UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO INSTITUTO DE QUÍMICA

COMPLEXOS DE DIBENZOILMETANATOS DE TERRAS RARAS COM LIGANTES R₂S=O UTILIZADOS COMO EMISSORES EM DISPOSITIVOS ELETROLUMINESCENTES

EMY NIYAMA

Dissertação de Mestrado

ORIENTADOR

PROF. DR. HERMI FELINTO DE BRITO

SÃO PAULO

01/03/2004

" Complexos de dibenzoilmetanatos de terras raras com ligantes R₂S=O utilizados como emissores em dispositivos eletroluminescentes"

EMY NIYAMA

Dissertação de Mestrado submetida ao Instituto de Química da Universidade de São Paulo como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Química - Área: Química Inorgânica.

Aprovada por:
Hermitehutsdussuts
Prof. Dr. HERMI FELINTO DE BRITO
(Orientador e Presidente)
Vilitoria M Boris
Profa. Dra. VIKTÓRIA KLARA LAKATOS OSÓRIO
IQ-USP Concrute
Prof. Dr. GIANCARLO ESPOSITO SOUZA BRITO
IF - USP

SÃO PAULO 01 DE MARÇO DE 2004.



UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO



Complexos de dibenzoilmetanato de terras raras com ligantes R₂S=O utilizados como emissores em dispositivos eletroluminescentes.

EMY NIYAMA

Dissertação de Mestrado

Orientador: Prof. Dr. Hermi Felinto de Brito.

São Paulo - 03/2004

Dedico este trabalho a minha família

Aos meus pais Aroldo e Mitiko

E irmãos Alexandre e Ricardo

Pelo apoio e paciência.

Agradecimentos

Ao Prof. Dr. Hermi Felinto de Brito pela orientação e oportunidade.

Ao Prof. Dr. Giancarlo Espósito de Souza Brito do Departamento de Física Aplicada da USP São Paulo pela amizade e colaboração prestadas para a realização deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Marco Cremona e Dr. Reynaldo Reyes do Departamento de Física da PUC-RJ pela colaboração para a realização deste trabalho.

A Profa. Dra. Alaíde Mammana da Divisão de Mostradores de Informação do CenPRA pelo auxílio e por todas as oportunidades na área de mostradores de informação. Agradeço, sobretudo pela calorosa acolhida, os ensinamentos e amizade.

Ao Thebano Emílio de Almeida Santos da Divisão de Mostradores de Informação do CenPRA pela colaboração prestada para a realização deste trabalho

Ao Ms.Sci. Ercules Epaminondas Teotônio pelo auxílio e por todos os esclarecimentos prestados para a realização deste trabalho.

Agradecimento aos amigos

A Noemi Morimatsu Taga e Selma Nakamoto Koakuzu, minhas grandes amigas e colegas de república, agradeço a amizade, as longas conversas e todas as baladas.

Aos meus grandes amigos Cícero S. Macedo Filho e Angélica Pretto agradeço pela ajuda nas horas difíceis, os conselhos e pelas baladas também.

A Ligia Delgado da Vila pela amizade e apoio.

Ainda Agradecendo

Aos colegas do "Laboratório dos Elementos do Bloco f" - Departamento de Química Fundamental -- USP - São Paulo

A todos os docentes, funcionários e discentes que tornaram possível a realização deste trabalho.

As Agências de Fomento à Pesquisa

A CNPq

Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico

A Fundação Bunka de pesquisa - Banco Sumitomo Mitsui/2002

Agradeço pelo prêmio de Auxílio à Pesquisa concedido em 2002, o qual possibilitou a realização deste projeto de pesquisa e minha participação em congressos científicos.

A RENAMI

Rede de Nanotecnologia Molecular e de Interfaces

A FAPESP

Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo

Índice Geral

Índice de Figuras	iv
Índice de Tabelas	ix
Resumo	xiii
Abstract	XV
Capítulo 1: Introdução e Objetivos	
1.1 Introdução	02
1.2. Objetivos	06
1.3. Referências	07
Capítulo 2: Considerações Gerais	
2.1. Terras raras	10
2.2. Complexos de terras raras contendo β -dicetonas	13
2.3. Ligantes sulfóxidos	14
2.4. Filmes finos e suas aplicações	15
2.5. Técnicas de deposição dos filmes	16
2.5.1. Técnicas de determinação de espessura de filmes	19
2.6. Propriedades relevantes para obtenção de dispositivos eficientes	20
2.7. Eletroluminescência	21
2.8. Diagrama de cromaticidade CIE	23
2.9. Referências	26

Capítulo 3: Preparação e Caracterização

3.1. Reagentes e equipamentos	30
3.1.1. Reagentes utilizados nas sínteses	30
3.1.2. Equipamentos utilizados nas sínteses	31
3.2. Síntese dos complexos	31
3.3. Caracterização dos complexos	36
3.3.1. Análises de metal e elementar de carbono e hidrogênio	36
3.3.2. Análise térmica	37
3.3.3. Espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho	43
3.3.4. Difratometria de Raios X pelo método do pó	48
3.3.5. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	57
3.4. Referências	60

Capítulo 4: Fotoluminescência

4.1. Instrumental	62
4.2. Espectroscopia fotoluminescente dos β -dicetonatos de Eu ³⁺	62
4.2.1. Espectroscopia fotoluminescente dos complexos no estado sólido	62
4.2.1.1. Determinação da eficiência quântica do nível emissor $^5\mathrm{D}_0$ (\eta)	69
4.2.1.2. Determinação do rendimento quântico experimental (q)	74
4.2.2. Espectroscopia fotoluminescente do complexo de [Eu(DBM) ₃ (PTSO) ₂] em solução	76

	4.2.3. Espectroscopia fotoluminescente dos filmes obtidos a partir do complexo de $[Eu(DBM)_3(PTSO)_2]$	79
4.3.	Espectroscopia fotoluminescente dos β-dicetonatos de Sm ³⁺	83
4.4.	Fosforescência dos estados tripletos (T) do íon DBM	89
4.5.	Referências	91

Capítulo 5: Eletroluminescência

5.1. Estrutura dos dispositivos eletroluminescentes	94
5.2. Propriedades fotoluminescentes dos dispositivos	98
5.3. Propriedades eletroluminescentes dos dispositivos	101
5.3.1. Diagrama de cromaticidade CIE	105
5.4. Comportamento elétrico dos dispositivos	106
5.5. Referências	110

Capítulo	6:	Conclusão
----------	----	-----------

Apêndice

Curriculu	ım Vitae
-----------	----------

134

113

117

Índice de Figuras

Capítulo 2: Considerações Gerais

Figura 2.1.	Tabela periódica dos elementos.	10
Figura 2.2.	Representação esquemática (qualitativa) do mecanismo de transferência de energia entre um ligante orgânico e o íon Eu ³⁺ (CI= Conversão Interna / CIS= Conversão Intersistema / TE= Transferência de Energia). As setas pontilhadas indicam as transições não radiativas. As setas sólidas indicam a absorção e emissão de radiação	12
Figura 2.3.	Estrutura molecular do íon dibenzoilmetanato (DBM 7).	13
Figura 2.4.	Fórmulas estruturais dos ligantes sulfóxidos: dibenzilsulfóxido (DBSO), dimetilsulfóxido (DMSO), difenilsulfóxido (DPSO) e p-toluilsulfóxido (PTSO).	15
Figura 2.5.	Etapas de processamento de filmes finos.	17
Figura 2.6.	Unidade evaporadora Leybold – Univex 300.	18
Figura 2.7.	Estrutura dos dispositivos eletroluminescentes orgânicos (OLED).	22
Figura 2.8.	Curvas das cores padrões CIE para x(λ), y(λ) e z(λ).	24
Figura 2.9.	Diagrama de cromaticidade CIE ilustrando as coordenadas de cores da região espectral visível.	25

Capítulo 3: Preparação e Caracterização

Figura 3.1. Fluxograma com as etapas de síntese de [TRCl ₃ .6H ₂ O]	32
Figura 3.2. Fluxograma com as etapas de síntese de [TR(DBM) ₃ H ₂ O].	33

Figura 3.3. Fluxograma com as etapas de purificação do produto impuro [TR(DBM) ₃ H ₂ O].	34
Figura 3.4. Fluxograma com as etapas de síntese dos compostos [TR(DBM) ₃ (L) ₂].	35
Figura 3.5. Curvas TG/DTG do complexo de [Eu(DBM) ₃ H ₂ O].	38
Figura 3.6. Curvas TG/DTG do complexo de [Eu(DBM) ₃ (DBSO) ₂].	39
Figura 3.7. Curvas TG/DTG do complexo de [Eu(DBM) ₃ (DMSO) ₂]	40
Figura 3.8. Curvas TG/DTG do complexo de [Eu(DBM) ₃ (DPSO) ₂]	41
Figura 3.9. Curvas TG/DTG do complexo de [Eu(DBM) ₃ (PTSO) ₂]	41
Figura 3.10. Curvas TG dos complexos [Eu(DBM) ₃ (DBSO) ₂] e [Gd(DBM) ₃ (DBSO) ₂] e [Sm(DBM) ₃ (DBSO) ₂].	43
Figura 3.11. Espectro de absorção na região do IV (KBr) dos compostos: [Eu(DBM) ₃ (DBSO) ₂], [Eu(DBM) ₃ H ₂ O], DBSO e DBM.	43
Figura 3.12. Espectro de absorção na região do IV (KBr) dos compostos: [Eu(DBM) ₃ (DPSO) ₂ [, [Eu(DBM) ₃ H ₂ O], DPSO e DBM.	44
Figura 3.13. Espectro de absorção na região do IV (KBr) dos compostos: [Eu(DBM) ₃ (PTSO) ₂], [Eu(DBM) ₃ H ₂ O], PTSO e DBM.	44
Figura 3.14. Espectro de absorção na região do IV (nujol) dos compostos: [Eu(DBM) ₃ (DMSO) ₂], [Eu(DBM) ₃ H ₂ O], DMSO e DBM.	45
Figura 3.15. Difratogramas de Raios X (método do pó) para os complexos [TR(DBM) ₃ H ₂ O], onde TR=Eu ³⁺ , Gd ³⁺ , Sm ³⁺ .	49
Figura 3.16. Difratogramas de Raios X (método do pó) para os complexos [TR(DBM) ₃ (DBSO) ₂], onde TR=Eu ³⁺ , Gd ³⁺ , Sm ³⁺ .	49
Figura 3.17. Difratogramas de Raios X (método do pó) para os complexos [TR(DBM) ₃ (DMSO) ₂], onde TR=Eu ³⁺ , Gd ³⁺ , Sm ³⁺ .	50

Figura 3.18. Difratogramas de Raios X (método do pó) para os complexos [TR(DBM) ₃ (DPSO) ₂], onde TR=Eu ³⁺ , Gd ³⁺ , Sm ³⁺ .	50
Figura 3.19. Difratogramas de Raios X (método do pó) para os complexos [TR(DBM) ₃ (PTSO) ₂], onde TR=Eu ³⁺ , Gd ³⁺ , Sm ³⁺ .	51
Figura 3.20. Fotomicrografias dos complexos com ampliação de 3500x: a) [Eu(DBM) ₃ H ₂ O] e b) [Eu(DBM) ₃ (PTSO) ₂].	58
Figura 3.21. Fotomicrografias com ampliação de 10.000x dos filmes de [Eu(DBM) ₃ (PTSO) ₂] obtidos por: a) evaporação térmica (PVD); e por "spin coating" a partir das soluções 10 ⁻³ mol.L ⁻¹ de: b) etanol; e c) acetona.	58

Capítulo 4: Fotoluminescência

Figura 4.1. Espectro de excitação à temperatura de 77K e λ_m =612 nm: a) [Eu(DBM)₃H₂O], b) [Eu(DBM)₃(DBSO)₂], c) [Eu(DBM)₃(DMSO)₂], d) 63 [Eu(DBM)₃(DPSO)₂], e e) [Eu(DBM)₃(PTSO)₂].

Figura 4.2. Espectro de emissão: a) [Eu(DBM)₃.H₂O] - λ_x =407 nm; b) [Eu(DBM)₃(DBSO)₂] - λ_x =396 nm; c) [Eu(DBM)₃(DMSO)₂] - λ_x =394,5 nm; d) [Eu(DBM)₃(DPSO)₂] - λ_x =396,5 nm; e e) [Eu(DBM)₃(PTSO)₂] - λ_x =396,5 nm (ver detalhes no apêndice) a 77K.

Figura 4.3. Curva de decaimento luminescente do nível emissor ${}^{5}D_{0}$ do complexo [Eu(DBM)₃(PTSO)₂] - T=298K. 72

Figura 4.4. Espectro de emissão à temperatura ambiente (~298K) de
[Eu(DBM)₃(PTSO)₂]: a) estado sólido-λ_x= 396 nm; e em soluções 10⁻³mol.L⁻¹: 77
b) etanol - λ_x= 394 nm; e c) acetona - λ_x=394 nm.

- Figura 4.5. Espectro de emissão à temperatura ambiente de $[Eu(DBM)_3(PTSO)_2]$: a) estado sólido - λ_x = 396 nm; b) filme depositado por evaporação (PVD) - λ_x = 388,5 nm; e filmes depositados por "spin coating" de soluções 10⁻³mol.L⁻¹: c) etanol - λ_x = 394 nm; e d) acetona - λ_x = 388,5 nm.
- Figura 4.6. Estrutura dos níveis de energia relacionados aos estados tripletos (T) do íon dibenzoilmetanato e os níveis de energia dos íons terras raras.
- **Figura 4.7.** Espectro de emissão: a) $[Sm(DBM)_3.H_2O] \lambda_x = 406 \text{ nm}; b)$ $[Sm(DBM)_3(DBSO)_2] - \lambda_x = 408 \text{ nm}; c) [Sm(DBM)_3(DMSO)_2] - \lambda_x = 396 \text{ nm}; d)$ $[Sm(DBM)_3(DPSO)_2] - \lambda_x = 389 \text{ nm}; e e) [Sm(DBM)_3(PTSO)_2] - \lambda_x = 418,5 \text{ nm}, a$ 77K.
- **Figura 4.8.** Espectro de emissão dos complexos: a) $[Gd(DBM)_3.H_2O]-\lambda_x=317 \text{ nm; b})$ $[Gd(DBM)_3(DBSO)_2]-\lambda_x=308 \text{ nm; c}) [Gd(DBM)_3(DMSO)_2]-\lambda_x=306 \text{ nm; d})$ $[Gd(DBM)_3(DPSO)_2]-\lambda_x=319,5 \text{ nm; e e}) [Gd(DBM)(PTSO)_2]-\lambda_x=303,5 \text{ nm, à}$ 77K.
- Figura 4.9. Espectro de emissão dos complexos [Gd(DBM)₃(PTSO)₂], [Eu(DBM)₃(PTSO)₂] e [Sm(DBM)₃(PTSO)₂]; registrados a 77K.

Capítulo 5: Eletroluminescência

Figura 5.1. Diagrama de nível de energia para dispositivo mono camada.	94
Figura 5.2. Fórmulas estruturais dos compostos transportadores de lacunas.	96
Figura 5.3. Fórmulas estruturais de tris (8-quinolinolato)alumínio (III) -Alq3 e complexo emissor [Eu(DBM)3(PTSO)2].	97
Figura 5.4. Espectro fotoluminescente de excitação à temperatura ambiente (~298K): a) filme de [Eu(DBM) ₃ (PTSO) ₂] depositado por PVD; e b) dispositivo bicamada (ITO/NPB/[Eu(DBM) ₃ (PTSO) ₂]/Al).	99

Figura 5.5.	Circuito para aplicação de corrente contínua.	101
Figura 5.6.	Espectro eletroluminescente obtido à temperatura ambiente (~298K) com aplicação de 14V do dispositivo tricamada (estrutura 01: ITO / MTCD / [Eu(DBM) ₃ (PTSO) ₂] / Alq ₃ / Al).	102
Figura 5.7.	Espectro eletroluminescente obtido à temperatura ambiente (~298K) com aplicação de 14V do dispositivo bicamada; e tricamada (ampliado 2x).	103
Figura 5.8.	Espectro eletroluminescente para o dispositivo tricamada (ITO/NPB/[Eu(DBM) ₃ (PTSO) ₂]/Alq ₃ /Al) registrado à temperatura ambiente com variação de tensão aplicada (10 a 18V).	105
Figura 5.9.	Diagrama de cromaticidade CIE ilustrando as coordenadas xy para [Eu(DBM) ₃ (PTSO) ₂] na forma cristalina; o dispositivo bicamada (estrutura 3); e o dispositivo tricamada (estrutura 2).	106
Figura 5.10	. Gráfico de densidade de corrente (mA/cm ²) versus tensão (V): dispositivo tricamada e dispositivo bicamada.	107
Figura 5.11	. Gráfico de fluxo radiante (nW/cm ²) versus tensão (V): dispositivo tricamada e dispositivo bicamada.	108
Figura 5.12	. Gráfico de eficiência em potência luminosa η (%) versus tensão (V): a) dispositivo tricamada e dispositivo bicamada; b) dispositivo tricamada (ampliação).	108

Índice de Tabelas

Capítulo 2: Considerações Gerais

Tabela	2.1. Algumas	aplicações de	filmes finos.	16
		L J		

Capítulo 3: Preparação e Caracterização

Tabela 3.1. Fórmulas e pesos moleculares (PM) dos ligantes orgânicos, compostosutilizados nas sínteses e respectivos produtos.	31
Tabela 3.2. Porcentagens calculadas e experimentais para os compostos [TR(DBM) ₃ (L) ₂].	36
Tabela 3.3. Dados termoanalíticos para os compostos [TR(DBM) ₃ H ₂ O], onde TR= Eu ³⁺ , Gd ³⁺ e Sm ³⁺ .	39
Tabela 3.4. Dados termoanalíticos para os compostos [TR(DBM) ₃ (DBSO) ₂], onde TR= Eu ³⁺ , Sm ³⁺ e Gd ³⁺ .	40
Tabela 3.5. Dados termoanalíticos para os compostos [TR(DBM) ₃ L ₂], onde TR= Eu ³⁺ , Sm ³⁺ e Gd ³⁺ e L= DMSO, DPSO e PTSO.	42
Tabela 3.6. Atribuições das bandas (cm ⁻¹) dos espectros de absorção na região do infravermelho dos ligantes livres, complexos hidratados, e os complexos substituídos com ligantes sulfóxidos.	46
Tabela 3.7. Distâncias interplanares e respectivos valores de intensidade relativa obtidos dos difratogramas de Raios X (método do pó) de [TR(DBM) ₃ H ₂ O] (TR= Eu ³⁺ , Sm ³⁺ e Gd ³⁺).	51
Tabela 3.8. Distâncias interplanares e respectivos valores de intensidade relativa obtidos	

- Tabela 3.9. Distâncias interplanares e respectivos valores de intensidade relativa obtidos dos difratogramas de Raios X (método do pó) de [TR(DBM)₃(DMSO)₂] (TR= 53 Eu³⁺, Sm³⁺ e Gd³⁺).
- Tabela 3.10. Distâncias interplanares e respectivos valores de intensidade relativa obtidos dos difratogramas de Raios X (método do pó) de [TR(DBM)₃(DPSO)₂]
 54 (TR= Eu³⁺, Sm³⁺ e Gd³⁺).
- Tabela 3.11. Distâncias interplanares e respectivos valores de intensidade relativa obtidos dos difratogramas de Raios X (método do pó) de [TR(DBM)₃(PTSO)₂] (TR= 55 Eu³⁺, Sm³⁺ e Gd³⁺).

Capítulo 4: Fotoluminescência

Tabela 4.1. Transições eletrônicas, ${}^{7}F_{0,2} \rightarrow {}^{5}D_{0,4} e {}^{7}F_{0} \rightarrow {}^{5}L_{6}$ (cm ⁻¹), atribuídas a partir dos	
espectros de excitação dos compostos $[Eu(DBM)_3(L)_2]$ (L= ½ H ₂ O, DBSO,	64
DMSO, DPSO e PTSO) a temperatura de 77K.	

Tabela 4.2. Transições eletrônicas, ⁵D_{0,1}→⁷F_{0.5} (cm⁻¹), atribuídas a partir dos espectros de emissão dos compostos [Eu(DBM)₃(L)₂] (L=H₂O, DBSO, DMSO, DPSO e 67 PTSO), a 77K

Tabela 4.3. Parâmetros de intensidade, tempos de vida e diferença total de energia da transição ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{1} (\Delta E_{exp})$ à temperatura ambiente.

Tabela 4.4. Parâmetros de intensidade (A_{rad} , A_{nrad} , $A_{total} e \eta$) e tempos de vida dos	73
compostos $[Eu(DBM)_3(L)_2]$ à temperatura ambiente.	15

Tabela 4.5. Eficiência quântica do nível emissor ${}^{5}D_{0}(\eta)$ e rendimento quântico75experimental (q) a 298K.75

- **Tabela 4.6.** Parâmetros de intensidade (Ω_{λ}), tempos de vida (τ) e diferença total de energia da transição ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{1}(\Delta E_{exp})$ para [Eu(DBM)₃(PTSO)₂] na forma de 78 pó e em soluções de acetona ou etanol à temperatura ambiente (298K).
- Tabela 4.7. Parâmetros de intensidade (A_{rad}, A_{nrad}, A_{total} e η) e tempos de vida (τ) do complexo [Eu(DBM)₃(PTSO)₂] na forma de pó e em soluções de acetona ou
 79 etanol.
- **Tabela 4.8.** Parâmetros de intensidade ($\Omega_{\lambda} \in R_{02}$), tempos de vida (τ) e diferença total de energia da transição ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{1} (\Delta E_{exp})$ para o complexo na forma de pó; dos filmes obtidos através das técnicas de PVD e "spin coating" à temperatura ambiente.
- **Tabela 4.9.** Parâmetros de intensidade (A_{rad} , A_{nrad} , $A_{total} e \eta$) e tempos de vida docomplexo [Eu(DBM)₃(PTSO)₂] na forma de pó e em soluções de acetona e82etanol.
- Tabela 4.10. Transições eletrônicas, ⁴G_{5/2} → ⁶H_{5/2·11/2} (cm⁻¹), atribuídos a partir dos espectros de emissão dos compostos [Sm(DBM)₃(L)₂] (L= ¹/₂ H₂O, DBSO, 86 DMSO, DPSO e PTSO).
- **Tabela 4.11.** Parâmetros de intensidade experimentais (R_{TR}) para os complexos [TR(DBM)₃L₂], onde TR= Eu³⁺ e Sm³⁺; baricentros da transição ${}^{4}G_{5/2} \rightarrow {}^{6}H_{9/2}$ (cm⁻¹); e tempos de vida (τ) do nível emissor ${}^{4}G_{5/2}$ para os compostos [Sm(DBM)₃(L)₂].
- Tabela 4.12. Parâmetros de intensidade experimentais (R) e rendimento quântico88experimental (q) para os complexos contendo Sm3+ à temperatura ambiente.88

Capítulo 5: Eletroluminescência

Tabela 5.1. Dados relativos à deposição por evaporação a vapor (PVD).98

- Tabela 5.2. Dados fotofísicos dos parâmetros de intensidades experimentais Ω_λ, R₀₂, coeficiente de emissão espontânea (A), tempo de vida (τ) e eficiência quântica 100 (η) para os complexos [Eu(DBM)₃H₂O] e [Eu(DBM)₃(PTSO)₂] na forma cristalina, filme depositado e dispositivo bicamada (estrutura 3).
- Tabela 5.3. Dados fotofísicos dos parâmetros de intensidade experimentais Ω_λ, R₀₂,
 coeficiente de emissão espontânea (A), tempo de vida (τ) e eficiência quântica 104
 (η') para os dispositivos bicamada (estrutura 3) e tricamada (estrutura 2).
- Tabela 5.4. Coordenadas de cores para o complexo [Eu(DBM)3(PTSO)2] na forma106cristalina e dispositivos bicamada e tricamada.

Resumo

Este trabalho apresenta a síntese e os estudos foto e eletroluminescentes dos complexos de β -dicetonatos (dibenzoilmetanato -DBM) de terras raras trivalentes (TR=Eu³⁺, Sm³⁺ e Gd³⁺) hidratados e contendo ligantes sulfóxidos (L= dibenzilsulfóxido - DBSO, dimetisulfóxido - DMSO, difenilsulfóxido - DPSO e p-toluilsulfóxido - PTSO). Os complexos obtidos foram caracterizados através das seguintes técnicas: i) análise elementar de carbono e hidrogênio; ii) análise dos íons TR³⁺ por titulação complexométrica; iii) difração de Raios X (método do pó); iv) análise térmica; v) espectroscopia vibracional de absorção no infravermelho (IV); e vi) microscopia eletrônica de varredura (MEV).

As curvas TG/DTG dos complexos [TR(DBM)₃H₂O] e [TR(DBM)₃(L)₂] apresentam as etapas de decomposição térmica bem definidas e indicam que os complexos com ligantes sulfóxidos apresentam maior estabilidade térmica que os hidratados. Os espectros de absorção na região do IV evidenciam que a coordenação dos ligantes orgânicos (DBM e sulfóxidos) ao íon TR³⁺ ocorre através dos átomos de oxigênio. As fotomicrografias dos filmes indicam que as técnicas de deposição de filmes a vácuo e em solução podem fornecer filmes de boa qualidade. Os difratogramas de Raios X permitem o agrupamento dos complexos [TR(DBM)₃(L)₂] em uma mesma série isomórfica.

Os espectros de emissão exibem desdobramentos das transições ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{J}$ (J=0-4) para os complexos de Eu³⁺ e ${}^{4}G_{5/2} \rightarrow {}^{6}H_{J}$ (J= ${}^{5}/{}_{2}$ -¹¹/₂) para o Sm³⁺, que obedecem à regra de seleção 2J+1 e J+1/2, respectivamente. Os altos valores de parâmetros de intensidade Ω_{2} dos complexos de Eu³⁺ indicam que o íon TR encontra-se em um ambiente químico altamente polarizável. As curvas de decaimento dos níveis emissores ${}^{5}D_{0}$ (Eu³⁺) e ${}^{4}G_{5/2}$ (Sm³⁺) apresentam comportamento mono-exponencial para os complexos indicando a inexistência de outro processo de depopulação. Os valores de tempos de vida (t) do nível emissor ${}^{5}D_{0}$ dos Eu³⁺complexos com ligantes sulfóxidos são maiores do que o complexo hidratado. Os complexos contendo ligantes sulfóxidos apresentam valores de eficiência quântica de emissão (η) e rendimento quântico experimental (q) superiores aos complexos hidratados devido os osciladores OH. Os espectros de emissão do [Eu(DBM)₃(PTSO)₂] em soluções (etanol ou acetona) e em filmes apresentam perfis similares ao complexo no estado sólido. Tais resultados indicam que os dispositivos podem ser confeccionados através das técnicas em solução ("spin coating", "dip coating", "silk screening" e "ink jetting"). Os espectros de fosforescência dos complexos de Gd^{3+} apresentam as bandas referentes aos estados tripletos (T) do DBM (~486 nm); as quais estão ausentes nos espectros de emissão dos complexos de Eu³⁺ e Sm³⁺, indicando uma eficiente transferência de energia do estado T do ligante para os níveis emissores ⁵D₀ do íon Eu³⁺ e ⁴G_{5/2} do íon Sm³⁺.

