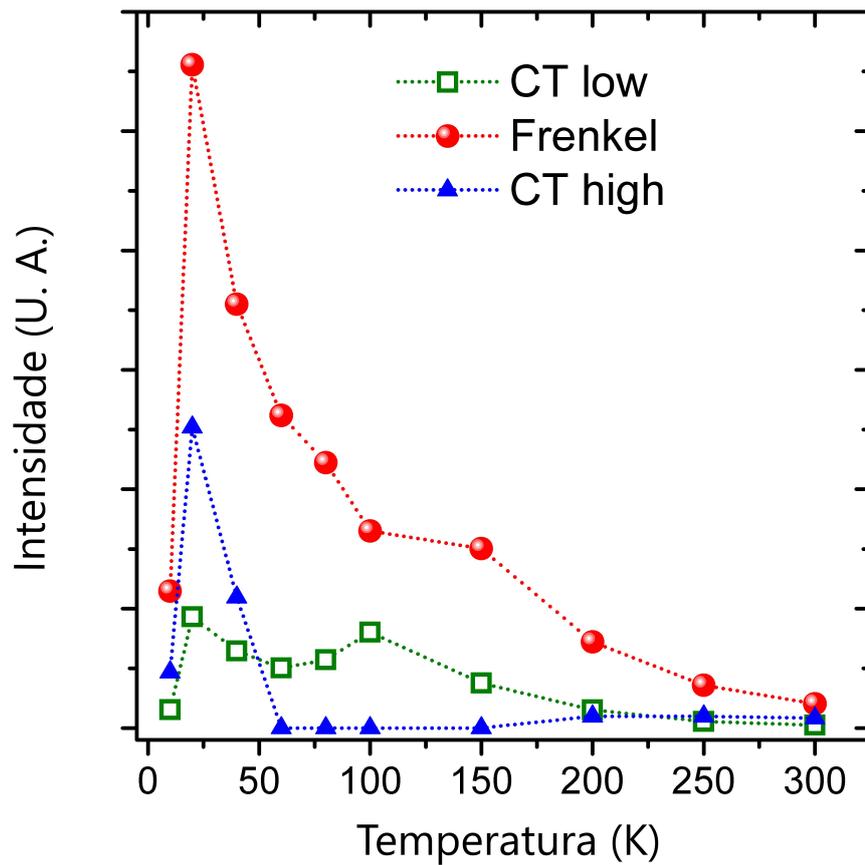


Figura 4.14: Intensidade dos fenômenos excitônicos com a variação de temperatura. [20]

## Apêndice D - Mapa de Luminescência do $Tb(H_3PTC)_3$ Dissolvido em Solução Aquosa.

A Figura 4.15 mostra um mapa de luminescência para o  $Tb(H_3PTC)_3$ , onde o eixo vertical mostra o comprimento de onda utilizado para excitar o material e o eixo horizontal mostra o comprimento de onda da emissão do material. Com essa medida é possível saber o comportamento do  $Tb(H_3PTC)_3$  para cada comprimento de onda utilizada para excitação na faixa medida.

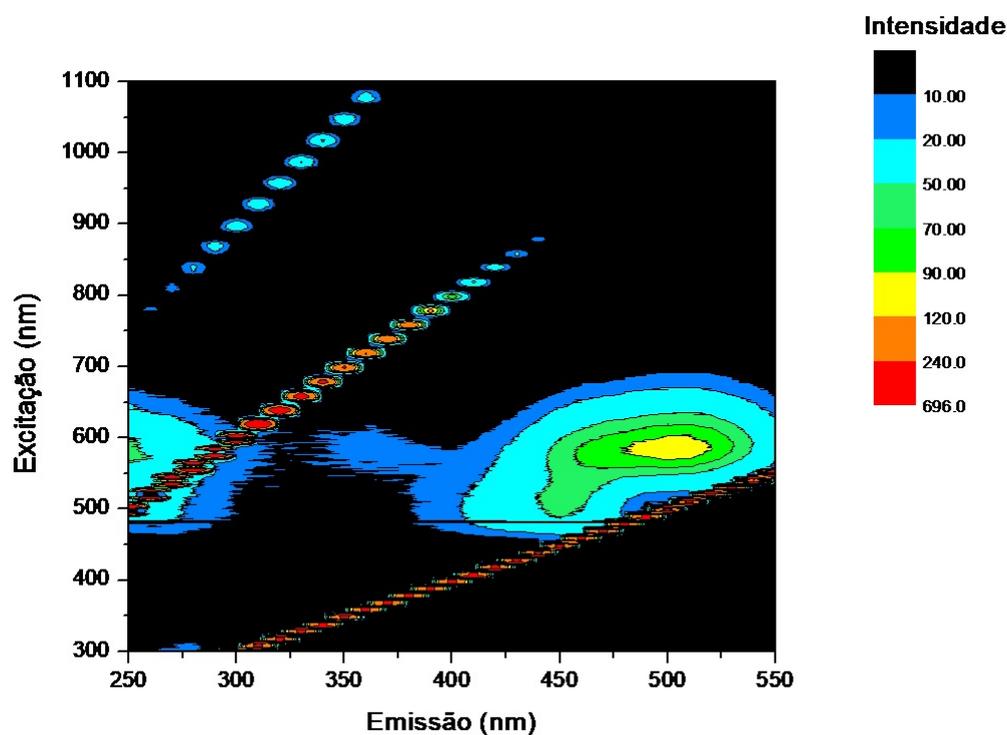


Figura 4.15: Mapa de luminescência do  $Tb(H_3PTC)_3$ . As *linhas* de máximos (retas) no mapa são da segunda ordem de difração da grade do espectrômetro ou da lâmpada (comprimento de onda de excitação).