O complexo [Eu(DBM)₃(PTSO)₂] foi utilizado como camada emissora de luz vermelha na confecção dos dispositivos eletroluminescentes (EL); os quais foram confeccionados através da técnica de deposição física a vapor e apresentam as seguintes estruturas:

- (1) ITO / MTCD / $[Eu(DBM)_3(PTSO)_2]$ / Alq₃ / Al;
- (2) ITO / NPB / [Eu(DBM)₃(PTSO)₂] / Alq₃ / Al; e
- (3) ITO / NPB / [Eu(DBM)₃(PTSO)₂] / Al.

O filme depositado de MTCD= 1-(3-metilfenil)-1,2,3,4-tetrahidroquinolina-6carboxialdeído-1,1-difenilhidrazona e NPB= N, N'-bis(1-naftil) - N, N'- difenil - 1, 1' - bifenil -4, 4'- diamina, atuam como transportadores moleculares de lacunas (buracos). O composto Alq₃ [tris(8-quinolinonato)alumínio(III)] atua como transportador de elétrons. Deve-se ressaltar que o [Eu(DBM)₃(PTSO)₂] também apresentam propriedades de transportadores de elétrons, o que tende a reduzir os custos de produção dos dispositivos EL orgânicos. A última camada do dispositivo eletroluminescente corresponde ao alumínio, o qual atua como catodo e refletor. Os espectros eletroluminescentes dos dispositivos exibem emissões características das transições ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{J}$ oriundas do íon Eu³⁺. A caracterização elétrica dos dispositivos indica que o dispositivo bi-camada apresenta maior eficiência do que o tri-camada.

As coordenadas CIE (Commission Internationale de l'Eclairage) dos dispositivos EL apresentam contribuições da emissão do NPB (400-600 nm) e da transição ${}^{5}D_{1} \rightarrow {}^{7}F_{1}$ do íon Eu³⁺. Este problema pode ser solucionado com a alteração da arquitetura dos dispositivos (NPB, MTCD, TDP e Alq₃).

Abstract

This work presents the synthesis and photo and electroluminescent study of rare earth $(RE^{3+}=Eu^{3+}, Gd^{3+} \text{ and } Sm^{3+})$ β -diketonate (dibenzoylmethane - DBM) complexes with hydrated and sulfoxide ligands (L= benzyl sulfoxide -DBSO, methyl sulfoxide - DMSO, phenyl sulfoxide - DPSO and p-tolylsulfoxide - PTSO). The complexes were characterized by the following techniques: i) elemental analysis of carbon and hydrogen; ii) analysis of RE³⁺ by complexometric titration; iii) X Rays diffraction patterns; iv) thermal analysis; v) IR spectroscopy and vi) scanning electron microscope (SEM).

The TG/DTG curves of $[RE(DBM)_3H_2O]$ and $[RE(DBM)_3(L)_2]$ complexes present stages of thermal decomposition well defined for the complexes and indicate higher thermal stability when compared with hydrated complex. The IR spectral data indicate that the coordination of organic ligands (DBM and sulfoxides) to RE³⁺ ions occur through the oxygen atoms. The photomicrographs obtained from films indicate which vacuum and solution techniques can give films with good quality. The X Rays diffraction patterns suggest that the [RE(DBM)_3(L)_2] complexes are in the same isomorfic series.

The emission spectra of the complexes exhibit the ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{J}$ transitions (J=0-4) from the Eu³⁺ ion and ${}^{4}G_{5/2} \rightarrow {}^{6}H_{J}$ (J= ${}^{5}/{}_{2} - {}^{11}/{}_{2}$) from the Sm³⁺ ion, which follow the selection rule 2J+1 and 2J+ ${}^{1}/{}_{2}$, respectively. The high values of the Ω_{2} intensity parameters of Eu³⁺ complexes indicate that the RE ion is in a highly polarizable chemical environment. The luminescence decay curves show a mono-exponential behavior for the complexes indicating the inexistence of other channel depopulation. The lifetimes (τ) values of the emitting level from RE³⁺-complexes with sulfoxide ligands are higher than hydrated complexes. The complexes containing sulfoxide ligands present higher values of emission quantum efficiency (η) and quantum yield (q) than hydrated complexes due OH oscillators. The emission spectra of [Eu(DBM)₃(PTSO)₂] in solutions and films show the similar spectrum profiles compared with that in solid state. These results indicate device construction could be realized from solution techniques as spin coating, dip coating, silk screening and ink jetting.

The phosphorescence spectra of the Gd^{3+} -complexes show broaden bands arising from the triplet states (T) of the DBM-(~486nm); which are absent in the emission spectra for the RE³⁺ complexes indicating a efficient energy transfer from the (T) state of the ligand to the emitting level ⁵D₀ and ⁴G_{5/2} of Eu³⁺ and Sm³⁺ ions, respectively. The complex [Eu(DBM)₃(PTSO)₂] was utilized as emitting layer of red light in construction of electroluminescent (EL) devices. These devices were constructed through Physical Vapour Deposition (PVD) technique and they present the following structures:

(3) ITO / NPB / [Eu(DBM)₃(PTSO)₂] / Al.

The MTCD =1-(3-methylphenyl)-1,2,3,4-tetrahydroquinoline-6-carboxyaldehyde-1,1diphenylhydrazone; and NPB =N,N'-diphenyl-N,N'-bis(1-naphthyl)-1,1'-biphenyl-4,4'diamine, act as hole transporting layer (HTL). The Alq₃ (8-hydroxyquinoline aluminum) thin film acts as electron transporting layer (ETL). The $[Eu(DBM)_3(PTSO)_2]$ complex shows electron transport properties; which tend to reduce the cost of production of this type of organic electroluminescent (EL) devices. The last layer is the Al (aluminum) thin film, which act as cathode and reflector of emitted light.

The CIE (Commission Internationale de l'Eclairage) coordinates of the EL devices show contributions of emission from the NPB (400-600 nm) and ${}^{5}D_{1} \rightarrow {}^{7}F_{1}$ transition from the Eu³⁺ ion. This problem can be solved with alteration in the architecture of the device (NPB, MTCD, TPD and Alq₃).

Capítulo 1

Introdução e Objetivos

- 1.1. Introdução
- 1.2. Objetivos
- 1.3. Referências



1.1. Introdução

O desenvolvimento de fontes artificiais de luz se deu a partir da revolução industrial e podem-se visualizar seus reflexos na sociedade, ciência e arte. E o marco histórico destas fontes de luz ocorreu com a invenção da lâmpada incandescente por Thomas Alva Edison em 1879. A luz incandescente origina-se de objetos aquecidos quando a energia proveniente das colisões dos átomos é transferida para os elétrons, excitando-os para níveis de energia mais elevados, de onde a luz é emitida. Assim a luz incandescente é conhecida como radiação de corpo negro, onde a cor da emissão está relacionada à temperatura do corpo.

A luz proveniente de fonte luminescente origina-se da absorção de outras formas de energia que não sejam de origem térmica. Assim compostos luminescentes possuem a propriedade de absorver energia quando submetidos a alguma forma de excitação; e convertêla em radiação emitida na forma de fótons. Esta radiação eletromagnética pode ser emitida nas regiões visível, ultravioleta e infravermelho do espectro. Tal fenômeno de conversão de energia eletromagnética é conhecido como luminescência [01].

A radiação eletromagnética gerada pela luminescência pode ser proveniente da excitação dos elétrons do composto por vários tipos de energia, por exemplo: i) fotoluminescência: radiação eletromagnética na região do ultravioleta em geral; ii) catodoluminescência: feixe de elétrons energéticos; iii) triboluminescência: energia mecânica; iv) luminescência de Raios X: Raios X, como o próprio nome sugere; v) quimioluminescência: reação química; vi) eletroluminescência: aplicação de campo elétrico sem geração de energia térmica; e etc [01].

O fenômeno da eletroluminescência foi observado pela primeira vez em 1907 pelo capitão Henry Joseph Round, que observou a produção de luz amarela quando havia passagem de corrente através de um detetor de carbeto de silício [02]. A próxima observação do efeito ocorreu apenas cm 1936 pelo físico francês Destriau [03], que observou que luz era emitida de um composto de ZnS quando um campo elétrico era aplicado sobre este.

Existem basicamente dois tipos de dispositivos eletroluminescentes: i) dispositivos LED "Light Emitting Diodes"; os quais emitem luz através da recombinação elétron-buraco próximo à junção p-n; e ii) dispositivos eletroluminescentes (EL), os quais emitem luz através da excitação por impacto de elétrons de alta energia em um centro emissor de luz, denominado ativador ou centro luminescente [04]. Os dispositivos OLED "Organic Light Emitting Diodes" apresentam-se como variante dos dispositivos LED, pois apresentam compostos orgânicos em sua composição.

Um dispositivo eletroluminescente apresenta similaridade com um "laser" (Light Amplification by Stimuled Emission of Radiation,) em que fótons são produzidos pelo retorno de uma substância excitada ao estado fundamental, mas diferente dos "lasers", os dispositivos eletroluminescentes requerem menor energia para operação e não geram luz coerente [02].

Estes dispositivos conversores de luz apresentam grande demanda em virtude do crescimento do mercado de painéis e monitores de telas planas. É importante frisar que o mercado de monitores de telas planas tem crescido rapidamente devido ao aumento da demanda de computadores portáteis, equipamento de comunicação e produtos eletrônicos de consumo. Este mercado consumiu cerca de dez bilhões de dólares anuais no período de 1990-97, e a partir de 1998 o investimento no setor atingiu a cifra de dezoito bilhões de dólares.

Com o desenvolvimento dos dispositivos orgânicos emissores de luz (OLED) no final da década de 80 [05,06] houve um grande avanço nas pesquisas de novos materiais eletroluminescentes no sentido de aumentar a eficiência, proporcionar alto contraste, larga faixa de temperatura de operação e ausência de irregularidades; além de reduzir os custos de processamento destes dispositivos. Estas pesquisas visam prolongar a sua vida útil em relação aos monitores de telas planas que utilizam cristais líquidos (LCD).

Os dispositivos OLED apresentam ainda uma série de vantagens em relação aos dispositivos inorgânicos, pois apresentam: i) custo de processamento menor; ii) produção de filmes flexíveis; iii) baixa tensão de operação dos dispositivos, o que implica em redução do consumo de energia; e iv) elevada eficiência de conversão de energia em luz, assim não ocorrem perdas de energia por geração de calor.

As perdas de energia por geração de energia térmica elevam de forma considerável o consumo de energia de um monitor de tubo de raios catódicos comum, pois apenas parte dos elétrons que atingem a camada emissora têm sua energia convertida em radiação eletromagnética na região visível do espectro. Deve-se considerar também a perda de energia gerada por equipamentos de ar condicionado, os quais são necessários para manter a temperatura de operação destes equipamentos; e assim garantir a integridade destes.

Os "compostos orgânicos eletroluminescentes" são capazes de produzir todas as cores de emissão de acordo com a seleção de materiais emissores; mas estes compostos apresentam alguns problemas, tal como a ausência de emissão monocromática (emissão de luz laranja avermelhada, por exemplo) dificultando a obtenção de materiais que emitam somente a luz vermelha [07,08]. Portanto, deve-se considerar que os seus respectivos espectros apresentam banda larga com emissão vermelha contendo uma grande contribuição da cor laranja. Para contornar este tipo de problema; este trabalho utilizará íons terras raras a fim de tentar obter dispositivos que emitam cores de elevada pureza (monocromática).

Uma das maiores vantagens da aplicação de complexos contendo íons terras raras é devido ao seu comportamento atômico, oriundo da blindagem efetiva dos orbitais 4f através dos orbitais $5s^25p^6$ e das transições eletrônicas f \leftrightarrow f proibidas por paridade ($\Delta \ell = \pm 1$). Conseqüentemente tornam os íons TR³⁺ grandes promissores eletroluminescentes por exibirem espectros luminescentes característicos com presença de bandas de emissão extremamente finas e bem definidas na região do visível. Os compostos contendo íons európio trivalente (Eu³⁺) são excelentes emissores vermelhos, que exibem fluorescência intensa ao redor de 610 nm com uma banda espectral fina relativa à transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$.

O estudo fotoluminescente dos compostos pode fornecer informações a respeito da micro-simetria em torno dos íons terras raras TR³⁺. Nos complexos de terras raras sintetizados ocorre a substituição da molécula de água dos complexos hidratados por moléculas de ligantes. Tal substituição visa aumentar a intensidade luminescente com o aumento da eficiência de transferência de energia. As alterações geradas pelo ambiente químico em torno do íon TR³⁺ central podem ser estudadas através dos parâmetros espectroscópicos: i) rendimento quântico; ii) parâmetro de intensidade; iii) transferência de energia ligante-metal; iv) tempo de vida; e v) interação do campo cristalino.

O grupo de pesquisa do "Laboratório dos Elementos do Bloco f", pertencente ao departamento de Química Fundamental do Instituto de Química da USP, vem desenvolvendo estudos fotoluminescentes de complexos a base de íons terras raras. Tais estudos têm por objetivo a obtenção de complexos de elevada luminescência [09-16], os quais têm grande potencial na aplicação em sondas luminescentes, fluoroimunoensaios e em dispositivos moleculares conversores de luz (DMCL) [17-19].

Os complexos de β -dicetonatos de TR são altamente luminescentes, apresentam considerável estabilidade térmica e volatilidade; propriedades que os tornam candidatos promissores para aplicação em dispositivos OLED [20-25]. Em trabalho anteriormente realizado no grupo por Silva [26-28] comprovou-se a potencialidade da aplicabilidade dos complexos de β -dicetonatos (tenoiltrifluoracetonato - TTA) de terras raras com ligante fosfinóxido (trifenilfosfinóxido - TPPO) para a construção de dispositivos à base de [Eu(TTA)₃(TPPO)₂] e [Sm(TTA)₃(TPPO)₂].

Assim este trabalho prossegue as pesquisas já iniciadas em nosso grupo de pesquisa na área de foto e eletroluminescência com a síntese de complexos de β -dicetonatos (dibenzoilmetanato - DBM) de terras raras (Eu³⁺, Gd³⁺ e Sm³⁺) altamente luminescentes com ligantes sulfóxidos: dibenzilsulfóxido (DBSO), dimetilsulfóxido (DMSO); difenilsulfóxido (DPSO), e p-toluilsulfóxido (PTSO).

1.2. Objetivos

- Preparar compostos altamente luminescentes com o intuito de construir dispositivos moleculares conversores de luz (DMCL), tendo como centros emissores complexos de terras raras trivalentes (samário, európio e gadolínio) contendo os ligantes orgânicos dibenzoilmetanato (DBM) e sulfóxidos (dibenzilsulfóxido – DBSO, dimetilsulfóxido – DMSO; difenilsulfóxido – DPSO, e p-toluilsulfóxido – PTSO);

- Caracterizar os materiais luminescentes obtidos utilizando as técnicas de: i) análise dos íons TR³⁺ por titulação complexométrica; ii) análise elementar de carbono e hidrogênio; iii) análise térmica; iv) espectroscopia vibracional de absorção no infravermelho; v) difratometria de Raios X pelo método do pó; e vi) microscopia eletrônica de varredura (MEV).

- Estudar as propriedades fotoluminescentes dos complexos de β -dicetonatos de terras raras para obter dados sobre tempo de vida (τ), rendimento quântico experimental (q), parâmetros de intensidade (Ω_{λ} e R_{ij}), eficiência quântica de emissão (η) e coeficiente de emissão espontânea (A_{ij}). Tais dados fornecem informações sobre o sítio de simetria em torno do íon metálico, a polarizabilidade baseada na transição hipersensível do estado emissor e perturbações do ambiente químico em torno do íon terra rara;

- Construir dispositivos eletroluminescentes com os complexos de terras raras que apresentem alta luminescência; e medir a eficiência dos dispositivos EL observando a influência da tensão aplicada sobre a densidade de corrente e a luminosidade emitida;

- Fazer um estudo comparativo das propriedades foto e eletroluminescentes visando estudar a influência do campo ligante sobre a estrutura dos níveis de energia dos íons terras raras.

1.3. Referências

- [01] Blasse, G.: Grabmaier, B. C.; Luminescent Materials, Springer-Verlag:Berlin, 1994.
- [02] http://www.indiana.edu/~hightech/fpd/papers/ELDs.html acessado em 15/08/2002.
- [03] Weber, M. J.; Selected papers on phosphors, light emitting diodes, and scintillators: applications of photoluminescence, cathodoluminescence, electroluminescence, and radioluminescence, SPIE:Washington, 1998, p. 263.
- [04] Ono, Y. A.; Electroluminescent Displays, World Scientific: Singapore, 1995.
- [05] Kido, J.; Nagai, K.; Ohashi, Y.; Chem. Lett. 1990, 4, 657.
- [06] Adachi, C.; Tokito, S.; Tsutsui, T.; Saito, S.; Jpn. J. Appl. Phys. 1988, 27, L713
- [07] Sano, T.; Fujita, M.; Fujii, T.; Hamada, Y.; Shibata, K.; Kuroki, K.; Jpn. J. Appl. Phys. 1995, 34, 1883.
- [08] Liu, T.; Iou, C.; Wen, S.; Chen. C.; Thin Solid Films 2003, 441, 223.
- [09] Kodaira, C. A.; Brito, H. F.; Malta, O. L., Serra, O. L.; J. Lumin. 2003, 101(1-2), 11-21.
- [10] Brito, H. F.; Malta, O. L.; Felinto, M. C. F. C.; Teotônio, E. E. S.; Menezes, J. F. S.; Silva,
 C. F. B.; Tomiyama, C. S.; Carvalho C. A. A.; J. Alloy Compd. 2002, 344(1-2), 293-297.
- [11] Benquerer, M. P.; Bloch, C. Brito, H. F.; Teotonio E. E. S.; Miranda, M. T. M.; J. Inorg. Biochem. 2002, 91(2), 363-370.
- [12] Teotônio, E. E. S.; Espínola, J. G. P.; Brito, H. F.; Malta, O. L.; Oliveira, S. F.; de Faria, D. L. A.; Izumi, C. M. S.; *Polybedron*, 2002, 21(18), 1837-1844.
- [13] Parra, D. F.; Mercuri, L. P.; Matos, J. R.; Brito, H. F.; Romano, R. R.; Thermochim. Acta 2002, 386(2), 143-151.
- [14] Parra, D. F.; Brito, H. F.; Matos, J. D.; Dias, L. C.; J. Apply. Polym. Sci. 2002, 83(12), 2716-2726.
- [15] Araújo, A. A. S.; Brito, H. F.; Malta, O. L.; Matos, J. R.; Teotônio, E. E. S.; Storpirtis, S.; Izumi, C. M. S.; J. Inorg. Biochem. 2002, 88(1), 87-93.
- [16] Sigoli, F. A.; Brito, H. F.; Jafelicci, M.; Davolos, M. R.; Int. J. Inorg. Mater. 2001, 3(7), 755-762.
- [17] Rack, P. D.; Naman, A.; Holloway, P. H.; Sun, S. S.; Tuenge, R. T.; MRS Bull. 1996, 21(3), 49.
- [18] Jüstel, T.; Nikol, H.; Ronda, C..; Angew. Chem. Int. Ed. 1998, 37, 3084.
- [19] Adachi, C.; Baldo, M. B.; Forrest, S. R.; J. Appl. Phys. 2000, 87(11), 8049.
- [20] Adachi, C.; Hiroyuki, Y.; Takanobu, S.; Hideki, S.; Koichi, O.; J. Lumin. 2000, 87-89, 1174.

- [21] Freudenmann, R.; Behnisch, B.; Lange, F.; Hanack, M.; Synth Met. 2000, 111-112, 441.
- [22] Huang, L.; Huang, C. H.; Acta. Chim. Sinica 2000, 58(12), 1493.
- [23] Kido, J.; Kimura, M.; Nagai, K.; Science, 1995, 267(5202), 1332-1334.
- [24] Parra, D. F.; Mucciolo, A.; Brito, H. F.; Thompson, L. C.; J. Solid State Chem. 2003, 171, 412.
- [25] Sá, G. F.; Malta, O. L.; Donega, C. D.; Simas, A. M.; Longo, R. L.; Santa-Cruz, P.A.; Silva,
 E. F.; Coord. Chem. Rev. 2000, 196, 165
- [26] Reyes, R.; Hering, E. N.; Cremona, M.; da Silva, C. F. B.; Brito, H. F.; Achete, C. A.; *Thin Solid Films* 2002, 420, 23-29.
- [27] Reyes, R.; Silva, C. F.B.; Brito, H. F.; Cremona, M.; Brazilian J. Phys. 2002, 32(B), 535.
- [28] Silva, C. F. B.; "Eletroluminescência e fotoluminescência de β-dicetonatos de terras raras contendo ligantes sulfóxidos e fosfinóxidos", dissertação, IQ-USP, São Paulo, 2000.

Capítulo 2

Considerações Gerais

2.1.	Terras Raras					
2.2.	Complexos de	Terras Rara	s			

contendo β-dicetonas

- 2.3. Ligantes Sulfóxidos
- 2.4. Filmes finos e suas aplicações
- 2.5. Técnicas de deposição dos filmes
- 2.6. Propriedades relevantes para obtenção de dispositivos eficientes
- 2.7. Eletroluminescência
- 2.8. Diagrama de cores CIE
- 2.9. Referências



2.1. Terras Raras

As terras raras (Figura 2.1) compreendem os elementos a partir do Lantânio (La) até o Lutécio (Lu), incluindo-se o Escândio (Sc) e o Ítrio (Y). Os elementos da "série do lantânio", restringem o número de elementos e compreendem os elementos a partir do La até o Lu. Finalmente, os "lantanídeos" restringem ainda mais o número de elementos e compreendem os elementos a partir do Cério (Ce) ao Lu [01].

				H													He
Li	Be				1							В	С	N	0	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	Р	S	Cl	Ar
К	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y.	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Ро	At	Rn
Fr	Ra	Ac	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	110	111	112						

Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lw

Figura 2.1. Tabela periódica dos elementos.

Os elementos lantanídeos apresentam grande similaridade entre si no que se refere às propriedades químicas e físicas. As mudanças de suas propriedades são muito pequenas com o aumento do número atômico. Tanto que os elementos La e Lu apresentam comportamento químico muito mais similar do que elementos alcalinos adjacentes como Sódio e Potássio [01].

Os elétrons opticamente ativos dos elementos terras raras (TR) encontram-se na camada 4f, a qual tem menor extensão espacial do que a camada fechada $(5s^25p^6)$. Tal característica revela-se a mais importante destes elementos. Nos complexos de terras raras, os elétrons 4f localizados em orbitais mais internos, são protegidos da interação do campo ligante pelas camadas mais externas totalmente preenchidas $(5s^25p^6)$ [02]. Tal característica resulta na fraca interação dos elétrons 4f dos íons terras raras com os elétrons dos átomos, moléculas ou íons vizinhos e suas propriedades eletrônicas são pouco afetadas pelo ambiente químico [02].

Desta forma os espectros dos compostos contendo os íons 4f no estado sólido retêm suas características atômicas, as quais facilitam a interpretação das estruturas em seus níveis de energia. Em virtude da fraca perturbação causada pelo ambiente químico ao íon TR a espectroscopia eletrônica (absorção e emissão) pode ser utilizada como ferramenta na investigação do ambiente químico como sonda espectroscópica [03,04]. Os espectros dos íons TR³⁺ apresentam transições ópticas finas, fato que sugere uma interação quimicamente fraca entre estes íons e sua circunvizinhança. Tal propriedade torna os íons TR³⁺ candidatos potenciais no estudo espectroscópico da química do estado sólido.

Determinados complexos de terras raras emitem luz visível quando irradiados com radiação ultravioleta. A parte orgânica do complexo absorve a radiação ultravioleta que é transferida para o íon terra rara; o qual por sua vez emite a luz visível com comprimento de onda característico do íon TR. Considera-se que ocorre uma transferência de energia intramolecular do ligante para o íon metálico central; observa-se ainda que a eficiência desta transferência de energia depende da estrutura eletrônica do ligante coordenado ao íon TR [05].

A Figura 2.2 apresenta o mecanismo de luminescência [06], o qual envolve a absorção de energia pela parte orgânica do complexo; esta por sua vez, excita os elétrons do estado singleto fundamental (S_0) ao estado singleto excitado (S_1 , por exemplo). Nesta etapa existem três alternativas:

i) Fluorescência do Ligante: ocorre a depopulação do estado singleto excitado com decaimento radiativo de S_1 para S_0 ; a qual resulta em fluorescência de tempo de vida curto. Outra ocorrência seria o decaimento não radiativo de S_1 pelo processo de conversão interna (CI).

ii) Fosforescência do Ligante: ocorre o processo de Cruzamento Intersistema (CIS) de S_1 para o estado tripleto (T); a partir do qual a excitação pode decair radiativamente para o estado fundamental por meio de uma transição proibida (T \rightarrow S₀); a qual resulta na fosforescência com tempo de vida longo.

iii) Emissão do íon TR: ocorre a transferência de Energia (TE) intramolecular do ligante ao estado excitado do íon TR³⁺; e os estados excitados do íon são depopulados radiativamente para o estado fundamental, resultando na emissão característica [06] (por exemplo, Eu³⁺ emite a cor vermelha ~615 nm, a qual origina-se da transição ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{2}$).



Figura 2.2. Representação esquemática (qualitativa) do mecanismo de transferência de energia entre um ligante orgânico e o íon Eu³⁺ (CI= Conversão Interna / CIS= Conversão Intersistema / TE= Transferência de Energia) [02]. As setas pontilhadas indicam as transições não radiativas. As setas sólidas indicam a absorção e emissão de radiação.

As transições características dos íons TR^{3+} são permitidas por mecanismo de dipolo elétrico forçado (DEF) entre os níveis multipletos; os quais são resultantes das transições intraconfiguracionais $4f^N$. Tais transições podem ser observadas nas linhas de emissão e absorção destes íons. Complexos contendo íons terras raras trivalentes (em particular Sm^{3+} , Eu^{3+} , Tb^{3+} e Tm^{3+}) apresentam emissão como resultado da transferência de energia intramolecular dos estados eletrônicos do ligante aos níveis de energia dos íons TR^{3+} .

Um quesito importante deve ser considerado para que haja transferência eficiente de energia dos ligantes orgânicos para o íon terra rara central: os níveis de energia do estado tripleto do ligante, ou algum de seus níveis populacionais populados devem estar ressonantes com o nível emissor do íon TR³⁺ ou localizado logo acima do nível emissor deste [06,07].
2.2. Complexos de Terras Raras Contendo β-Dicetonas

A modificação do ambiente químico ao redor dos íons TR³⁺ pode aumentar sua capacidade de absorção molar de energia, a eficiência da transferência de energia metal-ligante e reduzir os processos não radiativos que possam provocar a supressão da luminescência [08,09]. Os íons lantanídeos formam complexos com ligantes que apresentem bandas de absorção intensas e largas. Nestes sistemas, ocorre o "efeito antena", no qual a intensidade luminescente origina da transferência de energia intramolecular através do estado excitado do ligante para o nível de energia emissor do íon terra rara.

Na Figura 2.3 pode-se observar um exemplo de β -dicetona, a molécula de dibenzoilmetanato (C₁₅H₁₁O₂), a qual é objeto de estudo no presente trabalho. Várias β -dicetonas apresentam elevada absortividade molar e o estado tripleto (T) localizado logo acima do estado emissor dos íons TR³⁺. Consideram-se ainda a distribuição de carga no anel do quelato, a estrutura espacial e a hidrofobicidade do ligante coordenado para determinar a eficiência da transferência de energia entre a β -dicetona e o íon TR [10]. Tais propriedades têm resultado em compostos de elevada luminescência em virtude da transferência de energia eficiente entre os estados tripletos da β -dicetona para o nível emissor dos íons TR [11,12].



Figura 2.3. Estrutura molecular do íon dibenzoilmetanato (DBM⁻).

O "Laboratório dos Elementos do Bloco P" tem estudado as β -dicetonas de terras raras, possuindo uma série de trabalhos publicados sobre o íon β -dicetonato tenoilfluoroacetonato (ITA) [13-16]; e dibenzoilmetanato (DBM) [17], os quais apresentam transferência de energia eficiente nos processos de absorção e emissão. O complexo de európio hidratado [Eu(ITA)₃(H₂O)₂] apresenta elevada luminescência quando comparado aos sais derivados de cloreto, carbonato, carboxilato, perclorato, etc. De forma análoga comportase o complexo de európio hidratado de [Eu(DBM)₃.H₂O], ou seja, este também apresenta elevada luminescência. Constata-se que a substituição das moléculas de água nestes complexos por ligantes orgânicos resulta no aumento da intensidade luminescente e estabilidade térmica dos complexos [13-17]. Esse aumento da intensidade luminescente ocorre pelo fato da molécula de água, bem como os grupo ⁻OH apresentarem-se como supressores de luminescência quando integram a esfera de coordenação do complexo.

Desta forma deve-se substituir os grupos supressores de luminescência da esfera de coordenação e proteger o íon TR³⁺ de influências externas. Para tal deve-se saturar a esfera de coordenação com ligantes que contribuam para o aumento da intensidade de emissão. Além desta propriedade os ligantes devem proporcionar o aumento da estabilidade térmica, em virtude das fortes interações proporcionadas através da formação de ligações metal-ligante; e maior volatilidade em virtude do sinergismo entre os íons TR e ligantes que provocam a redução das interações intermoleculares.

2.3. Ligantes Sulfóxidos

O átomo de oxigênio apresenta valor de eletronegatividade superior em relação aos outros átomos da tabela periódica, apresentado valor inferior apenas ao átomo de flúor. Desta forma os grupos sulfóxidos apresentam elevadas constantes dielétricas e momento dipolar relativamente elevado. Tal propriedade confere a estes ligantes o caráter básico.

Os grupos contendo átomos de oxigênio são bases duras, uma vez que se apresentam como grupos doadores negativamente carregados; os quais podem realizar ligações estáveis com ácidos duros, por exemplo, os íons TR. Desta forma, os complexos contendo íons TR³⁺ coordenadas com grupos sulfóxidos formam complexos termodinamicamente estáveis [18].

A Figura 2.4 apresenta as estruturas moleculares dos ligantes sulfóxidos utilizados neste trabalho. Dentre estes, o DMSO apresenta maior quantidade de estudos em razão de suas propriedades coordenantes, aplicações farmacológicas e fácil obtenção. O estudo fotoluminescente de vários ligantes sulfóxidos demonstra que os complexos de TR contendo DMSO apresentam estabilidade térmica e rendimento quântico inferiores em relação aos complexos contendo ligantes com grupos fenílicos e benzílicos [18,19].



Figura 2.4. Fórmulas estruturais dos ligantes sulfóxidos: dibenzilsulfóxido (DBSO), dimetilsulfóxido (DMSO), difenilsulfóxido (DPSO) e p-toluilsulfóxido (PTSO).

Para realizar um estudo comparativo, através da síntese de complexos termicamente estáveis e de elevada luminescência foram selecionados os ligantes dibenzilsulfóxido (DBSO), dimetilsulfóxido (DMSO), difenilsulfóxido (DPSO) e p-toluilsulfóxido (PTSO) para a preparação dos complexos, os quais apresentam-se como candidatos para a confecção de dispositivos eletroluminescentes.

2.4. Filmes Finos e suas Aplicações

Os filmes finos são depositados sobre substratos para obtenção de propriedades distintas das do substrato. A Tabela 2.1 apresenta um quadro geral das diferentes categorias de aplicações de filmes finos [20]. Freqüentemente, um filme fino apresenta propriedades múltiplas. Por exemplo: um filme de Cr (crômio) depositado sobre peças plásticas de automóveis aumenta a sua resistência, além de proporcionar o brilho metálico e a proteção contra os raios ultravioletas da luz. Tais propriedades também podem ser encontradas em peças metálicas, mas o filme de Cr gera redução de custos e de peso do automóvel.

Outras funcionalidades podem ser obtidas através da deposição de camadas múltiplas de diferentes materiais. Tais como os filtros de interferência óptica, os quais apresentam dezenas ou centenas de camadas alternando índices de refração elevados e baixos; e dispositivos eletroluminescentes, os quais apresentam camadas de compostos com propriedades condutoras (ânodo de ITO ou SnO₂); transportadoras de lacunas (NPB, TPD, MTCD, etc); emissoras (compostos que emitam em determinados comprimentos de onda); transportadoras de elétrons (Alq₃); e finalmente a camada metálica (Al ou ligas metálicas) com propriedades de cátodo e refletoras. Desta forma, filmes finos multicamadas podem apresentar-se como um material novo e com propriedades distintas das camadas individuais.

Categorias	Aplicações
Óptica	Depósitos refletivos ou anti-refletivos / Filtros de interferência /
	Decoração / Discos de memória (CD) / Guias de Onda
Elétrica	Insulação / Condução / Dispositivos Semicondutores
Magnética	Discos de Memória
Química	Barreiras para difusão / Proteção contra oxidação ou corrosão /
	Sensores de gases e líquidos
Mecânica	Dureza / Adesão
Térmica	Camadas de barreira

Tabela 2.1. Algumas aplicações de filmes finos [20].

2.5. Técnicas de Deposição de Filmes

A Figura 2.5 apresenta os processos de confecção de filmes finos, os quais seguem quatro ou cinco etapas seqüenciais. As etapas de formação de filmes finos iniciam com o material a ser depositado, o transporte deste para o substrato, a formação do filme, o recozimento eventual deste e a avaliação do processo.

A fonte de material formador de filme pode estar na forma sólida, líquida, vapor ou gás. Os materiais na forma sólida necessitam serem vaporizados para serem transportados ao substrato e tal processo pode ser resultado de aquecimento, feixe de elétrons, fótons ("laser") ou íons positivos ("sputtering"). Estes métodos fazem parte das técnicas de Deposição Física a Vapor ("Physical Vapour Deposition – PVD"), as quais geralmente são utilizadas na confecção de dispositivos OLED.

Eventualmente, ocorre a oxidação do composto a ser depositado no substrato. Em outros casos, fornece-se o material na forma de gás ou líquido com pressão de vapor necessária para o transporte a baixas temperaturas. Tais métodos fazem parte das técnicas de Deposição Química a Vapor ("Chemical Vapour Deposition – CVD"), as quais são geralmente utilizadas na confecção de dispositivos inorgânicos [21]. As técnicas de PVD e CVD exigem que os precursores utilizados apresentem algumas propriedades importantes como: i) estabilidade térmica, e ii) alta volatilidade [22-24].



Figura 2.5. Etapas de processamento de filmes finos [20].

A deposição física a vapor (PVD) ocorre através da evaporação por alto-vácuo em unidades evaporadoras convencionais (Figura 2.6) sobre substratos previamente preparados. Tais unidades constam basicamente de uma campânula de vidro ou de metal, dentro da qual monta-se o sistema de evaporação; o qual é mantido sob alto vácuo por sistemas de bombas de pré-vácuo (bomba mecânica) e alto-vácuo (bomba turbo molecular).

A deposição pode ser realizada em uma unidade evaporadora por bombardeamento eletrônico, no qual evapora-se o material através da focalização eletrostática dos elétrons emitidos por um filamento de tungstênio sobre o material em questão; ou por aquecimento da amostra, no qual evapora-se o material através do aquecimento do filamento de tungstênio com a passagem de corrente elétrica.



Figura 2.6. Unidade evaporadora Leybold – Univex 300.

Dentre as técnicas de deposição física a vapor, encontra-se a técnica de "sputtering", a qual utiliza baixo vácuo e baseia-se no transporte de íons; o qual realiza-se através de descarga de plasma. Esta descarga ejeta material do alvo (material a ser depositado) que é transportado ao substrato através do meio de descarga (tipicamente argônio). A característica deste processo encontra-se no fato que a composição do filme é análoga a composição do alvo utilizado, o que torna este processo mais adequado para materiais complexos.

Existem ainda outras técnicas de deposição de filmes finos, as quais baseiam-se na deposição de filmes a partir de uma fase líquida. A diferença destas técnicas de deposição em relação às técnicas de deposição a vácuo, reside no fato que nas primeiras ocorre a deposição de partículas, ao passo que nas técnicas a vácuo ocorre a deposição de moléculas individuais. As técnicas de deposição em fase líquida apresentam custo reduzido em relação às técnicas de deposição a vácuo, pois implicam no uso de equipamentos mais simples, de menor custo e consumo de energia. Dentre as técnicas destacam-se a técnica de "Dip Coating" [25], "Spin Coating" [26] e "Silk Screen"; as quais vêm sendo utilizadas na confecção de filmes finos.

Na técnica de "Dip Coating" ocorre a formação do filme com a emersão do substrato de uma solução de concentração conhecida e onde há controle dos parâmetros de deposição, como velocidade de emersão, número de depósitos, concentração da solução e temperatura; na técnica de "Spin Coating" a formação do filme ocorre com o deslocamento radial da solução de concentração conhecida com a rotação do substrato a altas velocidades e o controle dos parâmetros também se faz presente através da variação de concentração, velocidade de rotação, número de depósitos e temperatura; e na técnica de "Silk Screen", a formação dos filmes ocorre através da impressão do filme com o uso de telas vazadas. Nestas técnicas a escolha do solvente também é um fator importante a ser considerado; pois de forma geral, o uso de solventes com elevada taxa de evaporação resulta em filmes de baixa qualidade em virtude da superfície irregular, presença de lacunas e formação de rachaduras no processo de formação dos mesmos.

2.5.1. Técnicas de Determinação de Espessura de Filmes

Todas as técnicas de deposição necessitam da determinação da espessura dos filmes depositados, pois este parâmetro é fundamental para a confecção de dispositivos. Cada composto transportador de carga seja este de lacunas ou de elétrons (componentes de dispositivos EL), apresentam mobilidade de cargas específica.

Desta forma a relação entre a velocidade do transporte de cargas e a espessura determina a região do dispositivo onde ocorre à recombinação de cargas. O que pode implicar na emissão de luz visível proveniente dos compostos transportadores de carga (Ex: NPB, MTCD, TPD, etc) e o que implicará na alteração das características da emissão.

As técnicas de evaporação a vácuo apresentam um método indireto de determinação de espessura baseado na freqüência de oscilação de um cristal, a qual é inversamente proporcional à massa sobre o cristal de quartzo [27]. Nesta técnica posiciona-se o cristal de quartzo junto às lâminas sobre as quais deposita-se o material.

Este método necessita de algumas precauções na realização da determinação de espessura, pois o processo de formação do filme depende da superfície a ser depositada, do ângulo de incidência do material sobre o substrato e das condições térmicas durante e após o processo de deposição [21]. Assim, deve-se estudar o posicionamento relativo dos substratos, do cristal e do material a ser depositado de forma a obter a melhor uniformidade do filme.

Outras técnicas de determinação de espessura podem ser utilizadas, tais como a perfilometria, elipsometria e a determinação a partir de Raios X de ângulo rasante; mas a última técnica apresenta-se pouco apropriada para a determinação de filmes de compostos orgânicos, pois os Raios X apresentam elevada energia que pode vir a decompor tais filmes.

2.6. Propriedades Relevantes para a Obtenção de Dispositivos Eficientes

A obtenção de dispositivos eletroluminescentes eficientes depende de algumas propriedades de seus materiais componentes. De forma geral, todos os filmes depositados devem apresentar grau elevado de adesão, de forma que haja região de contato entre as camadas componentes do filme; baixo grau de rugosidade, além de coeficiente de expansão térmica similares, pois a aplicação de corrente elétrica implica na elevação da temperatura de operação; deve-se considerar ainda a influência da variação da temperatura ambiente.

O substrato utilizado deve apresentar elevado coeficiente de transmissão na região da luz visível, ou seja, o substrato utilizado deve ser transparente para permitir a visualização da luz emitida pelo dispositivo. Este também deve apresentar elevada resistividade elétrica. Os filmes condutores transparentes depositados sobre o substrato devem apresentar elevados valores de condutividade, pois tal característica é fundamental para que haja circulação de corrente elétrica; estes filmes também devem apresentar elevada transmitância na região do visível, pois devem permitir a visualização da luz emitida.

Em geral, são utilizados os filmes de ITO (10% em massa $InO_2 e 90\%$ de SnO_2) devido à facilidade de sua remoção por técnicas litográficas normais. As quais são necessárias uma vez que os dispositivos apresentam regiões condutoras e não condutoras. Tal configuração faz-se necessária para a construção de um "pixel", o que corresponde ao menor ponto de luz cuja cor e luminosidade podem ser controlados no dispositivo.

Os filmes dos compostos transportadores de carga referem-se às camadas transportadoras de lacunas e de elétrons, as quais têm as funções de injetores de lacunas e de elétrons; respectivamente. Tal injeção de cargas permite a recombinação de cargas e a emissão de luz pelo composto emissor. A escolha destes compostos deve ser realizada em função da mobilidade específica de cargas, de forma que a recombinação ocorra na camada emissora.

O eletrodo metálico (cátodo) muitas vezes também desempenha o papel de refletor da luz emitida. Este deve permitir a injeção de elétrons na camada transportadora de elétrons, além de refletir a luz emitida. A escolha do metal, ou liga metálica deve ser realizada em função da diferença dos níveis de energia do eletrodo metálico e da camada transportadora de elétrons.

2.7. Eletroluminescência

A eletroluminescência (EL) é um fenômeno no qual ocorre a conversão de energia elétrica em energia luminosa sem ocorrência de perdas de energia por geração de energia térmica [28]. Desta forma os materiais eletroluminescentes são de grande interesse devido à sua aplicação no desenvolvimento de painéis e monitores de telas planas [29], os quais apresentam demanda crescente, uma vez que o mercado deste tipo de monitor tem crescido rapidamente.

Desta forma, o estudo de novos materiais para eletroluminescência tem aumentado significativamente nas últimas décadas visando à redução de custos no processo de produção e o aumento da eficiência destes materiais. E o conhecimento da interação entre luz e matéria de forma conjunta à química dos materiais luminescentes é fundamental para a melhoria do desempenho de novos produtos para iluminação e mostradores de informação.

Os dispositivos eletroluminescentes são divididos em duas categorias de dispositivos: a) diodos emissores de luz (Light Emitting Diodes - LED), onde se gera luz através da recombinação elétron-buraco próximo à junção p-n; e b) eletroluminescentes (EL), onde gerase luz através da excitação por impacto de elétrons de alta energia em um centro emissor de luz (ativador ou centro luminescente) [30].

A primeira observação do fenômeno EL ocorreu em 1907 pelo capitão Henry Joseph Round, que verificou a emissão de luz amarela resultante da passagem de corrente por um detetor de carbeto de silício [31]. Da primeira observação do fenômeno eletroluminescente para a realização de pesquisas decorreram décadas, pois somente em meados de 1950 houve a primeira patente de uma lâmpada com material EL na forma de pó [32]; além do desenvolvimento de filmes finos condutores transparentes à base de SnO₂, os quais permitiram o desenvolvimento dos dispositivos EL de pó e corrente alternada.

Os mostradores com filmes finos em matrizes de pontos ("thin film dot matrix displays") foram desenvolvidos em 1965 pela empresa Sigmatron Corporation. Em 1968, um mostrador numérico legível à luz do sol foi colocado no mercado pela mesma empresa [33]. A. Vecht [34] iniciou as pesquisas de dispositivos EL à base de pó com corrente contínua; e T. Inoguchi [35] e colaboradores desenvolveram dispositivos com corrente alternada.

A Sharp Corporation desenvolveu o primeiro dispositivo com tempo de vida longo e elevada luminosidade em 1978. Tal dispositivo apresentava uma matriz de ZnS:Mn com óxido

de ítrio atuando como isolante [32]. O primeiro dispositivo eletroluminescente de filme fino foi produzido pela Sharp em 1983 [36]. A Durel Corporation desenvolveu no início da década de 1990 uma lâmpada eletroluminescente flexível que era utilizada como fonte de luz de fundo em mostradores de tela plana. A Planar System desenvolveu em 1994 dispositivos de filmes finos e corrente alternada "full color", ou seja, dispositivos que apresentavam emissão de todas as cores do espectro visível.

Os dispositivos à base de compostos orgânicos com propriedades semicondutoras foram desenvolvidos no fim da década de 1980 por Kido e colaboradores [37] e Adachi e colaboradores [38], verificou-se que estes dispositivos apresentavam eletroluminescência. Na década de 1990 Kido [39,40] desenvolveu dispositivos OLED tricamada de maior eficiência luminosa (Figura 2.7), a qual era resultante da recombinação elétron-buraco na junção p-n da camada emissora.



Figura 2.7. Estrutura dos dispositivos eletroluminescentes orgânicos (OLED) [41].

A pesquisa por dispositivos multicoloridos ("full color") apresenta-se como o grande desafio para o desenvolvimento dos dispositivos à base de compostos orgânicos. Verificou-se que complexos contendo íons terras raras apresentam eletroluminescência quando inseridos em dispositivos orgânicos multicamada [30]. Tal fato deu início à pesquisa por novos complexos à base de terras raras [11,12,42-48]

Os dispositivos OLED apresentam uma série de vantagens em relação aos dispositivos inorgânicos: i) menor custo de produção; ii) baixa tensão de operação; iii) maior área; iv) flexibilidade [49]; vi) menor temperatura de processamento. Dentre os compostos orgânicos

existem os corantes fluorescentes [50]; os complexos metálicos [51]; e polímeros [52-54] que apresentam eletroluminescência.

Os compostos orgânicos EL são capazes de produzir todas as cores de emissão de acordo com a seleção de materiais emissores, mas alguns destes compostos apresentam espectros com bandas de emissão muito largas, o que implica na emissão de mistura de cores, o que dificulta a sua aplicação comercial, pois são necessários compostos que apresentem emissão monocromática [24].

Para contornar este problema surge a aplicação dos íons TR em eletroluminescência, pois estes exibem espectros característicos com presença de bandas de emissão extremamente estreitas e bem definidas na região do visível [11], fato que implica na pureza de cor da luz emitida; além disso, também apresentam valores de eficiência quântica de emissão intrínseca teórica de 100%, enquanto que os compostos orgânicos apresentam a limitação de eficiência quântica de emissão em 25%.

Os complexos de β -dicetonatos de TR apresentam-se como candidatos promissores para aplicação em dispositivos EL por apresentarem o "efeito antena", o qual caracteriza-se pela elevada absorção de energia e transferência eficiente desta ao íon metálico; o que implica em valores elevados de rendimento quântico [11,12,55-57]. Além destas propriedades, estes complexos também apresentam elevada estabilidade térmica e volatilidade [58,59].

Desta forma, a obtenção, caracterização, elucidação das estruturas destes materiais emissores, bem como o estudo fotoluminescente dos complexos são pré-requisitos fundamentais para o desenvolvimento de novos mostradores de informação de baixo consumo de energia; longa duração (acima de 40.000 h); e que apresentem emissão intensa, pois de acordo com a norma ISO 9241, que aborda detalhes de ergonomia a luminosidade mínima aceitável corresponde a 130 cd/m^2 .

2.8. Diagrama de Cromaticidade CIE

As cores do espectro visível podem ser reproduzidas pela combinação criteriosa de três componentes monocromáticas. A "Comission Internacionale l'Eclairage" (CIE) adota um colorímetro padrão que representa os atributos de cor através de um diagrama tridimensional.

Os valores cartesianos deste diagrama tridimensional derivam-se dos estímulos espectrais $x(\lambda)$, $y(\lambda)$ e $z(\lambda)$ (Figura 2.8), os quais são gerados no olho humano devido à incidência de luz. A curva $y(\lambda)$ corresponde à resposta fotônica pelo olho humano da cor verde; além de compreender todo a região do espectro visível. A normalização desta curva corresponde a um pico em 550 nm [30].



Figura 2.8. Curvas das cores padrões CIE para $x(\lambda)$, $y(\lambda) \in z(\lambda)$.

As coordenadas x, y e z de cores CIE são definidas pelas seguintes relações:

$$X = \frac{X}{X + Y + Z} \qquad Y = \frac{Y}{X + Y + Z} \qquad Z = \frac{Z}{X + Y + Z}$$

onde X, Y e Z são calculados pela seguinte integração sob a curva de toda a região do espectro visível:

$$X = \int d\lambda \phi(\lambda) \overline{x}(\lambda) \qquad \qquad Y = \int d\lambda \phi(\lambda) \overline{y}(\lambda) \qquad \qquad Z = \int d\lambda \phi(\lambda) \overline{z}(\lambda)$$

onde $\phi(\lambda)$ neste trabalho corresponde à curva de emissão eletroluminescente.

Normalmente apresentam-se apenas os valores das variáveis x e y, pois a variável z pode ser determinada a partir destes valores. Desta forma, o mapa de cor pode ser expresso como projeção bidimensional num plano xy; o qual define-se pelo diagrama de cromaticidade CIE (Figura 2.9) [60]. Calculam-se as coordenadas xy a partir dos espectros de emissão obtidos

e no que se refere a dispositivos multicoloridos, tais coordenadas devem localizar-se nos vértices do diagrama CIE, os quais correspondem as cores primárias. Tais cores correspondem a vermelho, verde e azul; e através da combinação criteriosa destas três componentes podemse obter todas as cores do espectro visível.



Figura 2.9. Diagrama de cromaticidade CIE ilustrando as coordenadas de cores da região espectral visível [59].

2.9. Referências

- [01] Abrão, A. Química e Tecnologia das Terras Raras Série Tecnologia Mineral nº 66 CETEM/CNPq: Rio de Janeiro, 1994.
- [02] Blasse, G.: Grabmaier, B. C.; Luminescent Materials, Springer-Verlag:Berlin, 1994.
- [03] Krupa, J. C.; Inorg. Chim. Acta 1987, 139, 223.
- [04] Lumb, M. D.; Luminescence Spectroscopy, Academic Press: New York, 1978.
- [05] Weissman, S. I.; J. Chem. Phys. 1942, 10, 214.
- [06] Sabbatini, S.; Guardigli, M.; Coord. Chem. Rev. 1993, 123, 201.
- [07] Bünzli, J. C. G. Lanthanide probes in Life Chemical Earth Sciences, Elsevier: New York, 1989.
- [08] Yan, B.; Zhang, H.; Wang, S.; Ni, J.; J. Photochem. Photobiol. A Chem. 1998, 112, 231.
- [09] Klonkwski, M. A.; Lis, S.; Hnatejko, Z.; Czarnobaj, K.; Pietraszkiewicz, M.; Elbanowski,
 M.; J. Alloys Compd. 2000, 300-301, 55.
- [10] Lis, S.; Elbanowski, M.; Makowska, B.; Hnatejko, Z.; J. Photochem. Photobiol., A 2002, 150, 233.
- [11] Uekawa, M.; Miyamoto, Y.; Ikeda, H.; Kifu, K.; Nakaya, T.; B. Chem. Soc. Jpn. 1998, 71, 2253.
- [12] Uekawa, M.; Miyamoto, Y.; Ikeda, H.; Kifu, K.; Nakaya, T.; Synth. Met. 1997, 91, 259.
- [13] Silva, F. R. G. E.; Menezes, J. F. S.; Rocha, G. B.; Alves, S. Brito, H. F.; Longo, R. L.; Malta, O. L.; J. Alloys Compd. 2000, 303-304, 364-370.
- [14] Brito, H. F.; Malta, O. L.; Souza, L. R.; Menezes, J. F. S.; Carvalho, C. A. A.; J. Non-Cryst. Solids 1999, 247, 129-133.
- [15] Brito, H. F.; Malta, O. L. de Carvalho, C. A. A.; Menezes, J. F. S.; Souza, L. R.; Ferraz, R.; J. Alloys Compd. 1998, 275-277, 254-257.
- [16] Malta, O. L.; Brito, H. F.; Menezes, J. F. S.; Silva, F. R. G. E.; Alves, S.; Farias, F. S.; de Andrade, A. V. M.; J. Lumin. 1997, 75(3), 255-268.
- [17] Brito, H. F.; Carvalho, C. A. A.; Malta, O. L.; Passos, J. J.; Menezes, J. F. S.; Sinisterra, R. D.; Spectrochim. Acta, Part A 1999, 55(12), 2403-2410.
- [18] Menezes, J. F. S. Estudo Fotoluminescente de Tristenoiltrifluoroacetonatos de Lantanídeos com Sulfóxidos tese de doutoramento, IQ-USP, São Paulo, 1999.
- [19] Silva, C. F. B.; Eletroluminescência e fotoluminescência de β-dicetonatos de terras raras contendo ligantes sulfóxidos e fosfinóxidos, dissertação, IQ-USP, São Paulo, 2000.
- [20] Smith, D. L. Thin-Film Deposition, McGraw-Hill:New York, 1995. Chapter 1.

- [21] Holland, L. Vaccum Deposition of Thin Films, Chapman and Hall LTDA:London, 1970.
- [22] Zaitzeva, I. G.; Kuzmina, N. P.; Martynenko, L. I.; J. Alloys Comp. 2000, 225, 393.
- [23] Kuzmina, N. P.; Martynenko, L. I.; Chugarov, N. V.; Zaitseva, I. G.; Grigoriev, A. N.; Yakushevich, A. N.; J. Alloys Comp. 2000, 308, 158.
- [24] Sano, T.; Fujita, M.; Fujii, T.; Hamada, Y.; Shibata, K.; Kuroki, K.; Jpn. J. Appl. Phys. 1995, 34, 1883.
- [25] Minami, T.; Miyata, T.; Sakagami, Y.; Surf. Coat. Technol. 1998, 108-109, 594.
- [26] Male, N. A. H.; Salata, O. V.; Christou, V.; Synth. Met. 2002, 126, 7.
- [27] Eckertová, L.; Physics of Thin Films, Plenum Press: Prague, 1986.
- [28] Henish, H. K.; Electroluminescence, Pergamon: New York, 1962, v.5
- [29] Rack, P. D.; Naman, A.; Holloway, P. H.; Sun, S. S.; Tuenge, R. T.; MRS Bull. 1996, 21(3), 49.
- [30] Ono, Y. A.; Electroluminescent Displays, World Scientific: Singapore, 1995.
- [31] http://www.indicana.edu/~hightech/fpd/papers/ELDs.html acessado em 15/08/2002.
- [32] Lawrence, E.; Flat Panel Displays and CRT's, Tannas Jr:New York, 1992.
- [33] Joseph, A.; Handbook of Dispiny Technology, Castellano:New York, 1992.
- [34] Vecht, A.; J. Appl. Phys. 1968, 1, 134.
- [35] Inoguchi, T.; Takeda, M.; Kakihara, Y.; Yoshida, M.; Stable High Luminance Thin Film Electroluminescent Panels, Z974 SID Digesst, 86, 1974.
- [36] Takeda, M.; Kanatani, Y.; Kishishita, H.; Uede, H.; Proc. SPIE 386, Advances in Display Technology III 1983, 34.
- [37] Kido, J.; Nagai, K.; Ohashi, Y.; Chem. Lett. 1990, 4, 657.
- [38] Adachi, C.; Tokito, S.; Tsutsui, T.; Saito, S.; Jpn. J. Appl. Phys. 1988, 27, L713.
- [39] Kido, J.; Nagai, K.; Jpn. J. Appl. Phys. 1993, 30, 192.
- [40] Kido, J.; Ikeda, W.; Kimura, M.; Nagai, K.; Jpn. J. Appl. Phys. 1998, 35, L394.
- [41] http://www.kodak.com/US/en/corp/display/creating.jhtml acessado em 08/03/2004.
- [42] Kodaira, C. A.; Brito, H. F.; Malta, O. L., Serra, O. L.; J. Lumin. 2003, 101(1-2), 11-21.
- [43] Teotônio, E. E. S.; Espínola, J. G. P.; Brito, H. F.; Malta, O. L.; Oliveira, S. F.; de Faria, D. L. A.; Izumi, C. M. S.; *Polyhedron*, 2002, 21(18), 1837-1844.
- [44] Brito, H. F.; Malta, O. L.; Menezes, J. F. S.; J. Alloy Compd. 2000, 303, 336-339.
- [45] Adachi, C.; Hiroyuki, Y.; Takanobu, S.; Hideki, S.; Koichi, O.; J. Lumin. 2000, 87-89, 1174.
- [46] Freudenmann, R.; Behnisch, B.; Lange, F.; Hanack, M.; Synth Met. 2000, 111-112, 441.
- [47] Huang, L.; Huang, C. H.; Acta. Chim. Sinica 2000, 58(12), 1493.

- [48] Kido, J.; Kimura, M.; Nagai, K.; Science, 1995, 267(5202), 1332-1334.
- [49] Jüstel, T.; Nikol, H.; Ronda, C.; Angew. Chem. Int. Ed., 1998, 37, 3084.
- [50] Kido, J.; Ohtaki, X.; Hongawa, K.; Okuyama, K.; Nagai, K.; Jpn. J. Appl. Phys. 1993, 32, L917.
- [51] Hamada, Y.; Sano, T.; Fujita, M.; Fujii, T.; Nishio, Y.; Shibata, K.; Jpn. J. Appl. Phys. 1993, 32, L.514.
- [52] Kido, J; Trends in Polym. Sci. 1994, 10, 350.
- [53] Parra, D. F.; Mercuri, L. P.; Matos, J. R.; Brito, H. F.; Romano, R. R.; Thermochim. Acta 2002, 386(2), 143-151.
- [54] Parra, D. F.; Brito, H. F.; Matos, J. D.; Dias, L. C.; J. Apply. Polym. Sci. 2002, 83(12), 2716-2726.
- [55] Sá, G. F.; Malta, O. L.; Donega, C. D.; Simas, A. M.; Longo, R. L.; Santa-Cruz, P.A.; Silva,
 E. F.; Coord. Chem. Rev. 2000, 196, 165.
- [56] Edelmann, F. T.; Coord. Chem. Ver. 1994, 137, 403.
- [57] Spannemberg, A.; Arndt, P.; Kempe, R.; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1998, 37
- [58] Reyes, R.; Hering, E. N.; Cremona, M.; da Silva, C. F. B.; Brito, H. F.; Achete, C. A.; Thin Solid Films 2002, 420, 23-29.
- [59] Brito, H. F.; Malta, O. L.; Felinto, M. C. F. C.; Teotônio, E. E. S.; Menezes, J. F. S.; Silva,
 C. F. B.; Tomiyama, C. S.; Carvalho C. A. A.; J. Alloy Compd. 2002, 344(1-2), 293-297.
- [60] <u>http://www.rpi.edu/~schubert/Light-Emitting-Diodes-dot-org/chap10/F10-03-R.jpg</u> acessado em 07/02/2004.

Capítulo 3

Preparação e Caracterização

3.1. Reagentes e Equipamentos
3.2. Preparação dos complexos
3.3. Caracterização dos complexos

3.4. Referências



3.1. Reagentes e Equipamentos

3.1.1. Reagentes Utilizados nas Sínteses

Os reagentes utilizados nas sínteses dos complexos [TR(DBM)₃(L)₂], onde TR= Eu^{3+} , Sm³⁺ e Gd³⁺ e L= ½ H₂O, DBSO, DMSO, DPSO e PTSO, seguem abaixo:

- acetona 99,5% Synth
- metanol 99,9% Aldrich
- etanol 99,9% Aldrich
- isopropanol 99,9% Aldrich
- n-butanol 99,9 % Aldrich
- ácido clorídneo p.a. (d=1,19 g.mL⁻¹) Merek
- ciclohexano p.a. Merck
- dibenzilsulfóxido (DBSO) 98% Aldrich
- dibenzoilmetanato (DBM) 98% Merck
- difenilsulfóxido (DPSO) 96% Aldrich
- dimetilsulfóxido (DMSO) p.a. Merck
- etanol 99,9% J. T. Baker
- óxido de európio / óxido de gadolínio / óxido de samário (99,9%) Aldrich Chem. Corp.
- pentóxido de fósforo p.a. Merck
- p-toluilsulfóxido (PTSO) 97% Aldrich
- solução de EDTA 0,01M
- solução de hidróxido de amônio
- solução tampão ácido acético/acetato (pH~5,8)

3.1.2. Equipamentos Utilizados nas Sínteses

Os equipamentos utilizados nas sínteses dos complexos $[TR(DBM)_3(L)_2]$, onde TR= Eu³⁺, Sm³⁺ e Gd³⁺ e L= ½ H₂O, DBSO, DMSO, DPSO e PTSO, seguem abaixo:

- agitador magnético - Fisatom - modelo 752A

- banho-maria - Fisatom - modelo 550

- microbureta de pistão - Metron Herizau

- bomba de vácuo - Primar - modelo 141

- balança quimis Q-500L210C - precisão 0,1 mg

3.2. Síntese dos Complexos

A Tabela 3.1. apresenta as fórmulas e pesos moleculares (PM) dos compostos utilizados nas sínteses e dos respectivos produtos.

Tabela 3.1. Fórmulas e pesos moleculares (PM) dos ligantes orgânicos, compostos utilizadosnas sínteses e respectivos produtos.

Compostos	Sigla	Fórmula	РМ
Dibenzoilmetanato	DBM	$C_{15}H_{11}O_2$	223,25
Dibenzilsulfóxido	DBSO	$(C_6H_5CH_2)_2SO$	230,33
Dimetilsulfóxido	DMSO	(CH ₃) ₂ SO	78,13
Difenilsulfóxido	DPSO	$(C_6H_5)_2SO$	202,28
p-toluilsulfóxido	PTSO	$(CH_3C_6H_4)_2SO$	230,33

Inicialmente houve a obtenção dos cloretos de terras raras, onde TR=Eu³⁺, Gd³⁺ e Sm³⁺; a partir dos respectivos óxidos - TR₂O₃; os quais foram obtidos conforme fluxograma da Figura 3.1. Os cloretos de terras raras obtidos apresentam-se hidratados, com fórmula química [TRCl₃.6H₂O].



Figura 3.1. Fluxograma com as etapas de síntese de [TRCl₃.6H₂O]

Os compostos de β dicetonatos de terras raras hidratados foram preparados a partir de dibenzoilmetanato (DBM) e os respectivos cloretos de terras raras [01]. O DBM (1,3-difenil-1,3-propanodiona) apresenta a fórmula química C₆H₅COCH₂COC₆H₅. As etapas de síntese encontram-se descritas no fluxograma da Figura 3.2. Após ajuste de pH ~ 6 e agitação por 90 minutos houve adição de 200 mL de H₂O para reduzir a solubilidade do produto obtido.



Figura 3.2. Fluxograma das etapas de síntese de [TR(DBM)₃.H₂O].

O produto impuro devido ao excesso de ligante DBM foi purificado de acordo com as etapas descritas no fluxograma da Figura 3.3. O produto obtido foi lavado com ciclohexano para retirada do excesso de ligante DBM; e o produto final que apresentou rendimento em torno de 60%; foi caracterizado através das técnicas de titulação complexométrica de metal; análise elementar de carbono e hidrogênio; espectroscopia vibracional de absorção no infravermelho; análise térmica; difratometria de Raios X (método do pó); e microscopia eletrônica de varredura (MEV).



Figura 3.3. Fluxograma com as etapas de purificação do produto impuro [TR(DBM)₃H₂O].

O composto de $[TR(DBM)_3.H_2O]$ purificado foi utilizado como precursor para síntese dos compostos substituídos $[TR(DBM)_3(L)_2]$ (L=DBSO, DMSO, DPSO e PTSO). Para tal, houve a substituição da molécula de água do composto hidratado pelos ligantes sulfóxidos em questão. O procedimento utilizado segue no fluxograma da Figura 3.4.



Figura 3.4. Fluxograma com as etapas de síntese dos compostos [TR(DBM)₃(L)₂].

Os compostos obtidos foram caracterizados através das técnicas de titulação complexométrica, análise elementar de carbono e hidrogênio, análise térmica, espectroscopia de infravermelho, difratometria de Raios X (método do pó) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Na próxima etapa deste trabalho estes complexos serão utilizados na confecção dos dispositivos eletroluminescentes.

3.3. Caracterização dos Complexos

3.3.1. Análises de Metal e Elementar de Carbono e Hidrogênio

As análises de carbono e hidrogênio foram realizadas no laboratório de microanálise do Instituto de Química da Universidade de São Paulo – USP, empregando-se um microanalisador CHN, modelo 2400 da Perkin Elmer. Tais análises fornecem os teores de C e H presentes nos complexos sintetizados; os quais permitem determinar a composição das amostras quando associados com os dados da titulação complexométrica de metal (Tabela 3.2).

Tabela 3.2. Porcentagens calculadas e experimentais para os compostos [TR(DBM)₃(L)₂].

Composto	% Metal		% Car	% Carbono		ogênio
	Teórico	Exp.	Teórico	Exp.	Teó ric o	Exp.
[Eu(DBM) ₃ H ₂ O]	18,10	18,08	64,37	64,28	4,20	4,36
$[Eu(DBM)_3(H_2O)_2]$	17,72	18,08	63,01	64,28	4,35	4,36
[Eu(DBM) ₃ (DBSO) ₂]	11,85	11,87	68,37	67,73	4,79	4,92
[Eu(DBM) ₃ (DMSO) ₂]	15,54	15,48	60,18	59,93	4,64	4,66
[Eu(DBM)3(DPSO)2]	12,39	12,28	67,58	67,28	4,36	4,57
[Eu(DBM)3(PTSO)2]	11,85	11,57	68,37	68,26	4,79	4,94
[Gd(DBM) ₃ H ₂ O]	18,61	18,63	63,96	63,98	4,17	4,25
$[Gd(DBM)_3(H_2O)_2]$	18,22	18,63	62,63	63,98	4,32	4,25
[Gd(DBM)3(DBSO)2]	12,21	11,98	68,09	67,88	4,77	4,93
[Gd(DBM) ₃ (DMSO) ₂]	15,99	16,09	59,86	60,15	4,61	4,55
[Gd(DBM) ₃ (DPSO) ₂]	12,77	12,43	67,29	66,97	4,34	4,48
[Gd(DBM)3(PTSO)2]	12,21	12,07	68,09	68,45	4,77	5,10
[Sm(DBM) ₃ H ₂ O]	17,94	17,86	64,49	64,75	4,21	4,46
$[Sm(DBM)_3(H_2O)_2]$	17,56	17,86	63,13	64,75	4,36	4,46
[Sm(DBM) ₃ (DBSO) ₂]	11,74	11,46	68,46	68,20	4,80	5,05
[Sm(DBM) ₃ (DMSO) ₂]	15,40	15,11	60,28	60,44	4,65	4,56
[Sm(DBM) ₃ (DPSO) ₂]	12,28	11,97	67,67	67,07	4,36	4,58
[Sm(DBM) ₃ (PTSO) ₂]	11,74	11,40	68,46	68,08	4,80	5,10

Através da titulação complexométrica determina-se a porcentagem de íons terras raras trivalentes, fazendo-se uso de microbureta de pistão. O procedimento inicia-se com a pesagem de aproximadamente 20 mg do complexo (o valor exato deve ser anotado para realização dos cálculos). Transfere-se a massa pesada para um erlenmeyer para que o complexo seja solubilizado com cerca de 20-30 mL de metanol.

Após a completa solubilização do complexo deve-se acrescentar uma gota de piridina; então o meio deve ser tamponado com 3-4 mL de tampão ácido acético/acetato de sódio (pH=5,8). O indicador alaranjado de ortoxilenol é adicionado para permitir a visualização do ponto final da titulação complexométrica com a solução de EDTA [02], a qual deve ser previamente padronizada com padrão primário ZnO (óxido de zinco).

Os resultados obtidos das análises elementares e das titulações complexométricas encontram-se na Tabela 3.2; e estes sugerem que os compostos hidratados [TR(DBM)₃.H₂O] apresentam apenas uma molécula de água de hidratação, considerando-se que o percentual de C apresenta menor erro de determinação por apresentar maior massa em relação ao H. E para os complexos em que a molécula de H₂O foi substituída pelos ligantes sulfóxidos sugere-se [TR(DBM)₃(L)₂], onde TR= Eu³⁺, Gd³⁺ e Sm³⁺; e L= DBSO, DMSO, DPSO e PTSO. A determinação mais precisa da composição dos complexos hidratados ocorrerá com o estudo dos espectros fotoluminescentes, os quais serão comparados aos espectros obtidos da literatura.

3.3.2. Análise Térmica

A análise das curvas TG/DTG permite o estudo dos processos de desidratação e decomposição dos sistemas, através da representação da perda de massa em função do tempo ou temperatura. Esta técnica permite analisar a estabilidade térmica dos compostos preparados, o que é de fundamental importância para a etapa de produção dos dispositivos eletroluminescentes, uma vez que muitas das técnicas vaporizam os complexos (PVD e CVD, por exemplo); além da própria utilização dos dispositivos, pois sua aplicação em painéis de automóveis exige estabilidade a temperaturas superiores a 100° C.

As curvas TG/DTG foram obtidas no Instituto de Química da Universidade de São Paulo, empregando-se a termobalança Shimadzu modelo TGA-50. As curvas foram registradas utilizando-se razão de aquecimento de 10° C/min, empregando-se atmosfera de N₂ (50mL/min), cadinho de platina para a amostra e massa de amostra entre 4,5 e 6,0 mg.

A Figura 3.5, referente às curvas TG e DTG do composto $[Eu(DBM)_3.H_2O]$; apresentam uma inflexão entre 70 e 150 °C e outra entre 150 e 240 °C na primeira etapa da termodecomposição do composto. Tais inflexões correspondem à perda de massa de 4,5%, o que indica que a perda das duas moléculas de água do complexo ocorre em duas etapas.



Figura 3.5. Curvas TG/DTG do complexo [Eu(DBM)₃.H₂O].

A análise das curvas TG/DTG dos complexos hidratados [Eu(DBM)₃H₂O] (Figura 3.5) e [Sm(DBM)₃H₂O] (Figura omitida); opõem-se aos resultados obtidos a partir da análise de metal e elementar de carbono e hidrogênio; os quais indicam a obtenção de complexos coordenados a uma molécula de água; mas as curvas TG/DTG do complexo [Gd(DBM)₃H₂O] (Figura omitida) apresentam apenas uma inflexão referente a perda de molécula de água, o que sugere que os outros complexos hidratados absorveram água da atmosfera. Para o esclarecimento da composição dos complexos haverá confronto dos dados obtidos através da análise térmica com os espectros fotoluminescentes dos complexos hidratados, os quais serão comparados com dados obtidos da literatura. A Tabela 3.3 apresenta os valores percentuais de perdas de massa dos complexos [TR(DBM)₃H₂O], (TR= Eu³⁺, Sm³⁺ e Gd³⁺), bem como os intervalos de temperatura de sua determinação.

Tabela 3	3.3.	Dados	termoanalíticos	para	OS	complexos	$[TR(DBM)_{3}H_{2}O],$	onde	TR=	Eu ³⁴	,
Gd ³⁺ e St	n ³⁺ .										

	Δm_1	$T_1 a T_2$	Δm_2	$T_2 a T_3$	Δm_3	$\mathrm{T_3}\mathrm{a}\mathrm{T_4}$	Δm_4	$T_4 a T_5$
	(%)	(°C)	(%)	(°C)	(%)	(°C)	(%)	(°C)
[Eu(DBM) ₃ H ₂ O]	2,5	70-150	2,0	150-240	38,7	240-472	37,1	472-900
[Gd(DBM) ₃ H ₂ O]	2,5	70-241	-	-	40,6	241-497	30,8	497-900
[Sm(DBM) ₃ H ₂ O]	2,2	70-138	1,0	138-242	41,3	242-488	33,7	488-900

As curvas TG/DTG do composto [Eu(DBM)₃(DBSO)₂] são apresentadas na Figura 3.6. Pode-se observar um patamar na região entre 30 e 120 °C, o qual corresponde ao composto anidro. Através das curvas TG/DTG pode-se determinar que o início da liberação dos ligantes ocorre entre 120 a 350 °C e o processo se completa a temperatura de 900 °C.



Figura 3.6. Curvas TG/DTG do complexo [Eu(DBM)₃(DBSO)₂].

Os valores percentuais de perdas de massa dos complexos $[TR(DBM)_3(DBSO)_2]$, (TR=Eu³⁺, Gd³⁺ e Sm³⁺), bem como os intervalos de temperatura de sua determinação encontram-se listados na Tabela 3.4. Em todos os casos, as duas etapas de perda de massa correspondem à decomposição térmica envolvendo simultaneamente os ligantes DBM (dibenzoilmetanato) e DBSO (dibenzilsulfóxido).

Complexo	Δm ₁ (%)	T ₁ a T ₂ (°C)	Δm ₂ (%)	T ₂ a T ₃ (°C)
[Eu(DBM) ₃ (DBSO) ₂]	51,6	117-352	34,3	352-900
[Gd(DBM) ₃ (DBSO) ₂]	50,0	118-341	35,2	341-900
[Sm(DBM) ₃ (DBSO) ₂]	53,2	117-328	32,7	328-900

Tabela 3.4. Dados termoanalíticos para os complexos [TR(DBM)₃(DBSO)₂], onde TR=Eu³⁺, Gd³⁺ e Sm³⁺.

As curvas TG/DTG do composto $[Eu(DBM)_3(DMSO)_2]$ são apresentadas na Figura 3.7. As curvas apresentaram uma inflexão entre 35 a 130 °C na primeira etapa de termodecomposição. Tal inflexão corresponde à perda de massa de 2,4%, o que sugere a presença de moléculas de água no complexo, pois o ligante dimetilsulfóxido apresenta-se como um composto higroscópico. Através das curvas TG/DTG pode-se determinar que o início da liberação dos ligantes inicia em 128 °C e o processo completa-se a temperatura de 900 °C.



Figura 3.7. Curvas TG/DTG do complexo [Eu(DBM)₃(DMSO)₂].

As curvas TG/DTG do composto $[Eu(DBM)_3(DPSO)_2]$ e $[Eu(DBM)_3(PTSO)_2]$ são apresentadas nas Figuras 3.8 e 3.9, respectivamente. Pode-se observar um patamar com algumas irregularidades na região entre 30 e 150 °C, o qual pode-se atribuir ao composto anidro. Através das curvas TG/DTG pode-se determinar que o início da liberação dos ligantes ocorre a partir de 150 °C e o processo completa-se a temperatura de 900 °C.



Figura 3.8. Curvas TG/DTG do complexo [Eu(DBM)₃(DPSO)₂].



Figura 3.9. Curvas TG/DTG do complexo [Eu(DBM)₃(PTSO)₂].

Os valores percentuais de perdas de massa dos complexos $[TR(DBM)_3L_2]$, $(TR=Eu^{3+}, Gd^{3+} e Sm^{3+} e L=DMSO$, DPSO e PTSO), bem como os intervalos de temperatura de sua determinação encontram-se listados na Tabela 3.5. De forma análoga ao complexo $[TR(DBM)_3(DBSO)_2]$, as etapas de perda de massa correspondem a decomposição térmica envolvendo simultaneamente os ligantes DBM (dibenzoilmetanato), DMSO (dimetilsulfóxido), DPSO (dibenzilsulfóxido) e PTSO (p-toluilsulfóxido).

Complexo	Δm_1 (%)	$T_1 a T_2 (^{\circ}C)$	Δm_2 (%)	T2 a T3 (°C)	Δm3 (%)	T2 a T3 (°C)
[Eu(DBM)3(DMSO)2]	7,0	37-138	41,1	138-483	32,0	483-900
[Gd(DBM)3(DMSO)2]	3,4	35-126	48,8	126-497	29,1	497-900
[Sm(DBM) ₃ (DMSO) ₂]	2,4	35-131	52,6	131-489	27,5	489-900
[Eu(DBM)3(DPSO)2]	37,5	114-373	23,6	373-503	23,3	503-900
[Gd(DBM)3(DPSO)2]	37,0	116-355	26,0	355-497	22,6	497-900
[Sm(DBM)3(DPSO)2]	41,1	119-326	23,3	326-485	22,4	485-900
[Eu(DBM)3(PTSO)2]	43,9	144-389	19,0	389-503	21,7	503-900
[Gd(DBM)3(PTSO)2]	45,8	124-364	18,5	364-495	22,3	495-900
[Sm(DBM)3(PTSO)2]	45,6	139-385	20,3	385-553	16,0	553-900

Tabela 3.5. Dados termoanalíticos para os complexos [TR(DBM)₃L₂], onde TR=Eu³⁺, Gd³⁺ e Sm³⁺ e L= DMSO, DPSO e PTSO.

A partir dos dados termoanalíticos das Tabelas 3.3-3.4; conclui-se que os complexos $[TR(DBM)_3(PTSO)_2]$ apresentam maior estabilidade térmica entre os complexos com ligantes sulfóxidos. A ordem de estabilidade térmica decrescente dos complexos: $[Eu(DBM)_3(PTSO)_2] > [Eu(DBM)_3(DPSO)_2] \approx [Eu(DBM)_3(DBSO)_2] > [Eu(DBM)_3(DMSO)_2]$. Estes resultados indicam o efeito sinergético da substituição da molécula de água pelos ligantes sulfóxidos; ou seja, a introdução de um segundo ligante orgânico para saturar a primeira esfera de coordenação e reduzir a polaridade dos complexos [03].

A sobreposição das curvas TG dos sistemas $[Eu(DBM)_3(DBSO)_2]$, $[Gd(DBM)_3(DBSO)_2]$ e $[Sm(DBM)_3(DBSO)_2]$ (Figura 3.10) indica que os compostos apresentam perfis de decomposição similares e conseqüentemente, estes complexos também apresentam estabilidades térmicas similares. A sobreposição das curvas TG dos outros sistemas $[TR(DBM)_3L_2]$, onde TR=Eu³⁺, Sm³⁺ e Gd³⁺, e L=DMSO, DPSO e PTSO (Figuras omitidas) apresentam comportamento análogo.





3.3.3. Espectroscopia Vibracional de Absorção no Infravermelho

As Figuras 3.11, 3.12, 3.13 e 3.14 apresentam os espectros de absorção no IV na região de 4000 - 400 cm⁻¹ dos ligantes livres, complexos DBM de TR³⁺ hidratados e com ligantes. Os dados espectrais de IV e suas atribuições encontram-se sumarizadas na Tabela 3.6. Tais atribuições foram realizadas através da comparação com compostos conhecidos e os grupos funcionais [04].



Figura 3.11. Espectro de absorção na região do IV (KBr) dos compostos: [Eu(DBM)₃(DBSO)₂], [Eu(DBM)₃.H₂O], DBSO e DBM.



Figura 3.12. Espectro de absorção na região do IV (KBr) dos compostos: [Eu(DBM)₃(DPSO)₂], [Eu(DBM)₃.H₂O], DPSO e DBM.



Figura 3.13. Espectro de absorção na região ndo IV (KBr) dos compostos: [Eu(DBM)₃(PTSO)₂], [Eu(DBM)₃.H₂O], PTSO e DBM.



Figura 3.14. Espectro de absorção na região do IV (nujol) dos compostos: [Eu(DBM)₃(DMSO)₂], [Eu(DBM)₃.H₂O], DMSO e DBM.

O deslocamento das freqüências referentes aos estiramentos vC=O de 1458 cm⁻¹ no ligante DBM livre para 1423 cm⁻¹ nos complexos (Tabela 3.6) sugere que a coordenação do DBM ao TR³⁺ ocorre através do oxigênio, em virtude do enfraquecimento das ligações dos grupos C=O e C-O quando estes se encontram coordenados aos íons TR³⁺ [05-07]. Tal preferência de ligação ocorre em virtude da dureza dos íons TR, os quais tendem a se ligar a bases duras como o oxigênio [08].

Os complexos hidratados [TR(DBM)₃.H₂O] apresentam o modo vibracional característico da água na região de 3500 a 3300 cm⁻¹. Nos espectros de absorção no IV dos ligantes livres podem-se visualizar as bandas referentes aos estiramentos vS=O de 1032, 1024, 1038 e 1038 cm⁻¹ para o DBSO, DMSO, DPSO e PTSO, respectivamente. E nos complexos substituídos às bandas referentes aos estiramentos vS=O deslocaram-se para 1026, 1018, 1022 e 1028 cm⁻¹, respectivamente.

Compostos vs(O-H) $\varphi \nu$ (C-H) $vas(CH_3)$ ν (C=O) **HDBM** -3061 ... 1558 DBSO 3448 3063 DMSO 3418 _ 2918 DPSO 3435 3047 _ PTSO 3431 3028 2918 $[Eu(DBM)_3H_2O]$ 3425 3060 1522 _ $[Gd(DBM)_{3}H_{2}O]$ 3421 3061 1521 $[Sm(DBM)_{3}H_{2}O]$ 3421 3059 1523 [Eu(DBM)₃(DBSO)₂] 3439 3059 1516 [Gd(DBM)₃(DBSO)₂] 3437 3057 1516 [Sm(DBM)₃(DBSO)₂] 3057 3441 1516 [Eu(DBM)₃(DMSO)₂] 2920 1517 [Gd(DBM)₃(DMSO)₂] 2921 1520 ----[Sm(DBM)₃(DMSO)₂] 2921 1520 [Eu(DBM)₃(DPSO)₂] 3445 3055 1516 _ [Gd(DBM)₃(DPSO)₂] 3435 3055 1516 _ [Sm(DBM)₃(DPSO)₂] 3447 3057 -1512 [Eu(DBM)₃(PTSO)₂] 3443 3055 2920 1516 [Gd(DBM)₃(PTSO)₂] 3435 3053 2918 1516 [Sm(DBM)₃(PTSO)₂] 3442 3053 2918 1514

Tabela 3.6. Atribuições das bandas (cm⁻¹) dos espectros de absorção na região do infravermelho dos ligantes livres, complexos hidratados, e os substituídos com ligantes sulfóxidos.

Compostos	φν(C=C)	ν(C=O) ou δ(C-H)	δ(С-Н)	v(S=O)	π (C-H)
HDBM	1479	1427	-	-	702
DBSO	1492	1454	1411	1032	700
DMSO	-	1437	1408	1024	706
DPSO	1475	1440	-	1038	692
PTSO	1489	1446	1398	1038	704
[Eu(DBM) ₃ H ₂ O]	1479	1452	1375	-	719
[Gd(DBM) ₃ H ₂ O]	1479	1454	1375	-	721
[Sm(DBM) ₃ H ₂ O]	1479	1452	1373	-	719
[Eu(DBM) ₃ (DBSO) ₂]	1477	1456	1407	1026	694
[Gd(DBM) ₃ (DBSO) ₂]	-	1458	1410	1022	694
[Sm(DBM) ₃ (DBSO) ₂]	-	1456	1408	1020	692
[Eu(DBM) ₃ (DMSO) ₂]	-	1458	1384	1018	723
[Gd(DBM) ₃ (DMSO) ₂]	-	1460	1382	1018	725
[Sm(DBM) ₃ (DMSO) ₂]	-	1460	1381	1016	723
[Eu(DBM)3(DPSO)2]	1477	1458	1410	1020	689
[Gd(DBM) ₃ (DPSO) ₂]	1475	1458	1414	1020	690
[Sm(DBM) ₃ (DPSO) ₂]	1475	1456	1412	1011	689
[Eu(DBM)3(PTSO)2]	-	1458	1406	1028	725
[Gd(DBM)3(PTSO)2]	1477	1458	1408	1030	719
[Sm(DBM) ₃ (PTSO) ₂]	1477	1456	1398	1030	719

Continuação

Atribuições: v= estiramento, δ = deformação no plano, π = deformação fora do plano, s=simétrico, as = assimétrico e ϕ =vibrações do grupo fenil.

Tal deslocamento evidencia que a coordenação do ligante ao íon metálico se dá através do átomo de oxigênio do grupo sulfóxido [09-10]. As bandas atribuídas aos modos vibracionais de estiramento vS=O com a formação dos compostos se deslocam para regiões de menor energia em relação ao ligante livre, o que pode ser atribuído ao decréscimo na ordem de ligação π e à mudança da polaridade nos ligantes.

3.3.4. Difratometria de Raios X (método do Pó)

O difratograma de Raios X obtido (método do pó) permite a identificação de espécies policristalinas. Tal identificação baseia-se na posição das raias (em termos de θ ou 2 θ) e suas intensidades relativas. A equação de Bragg segue abaixo:

$n \lambda = 2 d sen \theta$

Tal equação permite calcular os espaçamentos reticulares d, uma vez que se considera n=1 para difração de 1^a ordem e onde se tem conhecimento do comprimento de onda utilizado ($\lambda=1,5418$ Å). A identificação de um composto policristalino pode ser feita através do conjunto de espaçamentos interplanares determinados, pois estes constituem as características físicas de um composto, como densidade, índice de refração, ângulo óptico; e os ângulos de extinção.

A técnica de difração de Raios X pelo método do pó apresenta-se de grande utilidade na análise estrutural de complexos de terras raras, de maneira mais acentuada quando se apresenta o isomorfismo estrutural para uma mesma série de elementos; a qual ocorre em virtude da grande semelhança química entre os íons terras raras.

Os difratogramas foram registrados em um difratômetro Zeiss Jena modelo URD-6 localizado no Laboratório de Cristalografia do Departamento de Física Aplicada do Instituto de Física - Universidade de São Paulo; em colaboração com o Prof. Dr. Giancarlo E. S. Brito. Os difratogramas (Figuras 3.15-3.19) foram obtidos com a utilização de radiação Cu (K α), filtrada por Ni, varredura no intervalo entre 10-60° (2 θ); passo de 0,05° e tempo de 5 s por ponto.


Figura 3.15. Difratogramas de raios X (método do pó) para os complexos [TR(DBM)₃H₂O], onde TR=Eu³⁺, Gd³⁺, Sm³⁺.



Figura 3.16. Difratogramas de raios X (método do pó) para os complexos [TR(DBM)₃(DBSO)₂], onde TR=Eu³⁺, Gd³⁺, Sm³⁺.







Figura 3.18. Difratogramas de Raios X (método do pó) para os complexos [TR(DBM)₃(DPSO)₂], onde TR=Eu³⁺, Gd³⁺, Sm³⁺.



Figura 3.19. Difratogramas de Raios X (método do pó) para os complexos [TR(DBM)₃(PTSO)₂], onde TR=Eu³⁺, Gd³⁺, Sm³⁺.

As Tabelas 3.7-3.11 apresentam os dados referentes à distância interplanar (Å) dos picos principais, bem como a intensidade relativa (contagem por segundo - cps) dos mesmos de todos os complexos deste trabalho; os quais encontram-se separados por série isomórfica.

Tabela 3.7. Distâncias interplanares e respectivos valores de intensidade relativa obtidos dos difratogramas de raios X (método do pó) de [TR(DBM)₃H₂O] (TR=Eu³⁺, Gd³⁺, Sm³⁺).

-

G	d	E	lu	S	m
d (Å)	I (cps)	d (Å)	I (cps)	d (Å)	I (cps)
4,835	107,3	4,848	56,3	4,861	61,7
4,281	125,6	4,291	129,4	4,281	104
4,143	84,8	4,152	53,3	4,152	55,2
3,778	44,0	3,778	39,3	3,778	30,6
3,678	82,8	3,685	50,8	3,685	51,8
3,209	53,4	3,215	34,8	3,209	36, 0
3,143	66,1	3,148	55,6	3,143	51,2
2,880	40,6	2,836	28,5	2,880	25,7
2,675	37,4	2,571	30,9	2,571	28,8
2,475	46,9	2,475	31,9	2,426	25,2
2,420	41,1	2,426	25,0	2,341	22,9
2,268	38,3	2,273	23,7	2,276	24,1
2,186	41,3	2,181	26,2	2,125	26,0
2,108	47,1	2,110	27,4	2,113	27,8
2,090	40,1	2,036	25,8	2,036	23,5
1,959	42,0	1,961	26,9	1,959	25,1
1,903	40,8	1,899	24,8	1,903	23,1
1,866	41,1	1,855	24,0	1,863	23,8
1,817	39,6	1,814	24,1	1,814	23,3

Continuação

Tabela 3.8. Distâncias interplanares e respectivos valores de intensidade relativa obtidos dos difratogramas de raios X pelo método do pó de [TR(DBM)₃(DBSO)₂] (TR=Eu³⁺, Gd³⁺, Sm³⁺).

(Gd	E	lu	S	m
d (Å)	I (cps)	d (Å)	I (cps)	d (Å)	I (cps)
4,495	27,6	4,385	29,0	4,495	26,4
3,786	21,4	4,311	22,9	4,260	22,6
3,548	21,7	3,408	21,8	3,414	19,7

(Gd	E	Eu	S	m
d (Å)	I (cps)	d (Å)	I (cps)	d (Å)	I (cps)
3,192	22,3	3,187	21,4	3,038	19,4
2,858	21,1	2,926	21,0	2,974	190
2,618	21,4	2,596	20,1	2,702	18,4
2,481	21,4	2,404	20,4	2,491	19,6
2,201	22,1	2,173	21,4	2,324	18,8
2,117	21,7	2,120	20,9	2,101	18,5
2,027	22,2	2,038	21,1	2,056	18,9
1,890	21,8	1,899	19,9	1,916	19,0
1,784	22,2	1,814	20,7	1,763	19,5
1,749	21,9	1,729	20,1	1,677	18,6
1,634	22,2	1 ,62 0	20,5	1,639	18,6

0		~
1 00	tion and the second	aran
UUL	imu	acau
_		3

Tabela 3.9. Distâncias interplanares e respectivos valores de intensidade relativa obtidos dos difratogramas de raios X (método do pó) de [TR(DBM)₃(DMSO)₂] (TR=Eu³⁺, Gd³⁺, Sm³⁺).

C	6d	E	Eu	S	m
d (Å)	I (cps)	d (Å)	I (cps)	d (Å)	I (cps)
8,080	49,3	8,080	54,4	8,080	45,5
6,889	34,3	6,889	40,0	6,889	36,6
6,026	23,6	6,026	25,6	6,006	19,1
5,539	40,4	5,539	44,0	5,539	22,6
5,155	30,0	5,140	23,2	5,140	23,1
4,695	33,2	4,708	37,4	4,708	26,6
4,518	30,1	4,518	28,3	4,518	31,8
4,230	31,6	4,240	29,8	4,240	18,6
3,960	33,0	3,952	33,1	3,952	26,8
3,655	29,8	3,590	23,7	3,590	30,5
3,500	27,8	3,500	27,8	3,500	19,9

	Gd	F	Eu	S	m
d (Å)	I (cps)	d (Å)	I (cps)	d (Å)	I (cps)
3,314	27,5	3,333	23,7	3,333	26,9
3,132	26,6	3,143	27,7	3,148	21,3
2,983	24,4	2,940	23,6	2,931	19,4
2,844	24,1	2,853	23,9	2,853	19,6
2,771	23,8	2,767	21,9	2,771	19,0
2,546	24,5	2,571	22,0	2,557	17,9
2,433	24,4	2,433	24,1	2,439	17,7
2,359	25,4	2,359	23,3	2,365	19,6
2,183	24,2	2,168	22,2	2,166	18,5
2,106	24,8	2,108	22,3	2,108	18,6
2,027	24,3	2,014	23,0	2,019	19,8
1,870	24,2	1,864	22,6	1,863	18,4

\sim	. •	~
1 00	ten:	110000
COL	i uu	uacau

Tabela 3.10. Distâncias interplanares e respectivos valores de intensidade relativa obtidos dos difratogramas de raios X (método do pó) de [TR(DBM)₃(DPSO)₂] (TR=Eu³⁺, Gd³⁺, Sm³⁺).

	General Sector S	E	દેu	S	m
d (Å)	I (cps)	d (Å)	I (cps)	d (Å)	I (cps)
8,230	41,9	8,230	35,6	8,230	45,0
6,889	56,8	6,889	48,3	6,889	63,8
6,259	35,3	6,237	32,4	6,259	43,6
5,985	24,0	5,965	22,4	5,965	31,7
5,405	40,0	5,389	37,8	5,405	50,9
5,011	32,0	4,997	28,4	5,011	38,1
4,671	57,7	4,659	52,7	4,659	68,9
4,364	38,8	4,311	35,6	4,364	57,3
4,086	36,5	4,086	30,3	4,077	40,5
3,842	25,1	3,875	24,5	3,883	37,0

C	Gd	ł	Eu	S	m	
d (Å)	I (cps)	d (Å)	I (cps)	d (Å)	I (cps)	
3,715	28,4	3,655	27,3	3,655	36,7	
3,486	42,7	3,486	37,5	3,486	55,8	
3,314	28,1	3,302	24,4	3,308	36,6	
3,175	31,7	3,153	29,3	3,153	42,3	
3,053	29,0	3,053	25,2	3,048	35,8	
2,988	28,2	2,983	25,5	2,988	37,2	
2,739	26,2	2,730	25,8	2,734	40,5	
2,687	26,7	2,691	25,2	2,585	35,4	
2,603	27,6	2,585	24,3	2,543	35,0	
2,488	26,6	2,488	26,3	2,488	39,5	
2,359	28,0	2,350	25,9	2,423	34,3	
2,295	25,7	2,287	24,8	2,356	40,3	
2,241	25,8	2,238	24,5	2,290	36,7	
2,161	27,1	2,159	26,2	2,194	35,0	
2,099	26,7	2,103	24,4	2,117	37,0	
2,058	26,1	2,034	24,8	2,027	39,5	
2,010	24,6	1,989	23,6	2,002	36,1	

Con	tin	າງສຸດສັດ
COL	uu	uaçao

Tabela 3.11. Distâncias interplanares e respectivos valores de intensidade relativa obtidos dos difratogramas de raios X pelo método do pó de [TR(DBM)₃(PTSO)₂] (TR=Eu³⁺, Gd³⁺, Sm³⁺).

(3d	Ē	Eu	S	m
d (Å)	I (cps)	d (Å)	I (cps)	d (Å)	I (cps)
7,762	39,9	7,796	27,0	7,762	26,4
7,628	37,3	6,836	24,9	6,810	25,9
6,417	36,9	6,440	23,8	6,440	23,9
6,088	37,3	6,109	27,0	6,067	26,6
5,471	41,8	5,505	28,8	5,454	33,4

(Gd	I	Eu	S	m
d (Å)	I (cps)	d (Å)	I (cps)	d (Å)	I (cps)
5,140	37,8	5,126	22,1	5,111	20,5
4, 770	46,5	4,997	22,4	4,796	35,7
4,575	48,5	4,758	38,2	4,575	43,5
4,343	38,1	4,587	38,4	4,385	25,1
4,210	40,9	4,162	31,5	4,143	30,0
3,818	39,5	3,826	25,3	3,818	27,5
3,619	34,0	3,534	23,6	3,655	19,8
3,555	34,6	3,433	23,5	3,541	23,6
3,414	34,9	3,290	26,1	3,401	20,3
3,290	36,6	3,164	29,1	3,278	27,7
3,153	37,3	3,084	24,0	3,159	26,9
2,921	34,6	2,936	21,9	2,921	21,3
2,840	34,5	2,849	22,4	2,823	21,9
2,683	33,3	2,675	22,0	2,683	20,8
2,543	35,2	2,557	22,2	2,557	22,1
2,478	34,3	2,445	21,4	2,498	19,1
2,380	34,7	2,335	21,8	2,386	21,1
2,327	34,1	2,287	22,2	2,324	21,2
2,125	36,8	2,113	22,6	2,125	21,4
1,920	35,6	1,918	22,0	1,924	21,5
1,848	34,8	1,847	21,2	1,821	20,6
1,731	35,0	1,729	21,9	1,734	20,5

Continuação

A comparação dos difratogramas permitiu o agrupamento dos complexos $[TR(DBM)_3H_2O]$ em uma mesma série isomórfica, onde $TR = Eu^{3+}$, Gd^{3+} e Sm³⁺. Observa-se o mesmo comportamento para os complexos $[TR(DBM)_3(DBSO)_2]$, $[TR(DBM)_3(DMSO)_2]$, $[TR(DBM)_3(DMSO)_2]$, $[TR(DBM)_3(DPSO)_2]$, e $[TR(DBM)_3(PTSO)_2]$. Pode-se supor que os complexos da mesma série isomórfica apresentam estrutura similar.

3.3.5. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foi utilizada para avaliar as características morfológicas dos compostos em estudo. Para permitir a observação da morfologia das partículas necessita-se de preparo prévio dos complexos [TR(DBM)₃(L)₂], onde TR= Eu³⁺, Gd³⁺ e Sm³⁺ e L= $\frac{1}{2}$ H₂O, DBSO, DMSO, DPSO e PTSO. Desta forma as amostras na forma de pó foram suspensas em água desionizada sob banho de ultra-som por 5 minutos. Escolhe-se o agente dispersante a ser utilizado através da solubilidade das amostras, ou seja, para que as partículas sejam observadas na sua morfologia original as amostras devem ser suspensas em agente dispersante que não propicie a solubilização das mesmas.

Com as suspensões preparadas, depositou-se uma gota sobre lâmina de vidro; a qual deve ser previamente limpa com banho de HCl concentrado, enxágües sucessivos com água deionizada e acetona. Após a evaporação do agente dispersante em dessecador a vácuo por 1 semana, os sistemas (amostra sobre lâmina de vidro) foram coladas sobre suporte metálico. A seguir, deposita-se uma película de ouro para permitir a passagem dos elétrons incididos pelo feixe de elétrons através da amostra, pois os complexos em questão não apresentam propriedades condutoras. Tal procedimento foi realizado por pulverização catódica, o qual foi realizado no pulverizador Edward S150B; e submetidas à análise em microscópio eletrônico de varredura JEOL-JSM-T330a; os quais encontram-se localizados no Laboratório Multi usuários do Instituto de Química de Araraquara – UNESP-SP.

A Figura 3.20 apresenta as fotomicrografias referentes ao complexo de $[Eu(DBM)_3H_2O]$ e de $[Eu(DBM)_3(PTSO)_2]$. Pode-se observar nas fotomicrografias que o complexo hidratado apresenta estrutura cristalina; e a substituição da molécula de água do complexo pelos ligantes sulfóxidos produz um precipitado de menor grau de cristalinidade em relação ao complexo hidratado.

Tal resultado era esperado em virtude do produto viscoso obtido após a evaporação do solvente; pois para a cristalização do produto há necessidade da presença de agente secante P_2O_5 e vácuo por longo período (1 semana). Os resultados obtidos concordam com os obtidos através da técnica de difratometria de Raios X (método do pó).



Figura 3.20. Fotomicrografias dos complexos com ampliação de 3500x: a) [Eu(DBM)₃H₂O]; e b) [Eu(DBM)₃(PTSO)₂].

A Figura 3.21 apresenta as fotomicrografias dos filmes depositados através das técnicas de evaporação térmica (PVD) a partir do complexo na forma de pó; e "spin coating" a partir das soluções de etanol ou acetona (10⁻³ mol.L⁻¹).



Figura 3.21. Fotomicrografias com ampliação de 10.000x dos filmes de [Eu(DBM)₃(PTSO)₂] obtidos por: a) evaporação térmica (PVD); e por "spin coating" a partir das soluções 10⁻³ mol.L⁻¹ de: b) etanol; e c) acetona.

Pode-se observar que os filmes obtidos por evaporação térmica (Figura 3.21.a) e por "spin coating" a partir da solução de etanol (Figura 3.21.b) apresentam boa qualidade de cobertura da superfície do substrato, sem presença de defeitos e baixo grau de rugosidade. A Figura 3.21.c referente a fotomicrografia do filme depositado por "spin coating" a partir da solução de acetona do complexo mostra a existência de cristais formados sobre a superfície do substrato. Tal fato resulta da evaporação rápida do solvente, que leva a formação de aglomerados em determinadas regiões do substrato, resultando em um filme com baixa qualidade óptica. Tais resultados indicam que as duas técnicas de deposição (evaporação térmica e "spin coating") podem fornecer filmes com a qualidade necessária para aplicações ópticas.

3.4. Referências

- [01] Charles, R. G.; Perroto, A.; J. Inorg. Nucl. Chem, 1964, 26, 373.
- [02] Lyle, S. J.; Rahman, M. M., Talanta, 1963, 10, 1177.
- [03] Sano, T.; Fujita, M.; Fujii, T.; Hamada, Y.; Shibata, K. Kuroki, K.; Jpn. J. Appl. Phys. 1995, 34, 1883.
- [04] Zu-Qiang, B.; Ke-Zhi, W.; Lin-Pei, J.; Polyhedron, 2002, 21, 313.
- [05] Nakamoto, K.; Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds Wiley Interscience:New York, 1997.
- [06] Sudhindra, M. N.; J. Indian Chem. Soc. 1977, 59, 99.
- [07] Krishna, J. C.; Visai, P. N.; Sushma, B.; J. Inorg. Nucl. Chem. 1977, 39, 803.
- [08] Calligaris, M.; Carugo, O.; Coord. Chem. Rev. 1996, 153, 83.
- [09] Crosby; G. A., Whan, R. E., J. Mol. Spectrosc., 1962, 8, 315.
- [10] Brito, H. F.; Malta, O. L.; Felinto, M. C. F. C.; Teotônio, E. E. S.; Menezes, J. F. S.; Silva,
 C. F. B.; Tomiyama, C. S.; Carvalho C. A. A.; J. Alloy Compd. 2002, 344(1-2), 293-297.

Capítulo 4

Fotoluminescência

4.1. Instrumental
4.2. Espectroscopia
fotoluminescente de β-
dicetonatos contendo Eu ³⁺ .
4.3. Espectroscopia
fotoluminescente de β-
dicetonatos contendo Sm ³⁺ .
4.4. Espectroscopia
fotoluminescente dos estados

tripletos do DBM⁻.

4.5. Referências



4.1. Instrumental

Os dados espectrais foram obtidos em um espectrofluorímetro SPEX FLUOROG 2 com monocromadores duplos 0,22 m do tipo SPEX 1680, utilizando-se lâmpada de xenônio contínua de 450 W. O aparelho foi controlado pelo sistema DM3000f. Todos os dados foram coletados ao ângulo de 22,5° referente à luz incidente (*front face*).

Os espectros de emissão obtidos neste trabalho para os complexos β -dicetonatos de Eu³⁺, Gd³⁺ e Sm³⁺ contendo os ligantes sulfóxidos na forma cristalina foram obtidos em tubos de quartzo; os espectros dos complexos de Eu³⁺ em solução foram obtidos em cubetas de quartzo; e os espectros dos filmes foram registrados sobre lâminas de quartzo sobre as quais foram depositadas as camadas do complexo emissor. Todos os espectros de excitação foram obtidos no intervalo de 250-590 nm e os espectros de emissão na região entre 340-820 nm.

Os espectros foram registrados à temperatura ambiente (~298 K) para os complexos no estado sólido, em solução $(1 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1})$ de acetona e etanol; e em filmes do complexo $[\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{PTSO})_2]$ depositados através das técnicas de deposição física a vapor (PVD) e de "spin coating" a partir do complexo em solução de etanol e acetona. Também foram registrados espectros a 77K dos complexos no estado sólido.

4.2. Espectroscopia Fotoluminescente dos β Dicetonatos contendo íons Eu³⁺

4.2.1. Espectroscopia Fotoluminescente dos Complexos no Estado Sólido

A Figura 4.1. apresenta os espectros de excitação dos complexos $[Eu(DBM)_3(DBSO)_2]$, $[Eu(DBM)_3(DMSO)_2]$, $[Eu(DBM)_3(DPSO)_2]$, $[Eu(DBM)_3(PTSO)_2]$ e $[Eu(DBM)_3H_2O]$, respectivamente. Os espectros foram obtidos entre o intervalo de 250 - 590 nm à temperatura de 77K. Os espectros de excitação apresentam perfis similares entre si e apresentam um máximo de excitação em torno de 394 nm relativo a transição ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$ (Tabela 4.1), com emissão monitorada em 612 nm.





Os perfis das bandas de absorção do $[Eu(DBM)_3.H_2O]$ e os compostos $[Eu(DBM)_3(L)_2]$ são similares; desta forma conclui-se que a substituição da molécula de água pelos ligantes sulfóxidos nos complexos preparados não provoca alteração significativa nos perfis das bandas. Pode-se observar a existência de bandas estreitas nestes espectros de excitação, as quais são atribuídas às transições ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_J$, (onde L = F, G, H e L) provenientes do íon Eu³⁺. As bandas de absorção largas são atribuídas aos ligantes DBM e sulfóxidos [01].

O estudo espectroscópico eletrônico dos complexos contendo íons Eu^{3+} é mais facilmente interpretado quando comparado aos sistemas contendo, por exemplo, o íon Tb^{3+} , uma vez que o Eu^{3+} possui o estado emissor 5D_0 não degenerado. Por outro lado, o íon Tb^{3+} tem estado emissor 5D_4 que pode se desdobrar em até nove componentes (2J+1), tornando a análise espectral extremamente complexa [01].

Tabela 4.1. Transições eletrônicas, ${}^{7}F_{0,2} \rightarrow {}^{5}D_{0.4} e {}^{7}F_{0} \rightarrow {}^{5}L_{6} (cm^{-1})$, atribuídas a partir dos espectros de excitação dos compostos [Eu(DBM)₃(L)₂] (L= ${}^{1}/{}_{2}$ H₂O, DBSO, DMSO, DPSO e PTSO) a temperatura de 77K.

Transições	H ₂ O	DBSO	DMSO	DPSO	PTSO
$^{7}F_{0} \rightarrow ^{5}D_{4}$	28329	28409	28329	28653	28653
${}^{7}F_{0} \rightarrow {}^{5}L_{6}$	-	25253	25221	25220	25221
$^{7}\mathrm{F}_{2} \rightarrow ^{5}\mathrm{D}_{3}$	24570	-	23895	-	-
$^{7}F_{0} \rightarrow ^{5}D_{2}$	21575	22272	22910	22272	22272
	-	21552	21575	21575	21575
${}^{7}\mathrm{F}_{0} \rightarrow {}^{5}\mathrm{D}_{1}$	19102	18048	19048	19029	19029
	19048	18797	18815	18850	18850
${}^{7}F_{0} \rightarrow {}^{5}D_{0}$	17286	17271	17301	17286	17286

Os espectros de emissão obtidos a 298 K (figura omitida) para os complexos $[Eu(DBM)_3H_2O]$, $[Eu(DBM)_3(DBSO)_2]$, $[Eu(DBM)_3(DMSO)_2]$, $[Eu(DBM)_3(DPSO)_2]$ e $[Eu(DBM)_3(PTSO)_2]$ apresentam perfil similar aos espectros da Figura 4.2 obtidos a temperatura de nitrogênio líquido - 77 K (ver detalhes no apêndice). Observa-se que os espectros registrados a 298K exibem bandas mais largas que as observadas nos espectros registrados a 77K

Pode-se notar que os espectros obtidos a temperatura de nitrogênio líquido (Figura 4.2) apresentam melhor resolução espectral, fato que se deve à redução da contribuição das transições vibrônicas dos complexos. Tal fato indica que não ocorreram alterações estruturais dos complexos em decorrência da redução de temperatura. A constatação da inexistência de alterações estruturais dos complexos em função da temperatura é um dado importante, pois a temperatura é um fator preponderante para a aplicação dos dispositivos. Assim pode-se supor que os dispositivos devem apresentar-se eficientes mesmo a baixas temperaturas. As diferenças observadas devem-se a resolução espectral, a qual apresenta melhor definição nos espectros obtidos a 77 K, pois há menor contribuição das transições vibracionais.

A Figura 4.2. apresenta as bandas relativas à transição ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{0}$, a qual não se apresenta desdobrada pela interação do campo ligante indicando que o íon európio encontra-se em um único ambiente químico [02-03]. Deve-se considerar ainda que a transição ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{0}$ do íon Eu^{3+} apresenta-se nos espectros na forma de uma única banda. Tal fato permite concluir que o sistema em questão apresenta um único sítio de simetria, conferindo ao íon Eu^{3+} a característica de sonda local; o que fornece informações sobre a heterogeneidade de coordenação ao redor do íon Eu^{3+} e ratificando a regra de seleção (2J+1) componentes [01] (Tabela 4.2).

Quanto às bandas relativas à transição ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{1}$, a qual é permitida por mecanismo de dipolo magnético (DM), pode-se observar o desdobramento em três componentes na região compreendida entre 590 a 600nm. Normalmente a intensidade da transição ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{1}$ do íon európio não é influenciada pelo ambiente químico, fato proporcionado pelo mecanismo de dipolo magnético. Assim sendo, tal transição pode ser utilizada como referência. Por outro lado, a intensidade da transição ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{2}$ é hipersensível ao ambiente químico ao redor do íon Eu $^{3+}$; o que pode fornecer informações acerca da primeira esfera de coordenação e uma

dependência direta da alta qualidade das cores em "displays", por exemplo TV a cores [01,04-05].



Figura 4.2. Espectros de emissão: a) [Eu(DBM)₃H₂O] - λ_x =407 nm; b) [Eu(DBM)₃(DBSO)₂] - λ_x =396 nm; c) [Eu(DBM)₃(DMSO)₂] - λ_x =394,5 nm; d) [Eu(DBM)₃(DPSO)₂] - λ_x =396,5 nm; e e) [Eu(DBM)₃(PTSO)₂] - λ_x =396,5 nm (ver detalhes no apêndice) a 77K

Transições	H ₂ O	DBSO	DMSO	DPSO	PTSO
${}^{5}D_{1} \rightarrow {}^{7}F_{0}$	19004	19011	19033	19019	18825
	18734	18748	18797	18741	18615
${}^{5}D_{1} \rightarrow {}^{7}F_{1}$	18643	18636	18727	18657	18601
	18608	18553	18685	18553	18546
	18077	18116	18173	18109	18136
	18038	17825	18044	17806	18096
${}^{5}\mathrm{D}_{1} \rightarrow {}^{7}\mathrm{F}_{2}$	17857	17794	17992	17794	17979
	17825	-	17908	-	17857
	17775	-	17768	-	17813
${}^{5}\mathrm{D}_{0} \rightarrow {}^{7}\mathrm{F}_{0}$	17265	17265	17277	17271	17289
	17001	17007	17007	17013	17059
${}^{5}\mathrm{D}_{0} \rightarrow {}^{7}\mathrm{F}_{1}$	16835	16869	16932	16892	16835
	16750	16773	16745	16756	16812
	16356	16361	16367	16377	16361
	16335	16313	16308	16324	16329
${}^{5}\mathrm{D}_{0} \rightarrow {}^{7}\mathrm{F}_{2}$	16297	16223	16250	16234	16244
	16088	16134	16176	16166	16234
	16031	16046	16021	16046	16082
	15389	15390	15413	15399	15394
5 0 70	15366	15366	15309	15375	15380
$D_0 \rightarrow P_3$	15328	15305	15281	15309	15333
	15216	15277	15235	15263	15253
	-	15263	-	-	-

Tabela 4.2. Transições eletrônicas, ${}^{5}D_{0,1} \rightarrow {}^{7}F_{0.5}$ (cm⁻¹), atribuídas a partir dos espectros de emissão de [Eu(DBM)₃(L)₂] (L=H₂O, DBSO, DMSO, DPSO e PTSO), a 77K.

Transições	H ₂ O	DBSO	DMSO	DPSO	PTSO
	14302	14480	14489	14472	14493
	14286	14405	14413	14249	14455
	14245	14397	14351	-	14422
⁵D → ⁷ F	14213	14261	14310	-	14409
$D_0 \rightarrow T_4$	-	14249	14278	-	14290
	-	-	14196	-	14253
	-	-	14176	-	14192
	-	-	-	-	14168
	-	13506	13528	13510	13543
	13477	13495	13376	-	-
${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{5}$	13373	13434	13340	-	-
	13358	13416	13287	13291	-
	13351	13408	13249	13249	-

Continuação

Adicionalmente, a banda relativa à transição hipersensível ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{2}$ registrada na região compreendida entre 610 a 630 nm, permitida por mecanismo de dipolo elétrico forçado (DEF); exibe um desdobramento máximo em cinco componentes consistente com a regra de seleção de (2J+1) componentes (Tabela 4.2). Tal constatação indica que o íon Eu³⁺ encontra-se num ambiente químico de baixa simetria. Observa-se ainda que o valor da relação entre as intensidades das transições ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{2}$ e ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{1}$ é relativamente grande, o que indicada que o íon Eu³⁺ nos complexos obtidos não encontra-se em ambientes centrossimétricos [01,02,04-08]. Por exemplo, compostos de Eu³⁺ com sitio de simetria octaédrico (Oh) não apresenta a transição ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{2}$ por ser proibida em simetria que apresenta centro de inversão (i).

Através da comparação dos espectros de emissão de $[Eu(DBM)_3H_2O]$ obtidos por Kirby e Richardson [09] e os espectros obtidos a partir do complexo sintetizado em nosso laboratório; confirmou-se a fórmula estrutural acima citada, ou seja, o complexo precursor apresenta-se mono hidratado. Tal conclusão foi possível, pois os espectros de emissão caracterizam-se como "impressões digitais" dos complexos, permitindo a identificação destes através da comparação de espectros. Desta forma, a presença de duas inflexões nas curvas TG dos complexos precursores $[TR(DBM)_3H_2O]$ deve ser conseqüência da absorção de moléculas de água da atmosfera, pois as análises térmicas foram realizadas após longo período da síntese.

4.2.1.1. Determinação dos valores de Eficiência Quântica do Nível Emissor ⁵D₀ (η)

A partir dos espectros de emissão obtidos (Figura 4.2.), foram determinados os parâmetros de intensidades experimentais $\Omega_2 \in \Omega_4$ [06-08] baseados nas transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2 e$ ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ respectivamente; utilizando-se da seguinte expressão:

$$\mathbf{I} = \hbar \boldsymbol{\omega} \mathbf{A} \mathbf{N} \tag{4.1}$$

Onde I corresponde a intensidade de emissão, A ao coeficiente de emissão espontânea, N a população do nível emissor ${}^{5}D_{0}$ do íon Eu³⁺ e $\hbar\omega$ a energia da transição (σ_{ij} em cm⁻¹). A determinação do coeficiente de emissão angular a partir dos resultados obtidos experimentalmente necessita do cálculo das relações entre as áreas de cada uma das transições (${}^{6}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{1}$, sendo que J=0-4). Tal cálculo considera a seguinte expressão:

$$A_{0 \to J} = \frac{S_{0 \to J} \sigma_{0 \to I}}{S_{0 \to J} \sigma_{0 \to J}} A_{0 \to I}$$
(4.2)

Na expressão acima, $S_{i\rightarrow J}$ representa a área sob a curva de emissão, $A_{i\rightarrow J}$ o coeficiente de emissão espontânea e $\sigma_{0\rightarrow 1}$ a energia (em cm⁻¹) referente ao baricentro da transição ${}^{5}D_{0}\rightarrow {}^{7}F_{J}$.

O coeficiente de emissão espontânea para a transição ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{1}$ ($A_{0\rightarrow 1}$) pode ser calculado com precisão, pois esta transição é permitida por mecanismo de dipolo magnético (DM). Desta forma, a intensidade desta transição é praticamente independente da influência do campo ligante, o que permite seu uso como referência na determinação do coeficiente de emissão espontânea das outras transições [10]. Pode-se determinar $A_{0\rightarrow 1}$ utilizando-se da seguinte expressão:

$$A_{0\to 1} = 0.31 \times 10^{-11} (\eta)^3 (\sigma_{0\to 1})^3$$
(4.3)

Onde $A_{0\to 1}$ corresponde a probabilidade de emissão espontânea da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$, η ao índice de refração do composto, o qual foi determinado experimentalmente como $\eta=1,65$ para o complexo no estado sólido na forma de filme; e $\sigma_{0\to 1}$ a energia (cm⁻¹) do baricentro da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$. E para a determinação dos parâmetros de intensidades Ω_{λ} (experimental) utiliza-se da seguinte expressão:

$$A_{0 \to \lambda(\exp.)} = \frac{4e^{2}(\omega_{0 \to \lambda})^{3}}{3\hbar c^{3}(2J+1)} \left[\frac{\eta(\eta^{2}+2)^{2}}{9} \right] \sum_{\lambda} \left\langle {}^{5}D_{0} \right\| U^{(\lambda)} \| {}^{7}F_{J} \right\rangle \Omega_{\lambda(\exp.)}$$
(4.4)

Os elementos de matriz reduzidos quadrados $\left< {}^{5}D_{0} \right| U^{(\lambda)} \left| {}^{7}F_{J} \right>^{2}$ foram tabelados por Carnall [11], seus valores são $\left< {}^{5}D_{0} \right| U^{(\lambda)} \left| {}^{7}F_{2} \right>^{2} = 0,0032$ e $\left< {}^{5}D_{0} \right| U^{(\lambda)} \left| {}^{7}F_{4} \right>^{2} = 0,0023$. Neste trabalho não foram determinados o parâmetro Ω_{6} , pois a transição ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{1}$ não foi detectada; e o parâmetro Ω_{λ} para a transição ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{3}$, devido a sua baixa intensidade.

A Tabela 4.3 apresenta os valores experimentais dos parâmetros de intensidade (Ω_2 e Ω_4), tempos de vida (τ) e diferença total da energia da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ (ΔE_{exp}) para os compostos de β -dicetonatos de Eu³⁺ com ligantes sulfóxidos. Os resultados indicam que na substituição das moléculas de água do complexo hidratado pelas moléculas dos ligantes sulfóxidos ocorre uma alteração dos parâmetros de intensidade experimental Ω_2 . Tal fato é resultado do comportamento hipersensível da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ indicando que o íon Eu³⁺ encontra-se em um ambiente químico altamente polarizável. Outro dado importante constatado nos resultados obtidos refere-se ao elevado valor do parâmetro de intensidade do complexo [Eu(DBM)₃(PTSO)₂], o que é conseqüência da maior contribuição covalente da ligação Eu-O. Em virtude da dependência de Ω_4 com a distância metal-ligante ser determinante; este parâmetro depende do inverso da distância elevada à potências bem maiores que Ω_2 , o que resulta em valores menores do parâmetro de intensidade Ω_4 em relação a Ω_2 .

Complexo	Ω_2 (10 ⁻²⁰ cm ²)	Ω_4 (10 ⁻²⁰ cm ²)	R ₀₂	τ (ms)	ΔE_{exp} (cm ⁻¹)
Eu(DBM) ₃ H ₂ O]	36,0	1,6	0,0180	0,233	262
[Eu(DBM) ₃ (DBSO) ₂]	42,9	10,9	0,0090	0,307	252
[Eu(DBM) ₃ (DMSO) ₂]	33,2	10,5	0,0025	0,413	291
[Eu(DBM) ₃ (DPSO) ₂]	43,8	9,5	0,0084	0,292	240
[Eu(DBM)3(PTSO)2]	60,6	12,5	0,0004	0,259	247

Tabela 4.3. Parâmetros de intensidade, tempos de vida e diferença total de energia da transição ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{1}(\Delta E_{exp})$ à temperatura ambiente.

O parâmetro de intensidade R_{02} , o qual corresponde à razão entre as intensidades das transições ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{0}$ e ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{2}$; fornece informações sobre o efeito da mistura de J's, o qual está associado com a transição ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{0}$. Os valores obtidos para os compostos de Eu³⁺ indicam forte influência da mistura de J's na ordem: H₂O>DBSO>DPSO>DMSO>PTSO.

Em complexos de tenoiltrifluoroacetonatos (ITA) de európio, o desdobramento do campo ligante para a transição ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{1}$ encontram-se na faixa de 130 cm⁻¹ [12]. Para os compostos de Eu³⁺ estudados neste trabalho os valores determinados encontram-se em torno de 250 cm⁻¹. Tal constatação sugere um desdobramento do campo ligante relativamente forte para os complexos de [Eu(DBM)₃(DMSO)₂] > [Eu(DBM)₃H₂O] > [Eu(DBM)₃(DBSO)₂] > [Eu(DBM)₃(PTSO)₂] > [Eu(DBM)₃(DPSO)₂].

Os dados de tempo de vida (τ) do nível emissor para os sistemas contendo os íons TR³⁺ foram determinados a partir das curvas de decaimento registradas à temperatura ambiente e a 77 K (correspondente à temperatura de nitrogênio líquido). As curvas foram registradas no espectrofluorímetro SPEX Fluorog F212I acoplado com um Fosforímetro modelo 1934D com lâmpada pulsada de xenônio de 150W.

As curvas de decaimento luminescente (Figura 4.3) para os complexos com Eu³⁺ se ajustam a uma exponencial de primeira ordem. Fato este que sugere que não há outro canal de depopulação para o nível ⁵D₀, associado ainda ao não desdobramento da transição ⁵D₀ \rightarrow ⁷F₀, evidenciando um único sítio de simetria. O tempo de vida relativamente curto para o precursor [Eu(DBM)₃H₂O] é conseqüência do canal de desativação não-radiativa em função do acoplamento vibrônico com as moléculas de água.



Figura 4.3. Curva de decaimento luminescente do nível emissor ⁵D₀ do complexo [Eu(DBM)₃(PTSO)₂] - T=298K.

A determinação da contribuição radiativa para a depopulação do nível emissor ${}^{5}D_{0}$ do íon Eu³⁺ e a correspondência com a eficiência quântica do nível emissor (η) são fundamentais para a avaliar a extensão da influência na luminescência dos compostos com a substituição da molécula de água do complexo hidratado pelos ligantes orgânicos [13].

O cálculo da contribuição total radiativa A_{rad} , que corresponde à somatória dos coeficientes de emissão espontânea referentes às transições ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{J}$ (J=0-4); estes por sua vez obtidos a partir dos espectros à 298K; pode ser realizado sabendo-se que os processos radiativos e não radiativos estão envolvidos na depopulação do nível emissor ${}^{5}D_{0}$. A transição ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{5}$ foi observada nos complexos obtidos neste trabalho, mas apresenta baixa intensidade em relação às transições ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{J}$, (J=0, 1, 2, 3 e 4); e a transição ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{6}$ não foi observada nos complexos (${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{5,6}$) não foram consideradas na determinação destes parâmetros.

O tempo de vida (τ) do estado emissor ${}^{5}D_{0}$, a contribuição total radiativa (A_{rad}) e não radiativa (A_{nrad}) para os complexos de β -dicetonatos de íons Eu³⁺ podem ser relacionados por meio da seguinte expressão:

$$A_{\text{total}} = \frac{1}{\tau} = A_{\text{rad}} + A_{\text{nrad}}$$
(4.5)

A partir dos valores correspondentes às contribuições radiativas e não radiativas podese determinar o valor da eficiência quântica de emissão (η) do nível emissor ⁵D₀ dos complexos a partir da seguinte expressão:

$$\eta = \frac{A_{rad}}{A_{rad} + A_{nrad}}$$
(4.6)

A Tabela 4.4 contém todos os valores de A_{total} , A_{rad} , A_{nrad} e η determinados para os complexos [Eu(DBM)₃(L)₂], com L= H₂O, DBSO, DMSO, DPSO e PTSO. Os resultados obtidos indicam um aumento significativo da contribuição radiativa do nível emissor ⁵D₀ em relação ao precursor hidratado com a incorporação dos ligantes sulfóxidos. Pode-se observar também um acréscimo substancial para a eficiência quântica da emissão do nível ⁵D₀. O baixo valor da eficiência quântica do composto [Eu(DBM)₃.H₂O] em relação aos compostos substituídos provém das contribuições vibrônicas dos osciladores OH da moléculas de água.

A eficiência quântica (η) expressa pelas relações entre contribuição radiativa e não radiativa para o estado emissor ${}^{5}D_{0}$ do íon Eu³⁺ pode ser diferente do rendimento quântico experimental (q) da emissão, o qual é definido como a razão entre o número de fótons emitidos pelo íon Eu³⁺ e o número de fótons absorvidos pelos ligantes.

Tabela 4.4. Parâmetros de intensidade $(A_{rad}, A_{nrad}, A_{total} e \eta)$ e tempos de vida dos compostos [Eu(DBM)₃(L)₂] à temperatura ambiente.

Compostos	$A_{rad}(s^{-1})$	A _{nrad} (s ⁻¹)	$A_{total}(s^{-1})$	τ (ms)	η (%)
[Eu(DBM) ₃ H ₂ O]	1597	2696	4293	0,233	37
[Eu(DBM) ₃ (DBSO) ₂]	2007	1255	3262	0,307	62
[Eu(DBM) ₃ (DMSO) ₂]	1600	801	2421	0,413	67
[Eu(DBM) ₃ (DPSO) ₂]	2047	1378	3425	0,292	60
[Eu(DBM) ₃ (PTSO) ₂]	2793	1069	3861	0,259	72

4.2.1.2. Determinação de Rendimento Quântico Experimental (q)

Bril e colaboradores [14-16] desenvolveram uma metodologia para a determinação de valores de rendimento quântico (q) através da comparação com fósforos padrões, cujos valores de rendimento quântico (q) foram determinados por métodos absolutos. A metodologia desenvolvida permite a determinação de rendimentos quânticos absolutos evitando a realização de medidas absolutas, as quais consomem tempo considerável e são de difícil execução.

Determina-se o rendimento quântico experimental (q_x) através da seguinte equação:

$$\mathbf{q}_{\mathbf{x}} = \left(\frac{1-\mathbf{r}_{\mathbf{p}}}{1-\mathbf{r}_{\mathbf{a}}}\right) \left(\frac{\Delta \boldsymbol{\varphi}_{\mathbf{a}}}{\Delta \boldsymbol{\varphi}_{\mathbf{p}}}\right) \mathbf{q}_{\mathbf{p}}, \text{ onde}$$
(4.7)

 $r_p \rightarrow$ coeficiente de reflexão do padrão, o qual determina-se pela razão entre as áreas do espectro de reflexão do padrão salicilato de sódio e do padrão MgO. Refere-se à quantidade de radiação excitante refletida pelo padrão;

$$r_p = \frac{\text{área do espectro de reflexão do padrão salicilato}}{\text{área do espectro de reflexão do padrão MgO}}$$

 $r_a \rightarrow$ coeficiente de reflexão da amostra, o qual determina-se pela razão entre as áreas do espectro de reflexão da amostra e do padrão de reflexão MgO. Refere-se à quantidade de radiação excitante refletida pela amostra;

$$r_{p} = \frac{\text{área do espectro de reflexão da amostra}}{\text{área do espectro de reflexão do padrão MgO}}$$

 $q_p \rightarrow$ rendimento quântico do fósforo padrão;

 $\Delta \phi_a \rightarrow$ área total do espectro de emissão da amostra, refere-se ao fluxo de fótons integrado da amostra;

 $\Delta \phi_p \rightarrow$ área total do espectro de emissão do padrão salicilato de sódio, refere-se ao fluxo de fótons integrado do fósforo padrão.

Os valores de r_p , r_s , $\Delta \phi_a e \Delta \phi_p$ devem ser obtidos sob procedimento rigoroso, onde o comprimento de onda de excitação (λ_x); a largura das fendas de excitação e emissão; a intensidade da lâmpada; a orientação do suporte no espectrofluorímetro; a granulometria e as quantidades utilizadas dos padrões MgO e Salicilato de Sódio, bem como as próprias amostras devem ser mantidas constantes.

A integração dos valores obtidos para as intensidades de emissão no intervalo espectral total fornece os valores de $\Delta \phi_a e \Delta \phi_p$. Os valores integrados do fluxo de fótons de $\Delta \phi_a$ dos complexos e $\Delta \phi_p$ do padrão salicilato de sódio são obtidos através dos respectivos espectros de emissão.

Os coeficientes de reflexão r_p do padrão e r_a da amostra são obtidos variando-se o comprimento de onda de emissão com o comprimento de onda de excitação previamente fixo $(\lambda_x=394 \text{ nm para as amostras de Eu}^{3+} e \lambda_x=365 \text{ nm para o padrão})$. Com o espectro se integra a intensidade da curva obtida. Para obter-se o valor de r absoluto, utiliza-se como padrão de reflectância o óxido de magnésio ($r_{absoluto}=0,91$) [17].

Através dos espectros de emissão e de reflexão dos complexos [Eu(DBM)₃H₂O], [Eu(DBM)₃(DBSO)₂], [Eu(DBM)₃(DMSO)₂], [Eu(DBM)₃(DPSO)₂], [Eu(DBM)₃(PTSO)₂] e salicilato de sódio, obtiveram-se os valores de rendimento quântico de emissão a temperatura ambiente dos complexos contendo os íons Eu³⁺, cujos valores encontram-se na tabela 4.5.

Complexos	$\eta_{_{exp}}$ (%)	q_{exp} (%)
[Eu(DBM) ₃ H ₂ O]	37	0,65
[Eu(DBM) ₃ (DBSO) ₂]	62	16,5
[Eu(DBM) ₃ (DMSO) ₂]	67	61,4
[Eu(DBM) ₃ (DPSO) ₂]	60	48,5
[Eu(DBM)3(PTSO)2]	72	70,2

Tabela 4.5. Eficiência quântica do nível emissor ${}^{5}D_{0}(\eta)$ e rendimento quântico experimental (q) a 298K.

Os resultados obtidos para a determinação do rendimento quântico (q) indicam que a substituição da molécula de água pelos ligantes sulfóxidos (DBSO, DMSO, DPSO e PTSO) nos complexos de európio aumenta significativamente estes valores. Tais dados (Tabela 4.5) concordam em parte com aqueles obtidos para a determinação da eficiência quântica do estado emissor (η) destes complexos. A análise comparativa entre os valores obtidos para eficiência quântica (η) e para o rendimento quântico (q) dos complexos indica resultados similares para os complexos [Eu(DBM)₃L₂], onde L= DMSO e PTSO; considerando-se os erros envolvidos nestas determinações.

Para os complexo [Eu(DBM)₃L₂], onde L= $\frac{1}{2}$ H₂O, DBSO e DPSO obtiveram-se valores consideravelmente diferentes para o rendimento quântico (q) em relação a eficiência quântica do estado emissor (η). Para estes complexos deve-se considerar a ocorrência de perdas nos processos de transferência de energia, uma vez que o rendimento quântico experimental (q) engloba os processos energéticos da molécula, enquanto que a eficiência quântica de emissão (η) considera somente os processos que envolvem o íon terra rara (Eu³⁺).

O conjunto de valores de q e η obtidos para os complexos [Eu(DBM)₃(L)₂] sintetizados indica que os complexos substituídos pelos ligantes sulfóxidos estudados neste trabalho apresentam elevada luminescência e são candidatos potenciais para o uso em dispositivos eletroluminescentes.

4.2.2. Espectroscopia Fotoluminescente do Complexo de [Eu(DBM)₃(PTSO)₂] em Solução

O interesse nos processos de transferência de energia de complexos de lantanídeos em solução vem crescendo em virtude de sua aplicação em ensaios luminescentes para bioquímica, "lasers" líquidos, fluoroimunoensaios, dispositivos eletroluminescentes e de telecomunicação, bem como na determinação de traços com íons lantanídeos [18]. Os complexos utilizados para a confecção dos dispositivos neste trabalho dependem fortemente do solvente, especialmente da supressão de luminescência provocada pela presença de moléculas de água, as quais criam canais de desativação não radiativa [19,20].

Prepararam-se soluções 1×10^{3} M de $[Eu(DBM)_{3}(PTSO)_{2}]$ em acetona, etanol, isopropanol e n-butanol. Verificou-se a formação de precipitado com a solubilização do complexo em isopropanol e n-butanol, ou seja, observou-se que os solventes provocavam a solvólise do complexo. Assim foram realizados estudos do complexo em etanol e acetona. A Figura 4.4 apresenta os espectros de emissão registrados para o complexo no estado sólido e em solução de etanol e acetona (10^{-3} mol.L⁻¹), respectivamente. Os espectros foram registrados no intervalo de 450 a 750 nm à temperatura ambiente (~298K).



Figura 4.4. Espectro de emissão à temperatura ambiente (~298K) de $[Eu(DBM)_3(PTSO)_2]$: a) estado sólido - λ_x = 396 nm; e em soluções 10⁻³mol.L⁻¹ : b) etanol - λ_x = 394 nm; c) acetona - λ_x =394 nm.

Os espectros de emissão obtidos a 298 K de $[Eu(DBM)_3(PTSO)_2]$ na forma cristalina e em solução 10⁻³mol.L⁻¹ de etanol e acetona apresentam perfis similares. De forma análoga aos espectros do complexo na forma de pó, observa-se que a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ do íon Eu³⁺ apresenta-se nos espectros do complexo em solução na forma de uma única banda. Pode-se notar que o espectro obtido na forma cristalina apresenta melhor resolução espectral, fato que se deve a menor contribuição das transições vibrônicas em relação aos complexos em solução, uma vez que estes apresentam forte interação das partículas do complexo com os solventes utilizados. A Tabela 4.6 apresenta os valores experimentais dos parâmetros de intensidade (Ω_2 e Ω_4), tempos de vida (τ) e diferença total da energia da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ (ΔE_{exp}) para o complexo de [Eu(DBM)₃(PTSO)₂] em soluções 10⁻³ mol.L⁻¹ de etanol ou acetona; além dos dados para o complexo na forma de pó para permitir a comparação dos resultados. Todos os resultados obtidos para o complexo [Eu(DBM)₃(PTSO)₂] em solução foram determinados de forma análoga aos complexos na forma cristalina de Eu³⁺; apenas considera-se a alteração do índice de refração uma vez que o complexo encontra-se em solução. Os valores foram determinados experimentalmente para o complexo [Eu(DBM)₃(PTSO)₂] em solução. Os valores foram determinados experimentalmente para o complexo [Eu(DBM)₃(PTSO)₂] em solução. Materia solução 1x10⁻³ mol.L⁻¹ de etanol η =1,3588 e de acetona η =1,3562.

Os dados da Tabela 4.6 indicam que a solubilização do complexo resulta em uma ligeira redução dos parâmetros de intensidade experimental Ω_2 . Tal fato é resultado do comportamento hipersensível da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ indicando que o íon Eu³⁺ permanece em um ambiente químico altamente polarizável. Os parâmetros de intensidade R_{02} indicam forte influência da mistura. J's. E o desdobramento do campo ligante para o complexo em solução de acetona e etanol apresentam valores maiores em relação ao complexo na forma de pó. Tal resultado indica desdobramento do campo ligante mais forte para o complexo em solução; o que também resulta da interação do complexo com os solventes utilizados.

Tabela 4.6. Parâmetros de intensidade (Ω_{λ}), tempos de vida (τ) e diferença total de energia da transição ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{1} (\Delta E_{exp})$ para o complexo [Eu(DBM)₃(PTSO)₂] na forma de pó e em soluções de acetona ou etanol à temperatura ambiente.

[Eu(DBM)3(PTSO)2]	Ω_2	Ω_4	D D	τ	ΔE_{exp}
	(10^{-20}cm^2)	(10^{-20}cm^2)	1× ₀₂	(ms)	(cm ⁻¹)
Sólido (pó)	60,6	12,5	0,0004	0,259	247
Solução (acetona)	54,2	8,7	0,0110	0,158	275
Solução (etanol)	55,1	9,7	0,0110	0,177	262

As curvas de decaimento luminescente (Figura omitida) para o complexo em solução de acetona e etanol também se ajustam a uma exponencial de primeira ordem. Fato este que sugere que não há outro canal de depopulação para o nível ${}^{5}D_{0}$ e que o processo de transferência de energia é muito operante. O cálculo da contribuição radiativa para a

depopulação do nível emissor ${}^{5}D_{0}$ do íon Eu^{3+} e a correspondência com a eficiência quântica de emissão (η) são fundamentais para avaliar a extensão da influência da dissolução do complexo na luminescência dos compostos.

O tempo de vida (τ) do estado emissor ${}^{5}D_{0}$, a contribuição total radiativa e não radiativa podem ser relacionados por meio da equação 4.5; e com estes dados determina-se o valor da eficiência quântica de emissão (η) do nível emissor ${}^{5}D_{0}$ dos sistemas a partir da equação 4.6; de forma análoga aos complexos de Eu³⁺ na forma de pó. Os valores de A_{total}, A_{rad}, A_{nrad} e η calculados para o complexo de [Eu(DBM)₃(PTSO)₂] na forma de pó e em soluções de acetona ou etanol encontram-se na Tabela 4.7.

Tabela 4.7. Parâmetros de intensidade $(A_{rad}, A_{nrad}, A_{total} \in \eta)$ e tempos de vida (τ) do complexo [Eu(DBM)₃(PTSO)₂] na forma de pó e em soluções de acetona ou etanol.

[Eu(DBM) ₃ (PTSO) ₂]	$A_{rad}(s^{-1})$	$A_{nrad}(s^{-1})$	$A_{total} (s^{-1})$	τ (ms)	η (%)
Sólido (pó)	2793	1069	3861	0,259	72
Solução (acetona)	1340	4978	6318	0,158	21
Solução (etanol)	1376	4258	5634	0,177	24

4.2.3. Espectroscopia Fotoluminescente dos Filmes Obtidos a partir do Complexo de [Eu(DBM)₃(PTSO)₂]

Um estudo fotoluminescente dos filmes preparados através da evaporação do complexo e a partir de soluções foi realizado de forma a determinar qual técnica de preparação de filmes é mais adequada para a preparação dos dispositivos. A partir do complexo de [Eu(DBM)₃(PTSO)₂] preparou-se um filme através da técnica de "Physical Vapour Deposition" (PVD) e a partir de soluções 10⁻³M em etanol e acetona por "spin coating" sobre substrato de vidro para a realização do estudo comparativo.

Capítulo 4: Fotoluminescência

A figura 4.5 apresenta os espectros de emissão registrados para o complexo $[Eu(DBM)_3(PTSO)_2]$ na forma cristalina; e dos filmes preparados a partir de através da técnica de PVD e "spin coating" das soluções 10^{-3} mol.L⁻¹ de etanol e acetona, respectivamente. Os espectros foram obtidos entre o intervalo de 450 - 750 nm à temperatura ambiente (~298K).



Figura 4.5. Espectro de emissão à temperatura ambiente de [Eu(DBM)₃(PTSO)₂]: a) estado sólido - λ_x= 396 nm; b) filme depositado por evaporação (PVD) - λ_x= 388,5 nm; e filmes depositados por "spin coating" de soluções 10⁻³mol.L⁻¹: c) etanol - λ_x= 394 nm; e d) acetona - λ_x= 388,5 nm.

Os espectros de emissão obtidos a 298 K de $[Eu(DBM)_3(PTSO)_2]$ na forma cristalina; e os dos filmes obtidos através da técnica de evaporação e a partir da solução 10^{-3} mol.L⁻¹ de etanol e acetona apresentam perfis similares; os quais exibem uma única banda referente à transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ do íon Eu³⁺ evidenciando que o sistema em questão apresenta um sítio de simetria Pode-se notar que o espectro do complexo obtido na forma cristalina apresenta bandas mais finas em relação aos espectros dos filmes, fato que se deve a absorção de moléculas de água pelos mesmos. Desta forma ocorre a contribuição das transições vibrônicas nos espectros dos filmes; que resulta na presença de bandas largas nos espectros.

Os resultados obtidos sugerem que não ocorre alteração estrutural dos complexos com a utilização de diferentes técnicas de deposição (PVD ou "spin coating"). Assim as técnicas de deposição que utilizam solução tornam-se interessantes na confecção de dispositivos eletroluminescentes devido ao seu baixo custo em relação às técnicas de deposição a vácuo

A Tabela 4.8 apresenta os valores dos parâmetros de intensidade experimentais (Ω_2 , Ω_4 e R₀₂), tempos de vida (τ) e desdobramento máximo da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ (ΔE exp) obtidos à temperatura ambiente para os filmes do complexo de [Eu(DBM)₃(PTSO)₂] confeccionados a partir da técnica de evaporação física a vácuo (PVD) e da técnica de "spin coating" a partir de soluções (10⁻³mol.L⁻¹) de etanol ou acetona. Também se encontram os dados para o complexo na forma de pó para permitir a comparação dos resultados. Todos os dados obtidos para os filmes de [Eu(DBM)₃(PTSO)₂] foram determinados de forma análoga aos complexos na forma cristalina.

Tabela 4.8. Parâmetros de intensidade ($\Omega_{\lambda} \in R_{02}$), tempos de vida (τ) e diferença total de energia da transição ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{1} (\Delta E_{exp})$ para o complexo na forma de pó; dos filmes obtidos por PVD e "spin coating" à temperatura ambiente.

[Eu(DBM) ₃ (PTSO) ₂]	Ω_2 (10 ⁻²⁰ cm ²)	Ω_4 (10 ⁻²⁰ cm ²)	R ₀₂	τ (ms)	ΔE_{exp} (cm ⁻¹)
Sólido (pó)	60,6	12,5	0,0004	0,259	247
Filme (PVD)	58,0	11,7	0,0012	0,256	269
Filme ("spin coating" - acetona)	42,2	7,99	0,0120	0,315	216
Filme ("spin coating" – etanol)	48,8	9,47	0,0100	0,333	228

Os dados da Tabela 4.8 indicam que os filmes do complexo apresentam ligeira redução dos parâmetros de intensidade experimental Ω_2 , indicando que o íon Eu³⁺ continua em um ambiente químico altamente polarizável. Os valores de parâmetro de intensidade R₀₂, obtidos para os filmes preparados por "spin coating" indicam forte influência da mistura de J's.

O desdobramento máximo do campo ligante (ΔE_{exp}) da transição ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{1}$ para os filmes de [Eu(DBM)₃(PTSO)₂] apresentam valores similares em relação ao complexo na forma de pó. Tal resultado indica o desdobramento do campo ligante forte para os filmes obtidos; o que também resulta da influência das moléculas dos solventes absorvidas pelos filmes.

As curvas de decaimento luminescente (Figura omitida) do complexo na forma de filmes também se ajustam a uma exponencial de primeira ordem. Novamente determinaram-se os valores da contribuição radiativa para a depopulação do nível emissor ${}^{5}D_{0}$ do íon Eu $^{3+}$ e a correspondência com a eficiência quântica de emissão (η); os quais foram calculados de forma análoga aos complexos de Eu $^{3+}$ na forma de pó. Os valores de A_{total}, A_{rad}, A_{nrad} e η calculados para o complexo de [Eu(DBM)₃(PTSO)₂] na forma de pó e dos filmes obtidos a partir da técnica de PVD e de "spin coating" encontram-se na Tabela 4.9.

Tabela 4.9. Parâmetros de intensidade (A_{rad} , A_{nrad} , $A_{total} e \eta$) e tempos de vida do complexo[Eu(DBM)₃(PTSO)₂] na forma de pó e em soluções de acetona ou etanol.

[Eu(DBM) ₃ (PTSO) ₂]	$A_{rad}(s^{-1})$	$A_{nrad}(s^{-1})$	$A_{total}(s^{-1})$	τ (ms)	η (%)
Sólido (pó)	2793	1069	3861	0,259	72
Filme (PVD)	2675	1235	3910	0,256	68
Filme ("spin coating" - acetona)	1953	1227	3180	0,315	61
Filme ("spin coating" – etanol)	2250	754,7	3005	0,333	75

A eficiência quântica de emissão (η) expressa as relações entre contribuição radiativa e não radiativa para o estado emissor ${}^{5}D_{0}$ do íon Eu³⁺.Os resultados obtidos indicam uma ligeira redução da contribuição radiativa do nível emissor ${}^{5}D_{0}$ para o filme obtido por evaporação física a vapor em relação complexo na forma de pó; tal fato sugere que a técnica resulta em filmes com as propriedades fotoluminescentes similares ao complexo. Os filmes do complexo de Eu³⁺ confeccionados a partir da técnica de "spin coating" a partir das soluções de etanol ou acetona apresentam valores de eficiência quântica similares ao do complexo na forma de pó. Desta forma, os dados fotoluminescentes obtidos sugerem que as técnicas de deposição de filmes a partir de soluções ("spin coating", "dip coating", "silk screen" e "ink jet") resultam em filmes com propriedades fotoluminescentes similares.

4.3. Espectroscopia Fotoluminescente dos β -Dicetonatos contendo íons Sm³⁺

A elevada luminescência de complexos de dibenzoilmetanatos de terras raras apresenta relação direta com a estrutura dos níveis de energia dos ligantes e do íon metálico. A Figura 4.6 apresenta o diagrama de níveis de energia relacionados aos estados tripletos (T) do íon dibenzoilmetanato (DBM) [21] com os níveis de energia dos íons TR³⁺ (Ce³⁺ ao Lu³⁺).



Figura 4.6. Estrutura dos níveis de energia relacionados aos estados tripletos (T) do íon dibenzoilmetanato (DBM) e os níveis de energia dos íons terras raras.

Os estados tripletos (T) dos ligantes devem possuir energias superiores as do íon metálico, mas os estados tripletos devem estar ressonantes com os estados emissores ${}^{5}D_{0}$ e ${}^{4}G_{5/2}$ dos íons Eu³⁺ e Sm³⁺, respectivamente. Nos casos em que os estados tripletos dos ligantes localizam-se abaixo do nível emissor do íon TR, fato que impossibilita a transferência de energia L-TR; não se verifica a luminescência do íon metálico.

O estudo fotoluminescente dos complexos de Sm^{3+} foi realizado para investigar a influência dos ligantes orgânicos no processo de transferência de energia para TR^{3+} . O estudo da transferência de energia L-Sm³⁺ foi realizado por espectroscopia eletrônica baseada nos parâmetros de intensidade experimental R_{Sm} e tempo de vida do estado emissor (${}^4\text{G}_{5/2}$) do Sm³⁺.

A Figura 4.7 apresenta os espectros de emissão dos compostos de Sm^{3+} ; os quais mostram que as transições eletrônicas desdobram-se no número máximo de $(J^{+1/2})$ componentes (Tabela 4.10), indicando que o íon Sm^{3+} ocupa um sítio de baixa simetria.

A transição ${}^{4}G_{5/2} \rightarrow {}^{6}H_{5/2}$ localizada aproximadamente em 560 nm para os complexos de Sm³⁺ é utilizada como referência, devido ao seu caráter predominante de dipolo magnético ($\Delta J=0$). A transição ${}^{4}G_{5/2} \rightarrow {}^{6}H_{9/2}$ é proibida por mecanismo de dipolo magnético (DM) e permitida por mecanismo de dipolo elétrico forçado (DEF). Desta transição determinaram-se os parâmetros de intensidade experimental (R_{sm}), que representam a razão entre as intensidades das transições ${}^{4}G_{5/2} \rightarrow {}^{6}H_{9/2}$ e ${}^{4}G_{5/2} \rightarrow {}^{6}H_{5/2}$ dos complexos de Sm³⁺.

O parâmetro de intensidade experimental R_{sm} foi calculado para os complexos de Sm^{3+} ; os quais mostram que a substituição da molécula de água do composto $[Sm(DBM)_3.H_2O]$ pelos ligantes sulfóxidos provocam um aumento da intensidade luminescente na seguinte ordem: $H_2O < DMSO < PTSO < DPSO < DBSO$ (Tabela 4.11). Assim o parâmetro de intensidade experimental R_{sm} mostra o comportamento hipersensível da transição ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{9/2}$, o que indica que o íon Sm^{3+} encontra-se num ambiente químico altamente polarizável.


Figura 4.7. Espectro de Emissão: a) $[Sm(DBM)_3.H_2O] - \lambda_x = 406 \text{ nm}; b) [Sm(DBM)_3(DBSO)_2] - \lambda_x = 408 \text{ nm}; c) [Sm(DBM)_3(DMSO)_2] - \lambda_x = 396 \text{ nm}; d) [Sm(DBM)_3(DPSO)_2] - \lambda_x = 389 \text{ nm}; e e) [Sm(DBM)_3(PTSO)_2] - \lambda_x = 418,5 \text{ nm}, à 77K.$

Tabela 4.10. Transições eletrônicas, ⁴G_{5/2} → ⁶H_{5/2-11/2} (cm⁻¹), atribuídos a partir dos espectros de emissão dos compostos [Sm(DBM)₃(L)₂] (L= ½ H₂O, DBSO, DMSO, DPSO e PTSO).

Transições	H ₂ O	DBSO	DMSO	DPSO	PTSO
	17762	17787	17825	17781	17794
${}^{4}G_{5/2} \rightarrow {}^{6}H_{5/2}$	17599	17630	17655	17606	17606
	-	17440	17464	17391	17452
	16728	16728	16728	16722	16722
	16545	16672	1 666 1	1 656 7	16600
${}^{4}G_{5/2} \rightarrow {}^{6}H_{7/2}$	16485	16437	16540	16453	16491
	16431	-	16399	16345	16393
	-	-	15645	-	-
	15466	15513	15586	15499	15513
	15432	15451	15518	-	15418
${}^{4}G_{5/2} \rightarrow {}^{6}H_{9/2}$	15356	-	15461	15408	15328
	15244	-	15408	15328	15263
	-	-	15281	15179	-
	-	-	15211	-	-
	14156	14196	14205	14201	14209
	14116	14136	14164	141122	14112
${}^{4}G_{5/2} \rightarrow {}^{6}H_{11/2}$	14057	14088	14116	14041	14053
	13931	14073	14041	13951	13970
	13877	-	13920	13831	13916
	-	-	13877	-	-

A Tabela 4.11 também apresenta os valores dos parâmetros de intensidade experimental R_{Eu} para os complexos [Eu(DBM)₃(L)₂]. Os quais são dados pela razão entre a área sob as curvas da transição hipersensível ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{2}$ (permitida por mecanismo de dipolo

elétrico) e da transição ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{1}$ (permitida predominantemente por mecanismo de dipolo magnético). Em geral os valores de R_{Eu} apresentam um comportamento similar aos valores (R_{Sm}) obtidos para os complexos de Sm^{3+} .

Os parâmetros de intensidade R_{Eu} , e R_{Sm} são dados pela razão entre as intensidades dadas por:

$$R_{Eu} = \frac{{}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{2}}{{}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{1}} \circ R_{Sm} = \frac{{}^{4}G_{5/2} \rightarrow {}^{6}H_{9/2}}{{}^{4}G_{5/2} \rightarrow {}^{6}H_{5/2}}$$

As curvas de decaimento luminescente (Figura omitida) do nível emissor ${}^{4}G_{5/2}$ dos complexos de Sm³⁺ foram monitorados na transição hipersensível ${}^{4}G_{5/2} \rightarrow {}^{6}H_{9/2}$, à temperatura ambiente. Tais curvas apresentaram comportamento mono-exponencial, de forma análoga aos complexos de Eu³⁺; o que indica a existência de um sítio de simetria ao redor do íon Sm³⁺.

Ao realizar-se uma comparação entre os dados de tempo de vida (Tabela 4.11) de todos os complexos de Sm, observa-se que o complexo de $[Sm(DBM)_3.H_2O]$ apresenta o menor valor, de forma análoga ao complexo hidratado de európio; evidenciando que as moléculas de água tem um papel importante no processo não radiativo dos complexos de Sm³⁺ e Eu³⁺, as quais provocam a supressão da luminescência.

Tabela 4.11. Parâmetros de intensidade experimentais (R_{TR}) para os complexos [TR(DBM)₃L₂], onde TR= Eu³⁺ e Sm³⁺; baricentros da transição ⁴G_{5/2} \rightarrow ⁶H_{9/2} (cm⁻¹); e tempos de vida (τ) do nível emissor ⁴G_{5/2} para os compostos [Sm(DBM)₃(L)₂].

Ligante	R _{Eu}	R _{Sm}	Baricentro	τ (ms)
H ₂ O	21,60	15,23	15429	0,041
DBSO	24,70	21,06	15459	0,061
DMSO	19,10	15,58	15489	0,046
DPSO	25,66	20,85	15460	0,096
PTSO	35,46	17,16	15483	0,077

* Dados obtidos a temperatura ambiente.

Determinaram-se os valores de rendimento quântico experimental para os complexos de Sm³⁺ de forma análoga à determinação para os complexos de Eu³⁺descritos no item 4.1.1.2. A determinação foi baseada nos espectros de luminescência dos complexos [Sm(DBM)₃H₂O], [Sm(DBM)₃(DBSO)₂], [Sm(DBM)₃(DMSO)₂], [Sm(DBM)₃(DPSO)₂], [Sm(DBM)₃(PTSO)₂] e salicilato de sódio. Os valores de rendimento quântico de emissão a temperatura ambiente dos complexos contendo os íons Sm³⁺ encontram-se na Tabela 4.12.

Complexos	R _{Sm}	q _{exp} (%)
[Sm(DBM) ₃ H ₂ O]	15,23	0,551
[Sm(DBM) ₃ (DBSO) ₂]	21,06	0,686
[Sm(DBM) ₃ (DMSO) ₂]	15,58	2,695
[Sm(DBM) ₃ (DPSO) ₂]	20,85	2,366
[Sm(DBM) ₃ (PTSO) ₂]	17,16	6,542

Tabela 4.12. Parâmetros de intensidade experimentais (R) e rendimento quântico (q) para os complexos contendo Sm³⁺ à temperatura ambiente.

Os resultados obtidos para a determinação do rendimento indicam que a substituição da molécula de água pelos ligantes sulfóxidos (DBSO, DMSO, DPSO e PTSO) aumenta significativamente estes valores; embora estes sejam significativamente menores em relação aos complexos contendo íons Eu³⁺, uma vez que os complexos de európio apresentam valores de rendimento quântico experimental (q) entre 16,5 e 70,2% para os complexos com ligantes sulfóxidos.

O conjunto de resultados obtidos através da caracterização dos complexos de $[Sm(DBM)_3L_2]$, onde L= DBSO, DMSO, DPSO e PTSO; indicam que os complexos substituídos pelos ligantes sulfóxidos estudados neste trabalho apresentam elevada luminescência e de forma análoga aos complexos de Eu³⁺ são candidatos potenciais para o uso em dispositivos eletroluminescentes.

4.4. Fosforescência dos Estados Tripletos (T) do íon DBM⁻

A transferência de energia intramolecular em complexos de lantanídeos tem sido amplamente investigada. Este fenômeno foi inicialmente estudado por Weissman [22] através da descrição da intensidade da luminescência de certos compostos orgânicos de Eu, o que foi posteriormente descrito por outros pesquisadores [23]. Assim analisaram-se os dados referentes aos espectros de emissão dos complexos de Gd³⁺ (Figura 4.8), os quais permitem determinar a posição dos estados tripletos (T) excitados de menor energia dos ligantes nos complexos de TR sintetizados neste trabalho.



Figura 4.8. Espectro de emissão do complexo: a) [Gd(DBM)₃.H₂O] - λ_x =317 nm; b) [Gd(DBM)₃(DBSO)₂] - λ_x =308 nm; c) [Gd(DBM)₃(DMSO)₂] - λ_x =306 nm; d) [Gd(DBM)₃(DPSO)₂] - λ_x =320 nm, e e) [Gd(DBM)(PTSO)₂] - λ_x =304 nm, à 77K.

Os complexos de $[Gd(DBM)_3(L)_2]$ apresentam bandas de emissão largas com início em ~486 nm; e são compostas por três componentes, as quais configuram a emissão características dos três estados tripletos (T) localizados em cada ânion dibenzoilmetanato. Foram visualizadas bandas de emissão relativamente fracas em torno do comprimento de onda de 400 nm, as quais podem estar associadas à fluorescência dos estado singleto (S) dos β -dicetonato ligantes. Tal fato indica que a conversão interna e o cruzamento intersistema para o estado tripleto excitado de menor energia na molécula de DBM estão operantes

Os espectros de emissão dos complexos de Eu^{3+} e Sm^{3+} à temperatura ambiente e a 77 K não apresentam os picos correspondentes ao estado tripleto (T) dos íons β -dicetonato (Figura 4.9), indicando que a transferência de energia do estado tripleto da parte orgânica para o íon TR³⁺ é eficiente. Tal constatação indica que os complexos são altamente luminescentes; tornando-se fortes candidatos na aplicação em dispositivos eletroluminescentes, marcadores ópticos, etc.



Figura 4.9. Espectro de emissão dos complexos [Gd(DBM)₃(PTSO)₂], [Eu(DBM)₃(PTSO)₂] e [Sm(DBM)₃(PTSO)₂]; registrados à 77K.

4.5. Referências

- [01] de Sá, G. F.; Malta, O. L.; Donegá, C. D.; Simas, A. M.; Longo, R. L.; Santa-Cruz, P. A.; da Silva, E. F.; Coord. Chem. Rev. 2000, 196, 165-195.
- [02] Kodaira, C. A.; Brito, H. F.; Malta, O. L., Serra, O. L.; J. Lumin. 2003, 101(1-2), 11-21
- [03] Kodaira, C. A.; Brito, H. F.; Felinto, M.C.F. C.; J. Solid State Chem. 2003, 171, 401.
- [04] Bünzli, J-C. G.: Choppin, G. R.; Lanthanide Probes in Life, Chemical and Earth Sciences, Elsevier:New York, 1989.
- [05] Blasse, G.: Grabmaier, B. C.; Luminescent Materials, Springer-Verlag: Berlin, 1994.
- [06] Malta, O. L.; Ribeiro, S. J. L.; Faucher, M., Porcher, P.; J. Phys. Chem. Sol. 1991, 52, 587-593.
- [07] Malta, O. L.; Brito, H. F.; Menezes, J. F. S.; Silva; F. R. G. E.; Alves, S.; Farias, F. S.; de Andrade, A. V. M.; J. Lum.; 1997, 75(3), 255-268.
- [08] Brito, H. F.; Constantino, V. R. L.; Bizeto, M. A.; J. Alloys Comp. 2000, 311(2), 159.
- [09] Kirby, A. F.; Richardson, F. S.; J. Phys. Chem. 1983, 87, 2544.
- [10] Brito, H. F.; "Propriedades Luminescentes dos Elementos do Bloco-f", Tese de Livre-Docência, IQ-USP, São Paulo, 2000
- [11] Porcher, P., Caro, P. E., Simi. Etat. Solide, 1972, 5, 141.
- [12] Silva, C. F. B.; "Eletroluminescência e fotoluminescência de β-dicetonatos de terras raras contendo ligantes sulfóxidos e fosfinóxidos", dissertação, IQ-USP, São Paulo, 2000.
- [13] Bermudez, V. Z.; Carlos, L. D.; Silva, M. M.; Smith, M. J.; J. Phys. Chem Phys. 2000, 112(7), 3293
- [14] Bril, A.; Veenis, A. W. J. Res. Nat. Bureau Stand. 1976, 80A, 401.
- [15] Bril, A.; Veenis, A. W. J. Electrochem. Soc. 1976, 123, 396.
- [16] Bril, A.; Veenis, A. W. Philips J. Res. 1978, 33, 124.
- [17] Bril, A.; Absolute efficiencies of phosphors with ultraviolet and cathode-ray excitation in: Luminescence of Organic and Inorganic Materials, Kallman & Spruch, 1962.
- [18] Lis, S.; Elbanowski, M.; Makowska, B.; Hnatejko, Z.; J. Photochem. Photobiol., A 2002, 150, 233.
- [19] Georges, J.; Anal. Chim. Acta 1995, 317, 343.
- [20] Choppin, G. R.; Peterman, D. R.; Coord. Chem. Rev. 1998, 174, 283.
- [21] Hebbink, G. A.; Klink, S. I.; Alink, P. G. B. O.; Veggel, F. C. J. M.; Inorganica Chimica Acta 2001, 317, 114.

- [22] Weissman, S. I.; J. Chem. Phys. 1942, 10, 214.
- [23] Buoro-Core, G. F.; Li, H.; Marcianiak, B.; Coord. Chem. Rev., 1990, 99, 55.

Capítulo 5

Eletroluminescência

	os
eletroluminescentes.	

5.2. Propriedadesfotoluminescentes dosdispositivos.

5.3. Propriedades eletroluminescentes dos dispositivos.

5.4. Referências



5.1. Estrutura dos Dispositivos

Os dispositivos OLED (Organic Light Emitting Diodes) são confeccionados fazendose uso da tecnologia de filmes finos; uma vez que estes compreendem espessura total da ordem de nanômetros (~900-1000 nm); onde o eletrodo anódico (ITO) apresenta espessura em torno de 300-500 nm; cada camada orgânica componente do dispositivo apresenta espessura em torno de 50 nm; e o eletrodo catódico (alumínio, por exemplo) apresenta espessura em torno de 100 nm.

Um dispositivo mono camada apresenta o transporte de elétrons através do orbital molecular vazio mais baixo (LUMO), o qual corresponde a banda de condução (E_{o}) em semicondutores. E o transporte de lacunas ocorre no orbital molecular ocupado mais alto (HOMO), o qual corresponde a banda de valência em semicondutores (E_{v}) (Figura 5.1). Determina-se a eficiência do transporte de elétrons e lacunas pela mobilidade de cargas na camada orgânica [01].

A camada transportadora de lacunas as transporta dentro do nível HOMO; desta forma materiais transportadores de lacunas devem apresentar elevada mobilidade de lacunas e um baixo potencial de ionização para injeção eficiente de elétrons oriundos do ânodo.



Figura 5.1. Diagrama de nível de energia para dispositivo mono camada [01].

Após a recombinação de cargas a camada transportadora de lacunas auxilia no bloqueio de éxcitons provenientes da camada emissora, fato que implica em redução da eficiência do dispositivo. Desta forma a camada transportadora de lacunas deve apresentar elevado nível de energia de éxciton em relação à camada emissora, de forma a auxiliar o confinamento do éxciton formado. Finalmente, a camada transportadora de lacunas deve ser transparente a radiação emitida para redução de perdas ópticas dentro do dispositivo [01].

Outras camadas podem ser adicionadas para melhorar o transporte de cargas e a injeção destas. Estes dispositivos são geralmente obtidos através da deposição do material orgânico sobre um substrato por evaporação térmica com a formação de uma heterojunção entre os materiais componentes do dispositivo [02]. A estrutura básica dos dispositivos confeccionados (Figura 2.7) compreende: substrato de vidro / ânodo (ITO) / transportador de lacunas / centro emissor / injetor de elétrons / cátodo. Considera-se que todas as camadas devem ser quimicamente estáveis e resistentes à oxidação ou foto oxidação [01].

Os dispositivos OLED são confeccionados sobre substratos transparentes, os quais permitem a passagem da luz emitida pelo dispositivo. Estes substratos podem variar em composição, o que ocorre em função da temperatura de processamento. Tratando-se de dispositivos OLED normalmente utiliza-se o substrato de vidro; pois as temperaturas de processamento encontram-se abaixo da temperatura de fusão do vidro (~550 °C); uma vez que compostos orgânicos e os complexos de TR utilizados neste trabalho sofrem decomposição térmica a temperaturas elevadas. Considera-se que a menor temperatura de processamento acrescenta uma vantagem a estes dispositivos, pois implica na redução de custos de produção.

Na confecção dos dispositivos, inicialmente deposita-se a camada de eletrodo condutor transparente; em geral, utiliza-se o ITO (óxido de índio-estanho); o qual apresenta resistividade entre 10-20 ohms/m² e espessura entre 300-500 nm. Em seguida depositam-se as camadas dos compostos com espessuras entre 50-100 nm e taxa de deposição entre 0,2-0,4 nm/s: i) transportador de lacunas, ii) emissor, e iii) injetor de elétrons. Finalmente deposita-se a camada do eletrodo (cátodo); a qual também atua como refletor óptico [03,04]. Tal camada corresponde a um metal ou liga metálica e apresenta espessura entre 100-500 nm e taxa de deposição em torno de 1,0 nm/s [05-12].

A condução de cargas negativas através do ânodo (ITO) e da camada transportadora de lacunas e das cargas positivas através do cátodo e da camada transportadora de elétrons deve ocorrer de forma que as cargas positivas e negativas encontrem-se ao mesmo tempo na camada emissora. Assim a escolha dos materiais componentes do dispositivo depende desta relação.

Na figura 5.2 podem-se observar as estruturas dos compostos utilizados na confecção dos dispositivos OLED. Existe uma série de compostos que apresentam a propriedade de transportadores de lacunas, sendo alguns mais utilizados como N, N'-difenil-N, N'-bis (3-metilfenil)-1,1'-bifenil-4,4'-diamina (TPD); 1-(3-metilfenil)-1, 2, 3, 4 tetrahidroquinolina-6-carboxialdeído-1,1'-difenilhidrazona (MTCD); e N, N' – bis (1-naftil) – N, N'- difenil – 1, 1' – bifenil – 4, 4'- diamina (NPB).



Figura 5.2. Fórmulas Estruturais dos Compostos Transportadores de Lacunas.

A Figura 5.3 apresenta as fórmulas estruturais do complexo emissor e do composto transportador de elétrons. O composto emissor utilizado depende do comprimento de onda de emissão desejado e das propriedades deste, como sua estabilidade térmica e volatilidade. A camada emissora deve apresentar também propriedade de transporte de carga bipolar; pois o transporte de lacunas e elétrons através da camada orgânica é necessário para permitir a recombinação de cargas nas moléculas emissoras para formação de éxciton singleto e tripleto [01].

O complexo tris(8-quinolinolato)alumínio (III) - Alq₃ tem sido utilizado como transportador de elétrons, de forma a contribuir no aumento da eficiência dos dispositivos; mas o Alq₃ também apresenta emissão visível, desta forma também é utilizado como emissor verde em muitos dispositivos [13]. E como eletrodo e refletor óptico, utilizam-se com freqüência metais ou ligas metálicas; os quais devem apresentar elevada refletividade e facilidade de processamento.



Figura 5.3. Fórmulas Estruturais de tris(8-quinolinolato)alumínio (III) -Alq₃ e Complexo Emissor [Eu(DBM)₃(PTSO)₂].

Realizaram-se as deposições por Physical Vapour Deposition (PVD) dos compostos e do complexo [Eu(DBM)₃(PTSO)₂], sobre um substrato previamente preparado; através da evaporação por alto-vácuo em unidade Leybold - Univex 300 (Figura 2.6), localizada no Departamento de Física Aplicada da Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro (PUC-RJ), sob coordenação do Prof. Dr. Marco Cremona.

O controle de espessura foi realizado por método indireto, através da diferença na freqüência de oscilação de um cristal de quartzo durante o processo de deposição dos filmes. Desta forma, foram construídos três tipos de dispositivos por deposições dos compostos e complexos sobre os substratos de vidro revestidos por ITO; as estruturas destes dispositivos seguem abaixo:

Estrutura (1): ITO/MTCD/[Eu(DBM)₃(PTSO)₂]/Alq₃/Al Estrutura (2): ITO/NPB/[Eu(DBM)₃(PTSO)₂]/Alq₃/Al Estrutura (3): ITO/NPB/[Eu(DBM)₃(PTSO)₂]/Al

Na realização dos depósitos utilizou-se de pressão da ordem de 10⁻⁵ mBar para os compostos orgânicos; enquanto que na deposição do eletrodo de Al, utilizou-se de pressão da ordem de 10⁻⁶ mBar. A Tabela 5.1. apresenta os dados relativos à deposição física a vapor (PVD). As espessuras das camadas foram determinadas a partir de dispositivos similares obtidos da literatura existente [14-16].

Composto	Pressão (mBar)	Taxa (Å/s)	Espessura* (Å)
MTCD	10-5	2,0-2,5	512
NPB	10 ⁻⁵	2,5-3,0	457
Complexo	10 ⁻⁵	1,2-1,4	335
Alq_3	10 ⁻⁵	2,0-2,4	489
Al	10-6	7,0-10	1100

Tabela 5.1. Dados relativos à deposição física a vapor (PVD).

* Espessura relativa por método indireto.

5.2. Propriedades Fotoluminescentes dos Dispositivos

Realizou-se o estudo fotoluminescente do filme depositado por método de deposição física a vapor (PVD) sobre substrato de vidro e do dispositivo bicamada (estrutura 3: ITO / NPB / $[Eu(DBM)_3(PTSO)_2]$ / Al). Tal estudo foi realizado através do uso de radiação com comprimento de onda na região do ultravioleta como fonte de excitação da camada emissora de complexo.

O espectro de emissão obtido à 298K para o filme depositado por PVD encontra-se na Figura 5.4a. Podem-se observar somente as transições ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{J}$ (J=0-4) entre 420 e 720 nm, com bandas de perfil similar ao complexo na forma de pó, as quais são características do íon Eu³⁺. Atribui-se a banda estreita e de elevada intensidade na região de 612 nm à transição ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{2}$ do íon, a qual caracteriza a emissão de coloração vermelha dos filmes.

Tal resultado sugere que o complexo $[Eu(DBM)_3(PTSO)_2]$ forma filmes através do processo de evaporação a vácuo; e que não ocorre a supressão de suas características fotoluminescentes. Esta estabilidade do complexo no processo de aquecimento, evaporação e deposição devem-se ao efeito sinergético propiciado pela saturação da esfera de coordenação [17], ou seja, a forte ligação entre o íon Eu³⁺ com a molécula de β -dicetona e de ligante p-toluilsulfóxido (PTSO).

O espectro de emissão obtido à temperatura ambiente para o dispositivo bicamada encontra-se na Figura 5.4b. Novamente, podem-se observar as transições ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{J}$ (J=0-4) entre 420 e 720 nm, as quais são características do íon Eu³⁺. Este espectro apresenta uma peculiaridade, a qual corresponde a presença de uma banda larga na região entre 400 e 550 nm. Tal banda não é visualizada no espectro de emissão do filme e do complexo na forma de pó, o que indica que tal banda deve ser resultado da emissão do composto transportador de lacunas (NPB) [18].



Figura 5.4. Espectro fotoluminescente de excitação à temperatura ambiente (~298K): a) filme de [Eu(DBM)₃(PTSO)₂] depositado por PVD; e b) dispositivo bicamada (ITO/NPB/[Eu(DBM)₃(PTSO)₂]/Al).

A partir do espectro de emissão (Figura 5.4) e da curva de decaimento luminescente (Figura omitida) do filme do complexo de $[Eu(DBM)_3(PTSO)_2]$ depositado por deposição física a vapor (PVD); bem como do espectro de emissão do dispositivo bicamada (Estrutura 2: ITO/NPB/[Eu(DBM)_3(PTSO)_2]/Al) determinaram-se os parâmetros de intensidade experimentais Ω_2 e Ω_4 para as transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ e ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ do íon Eu³⁺; os quais foram calculados a partir das expressões apresentadas no Capítulo 4 (Equações 4.1 a 4.4). Estes dados encontram-se sumarizados na Tabela 5.2; os quais foram comparados aos dados referentes aos compostos [Eu(DBM)_3H_2O] e [Eu(DBM)_3(PTSO)_2] na forma de pó. Os parâmetros de intensidade e a eficiência quântica de emissão do complexo $[Eu(DBM)_3(PTSO)_2]$ na forma cristalina e em filme apresentam ligeira alteração de valores. Tal constatação indica que o ambiente químico ao redor do íon Eu^{3+} não sofre grandes alterações e que suas propriedades fotoluminescentes estudadas no Capítulo 4 são mantidas nos filmes; ou seja, o processo de evaporação não afeta as propriedades fotoluminescentes do complexo.

Tabela 5.2. Dados fotofísicos dos parâmetros de intensidades experimentais Ω_λ, R₀₂, tempo de vida (τ), coeficiente de emissão espontânea (A) e eficiência quântica (η) para os complexos [Eu(DBM)₃H₂O] e [Eu(DBM)₃(PTSO)₂] na forma cristalina, filme depositado e dispositivo bicamada (estrutura 3).

Dissission	$\Omega_{_2}$	Ω_4	D	τ	$\boldsymbol{A}_{\text{red}}$	\mathbf{A}_{nred}	$\mathbf{A}_{\mathrm{total}}$	η
LAscriminação	(10^{-20}cm^2)	(10^{-20}cm^2)	R ₀₂	(ms)	(s ⁻¹)	(s ⁻¹)	(s ⁻¹)	(%)
[Eu(DBM) ₃ H ₂ O]	36,2	1,6	0,0180	0,233	1597	2696	4293	37
[Eu(DBM)3(PTSO)2]	60,6	12,5	0,0004	0,259	2793	1069	3861	72
Filme depositado por PVD	58,0	11,7	0,0011	0 ,25 6	2675	1235	39 10	68
Dispositivo Bicamada (Estrutura 3)	30,9	4,6	0,0180	0 ,23 0	1338	3013	4351	31

Os parâmetros de intensidade e a eficiência quântica de emissão para o dispositivo bicamada apresentam valores significativamente menores dos que os valores para o complexo no estado sólido; tal fato deve-se a presença da banda de alta intensidade na região de 400 a 550 nm; a qual corresponde a emissão do NPB e que prejudica a análise espectral devido a elevação da linha base.

5.3. Propriedades Eletroluminescentes dos Dispositivos

O estudo eletroluminescente dos dispositivos bicamada (estrutura 3: ITO / NPB / $[Eu(DBM)_3(PTSO)_2]$ / Al) e tricamada (estrutura 1: ITO / MTCD / $[Eu(DBM)_3(PTSO)_2]$ / Alq₃ / Al e estrutura 2: ITO / NPB / $[Eu(DBM)_3(PTSO)_2]$ / Alq₃ / Al) foi realizado com a aplicação de corrente contínua (cc) nestes, fazendo-se uso de fios condutores e uma fonte de diferença de potencial.

A Figura 5.5. apresenta a configuração para aplicação de corrente elétrica, a qual consiste de um circuito com uma fonte de energia, resistência, voltímetro e amperímetro; os quais encontram-se conectados de forma a permitir as medidas para caracterização elétrica dos dispositivos OLED.



Figura 5.5. Circuito para aplicação de corrente contínua.

Nos dispositivos OLED do tipo tricamada a emissão eletroluminescente ocorre devido à injeção de corrente nos contatos elétricos. Os elétrons e as lacunas são transportados através das respectivas camadas até atingirem a camada emissora. Então ocorre a recombinação elétron-lacuna que gera energia. Nesta etapa ocorre a transferência da energia gerada para o complexo de terra rara que emite na região do espectro visível [19-22].

A Figura 5.6 apresenta o espectro eletroluminescente obtido com a aplicação de corrente contínua no dispositivo 1 (MTCD / $[Eu(DBM)_3(PTSO)_2]$ / Alq₃ / Al). Pode-se observar a presença da banda de emissão predominante do Alq₃, que é um composto que também apresenta o fenômeno eletroluminescente com emissão na região de 513 nm, a qual

corresponde a emissão de cor verde; o que indica que o composto MTCD não é um bom transportador de lacunas neste dispositivo, pois a recombinação de cargas não ocorre na camada emissora do complexo $[Eu(DBM)_3(PTSO)_2]$. Desta forma as propriedades eletroluminescentes deste dispositivo não foram medidas devido à baixa intensidade de emissão apresentada pelo centro emissor (complexo de Eu³⁺).



Figura 5.6. Espectro eletroluminescente obtido à temperatura ambiente (~298K) com aplicação de 14V do dispositivo tricamada (estrutura 1: ITO / MTCD / [Eu(DBM)₃(PTSO)₂] / Alq₃ / Al).

A Figura 5.7 (Curvas A e B) reproduz os espectros obtidos para os dispositivos tricamada (estruturas 2) e bicamada (estrutura 3), os quais apresentam as transições ${}^{5}D_{0}\rightarrow{}^{7}F_{J}$ (J=0-3) entre 500-700 nm, características do íon Eu³⁺. Observa-se que a transição ${}^{5}D_{0}\rightarrow{}^{7}F_{4}$ (~710 nm) não foi registrada devido a limite de detecção instrumental. A banda estreita e de elevada intensidade em 612 nm é atribuída à transição ${}^{5}D_{0}\rightarrow{}^{7}F_{2}$ do íon Eu³⁺ e é a responsável pela emissão vermelha dos filmes.

Pode-se observar que a emissão ocorre com maior intensidade no dispositivo bicamada (estrutura 3) ITO / NPB / $[Eu(DBM)_3(PTSO)_2]$ / Al; o que indica que o complexo emissor também apresenta propriedades injetoras de elétrons, considerando-se que a camada transportadora de elétrons (Alq₃) não foi depositada neste dispositivo. Tal propriedade soma mais uma qualidade a estes complexos de terras raras, pois implica na utilização de menor quantidade de reagentes; exclusão de uma etapa de deposição; e a conseqüente redução de tempo para a produção do dispositivo. Todas estas características implicam na redução de custos de produção dos dispositivos OLED.

Um estudo comparativo entre o espectro fotoluminescente do complexo de $[Eu(DBM)_3(PTSO)_2]$ na forma cristalina (Figura 4.2) e do espectro eletroluminescente do dispositivo bicamada e tricamada (Figura 5.7) permite a observação de perfis similares. Também se observa a elevação da linha base na região de 500-600 nm no espectro do mesmo; com máximo em 538 nm, referente à transição ${}^5D_1 \rightarrow {}^7F_1$ sobreposta a emissão do composto transportador de lacunas (NPB). Isto se evidencia através do estudo fotoluminescente do dispositivo, pois o espectro fotoluminescente do dispositivo bicamada apresenta-se alterado em relação ao perfil de emissão do complexo. No espectro fotoluminescente (Figura 5.4.b) pode-se visualizar uma banda de emissão com máximo em 432,4 nm proveniente da emissão do composto transportador de lacunas (NPB). Desta forma, esta emissão com máximo em 538 nm não pode ser atribuída exclusivamente ao composto transportador de lacunas (NPB) ou a transição ${}^5D_1 \rightarrow {}^7F_1$ do íon Eu³⁺.



Figura 5.7. Espectro eletroluminescente obtido à temperatura ambiente (~298K) com aplicação de 14V dos dispositivos bicamada; e tricamada: (ampliado 2x).

A perda de resolução dos espectros do filme e de forma mais acentuada no dispositivo pode ser resultado das diferenças nos mecanismos de excitação e população dos níveis emissores do Eu³⁺, em virtude do emprego de corrente elétrica. Além deste fator, considera-se ainda o efeito supressor de luminescência provocado pela absorção de moléculas de água da atmosfera; e a baixa intensidade de emissão eletroluminescente associada ao aumento de temperatura do dispositivo, este último decorrente do aumento da densidade de corrente.

Através dos espectros eletroluminescentes (Figura 5.7) e da curva de decaimento luminescente (Figura omitida) do dispositivo bicamada (estrutura 3) obtiveram-se os parâmetros de intensidade experimental e de eficiência quântica de emissão do nível ${}^{5}D_{0}$ (η '); os quais encontram-se sumarizados na Tabela 5.3. Deve-se considerar que os valores de eficiência quântica obtidos para os dispositivos não podem ser comparados aos valores obtidos para os complexos na forma cristalina, pois a transição ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{4}$ não é observada nos espectros dos dispositivos.

De qualquer forma pode-se realizar um estudo comparativo entre os dois dispositivos. O valor de eficiência quântica de emissão (η) do dispositivo bicamada apresenta-se consideravelmente inferior ao dispositivo tricamada, o que sugere que os níveis de energia do complexo emissor [Eu(DBM)₃(PTSO)₂] e do cátodo de alumínio não são adequados.

Tabela 5.3. Dados fotofísicos dos parâmetros de intensidade experimentais Ω_{λ} , R₀₂, coeficiente de emissão espontânea (A), tempo de vida (τ) e eficiência quântica (η ') para os dispositivos bicamada (estrutura 3) e tricamada (estrutura 2).

Dispositivo	(10^{-20} cm^2)	O (10 ⁻²⁰ cm ²)	D	τ	$A_{\rm rad}$	A _{mrad}	η'
Dispositivo	$S_{2 \exp} (10 \operatorname{Cm})$	$SZ_{4 exp.}$ (10 Cm)	м ₀₂	(ms)	(s ⁻¹)	(s ⁻¹)	(%)
2	68,236	-	0,0320	0,239	2879	1300	69
3	20,809	-	0,0110	0,230	924,6	3426	21

A Figura 5.8 apresenta os espectros eletroluminescentes do dispositivo tricamada com variação da tensão aplicada (10 a 18V). Pode-se observar que não ocorre alteração do perfil das bandas de emissão com a variação da tensão. Verifica-se apenas a variação proporcional da intensidade de emissão. Tal fato indica que o aumento da corrente controla apenas a

intensidade de emissão; desta forma não ocorre deslocamento do comprimento de onda (nm) emitido pelo dispositivo.



Figura 5.8. Espectro Eletroluminescente para o dispositivo tricamada (ITO/NPB/[Eu(DBM)₃(PTSO)₂]/Alq₃/Al) registrado à temperatura ambiente com variação de tensão aplicada (10 à 18V).

5.3.1. Diagrama de Cromaticidade CIE

A pureza da cor emitida é um outro parâmetro importante além da eficiência do dispositivo. A Comission Internacionale de l'Eclairage (CIE) adota um diagrama de cromaticidade padrão, no qual todas as cores podem ser representadas através da determinação dos valores x e y. Os dispositivos "full color" devem apresentar suas cores de emissão nos vértices do triângulo, os quais correspondem às cores primárias (verde, vermelho e azul), conforme relatado no item 2.8.

A Tabela 5.4 apresenta as coordenadas de cores CIE para o complexo de $[Eu(DBM)_3(PTSO)_2]$ na forma cristalina e para os dispositivos bicamada e tricamada com o composto NPB atuando como transportador de lacunas. E a Figura 5.9, apresenta o diagrama de cromaticidade CIE com as respectivas coordenadas.

Tabela 5.4. Coordenadas de cores para o complexo [Eu(DBM)₃(PTSO)₂] na forma cristalina e os dispositivos bicamada e tricamada.

Discriminação	Estrutura	х	у
[Eu(DBM) ₃ (PTSO) ₂]	Complexo na forma cristalina	0,67056	0,32562
Tricamada (2)	NPB/[Eu(DBM) ₃ (PTSO) ₂]/Alq ₃ /Al	0,39746	0,34717
Bicamada (3)	NPB/[Eu(DBM) ₃ (PTSO) ₂]/Al	0,39845	0,32537

Pode-se constatar que os dispositivos apresentam pontos distantes dos vértices do diagrama, os quais encontram-se localizados próximos ao centro do diagrama. Tal fato indica que a emissão da cor vermelha contém contribuição de outros comprimentos de onda, o que pode ser comprovado através da observação dos espectros de emissão dos respectivos dispositivos da Figura 5.7.



Figura 5.9. Diagrama de cromaticidade CIE com os pontos xy para [Eu(DBM)₃(PTSO)₂] na forma cristalina, o dispositivo bicamada (estrutura 3) e o dispositivo tricamada (estrutura 2).

5.4. Comportamento Elétrico dos Dispositivos

Para analisar o comportamento elétrico e a eficiência dos dispositivos eletroluminescentes necessita-se obter as curvas de tensão (V) versus densidade de corrente (mA/cm²) e de tensão versus potência emitida (nW). A intensidade de emissão foi determinada através de medidas realizadas com auxílio de um optômetro (United Detector Technology 350 linear/log optometer). Tais medidas foram realizadas no Laboratório de Optoeletrônica do Departamento de Física aplicada da Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

A curva de densidade de corrente (mA/cm^2) versus tensão (V) para o dispositivo tricamada (estrutura 2) e bicamada (estrutura 3) podem ser observadas na Figura 5.10. A curva referente ao dispositivo tricamada indica que a densidade de corrente começa a elevar em torno de 10V e chega ao seu valor máximo em 24V-0,96 mA/cm².



Figura 5.10. Gráfico de densidade de corrente (mA/cm²) versus tensão (V): dispositivo tricamada e dispositivo bicamada

A curva referente ao dispositivo bicamada; apresenta o mesmo perfil do dispositivo tricamada (Figura 5.10), mas a densidade de corrente aumenta a partir de 6V atingindo seu valor máximo em torno de 10V-1,44 mA/cm²; ou seja, a densidade de corrente eleva-se com menores valores de tensão do que o dispositivo tricamada.

A figura 5.11 apresenta as curva de fluxo radiante (nW/cm^2) versus tensão (V) para o dispositivo tricamada (estrutura 2) e para o dispositivo bicamada (estrutura 3). A curva referente ao dispositivo tricamada indica que a emissão do mesmo tem seu máximo em 18V-0,86 nW/cm². A aplicação de valores superiores a 18V danificam o dispositivo. A curva B referente ao dispositivo bicamada apresenta o mesmo perfil, mas o máximo de emissão ocorre em 10V-2,6 nW/cm²; onde as aplicação de valor superiores a 10 V de tensão danificam o dispositivo.

Tal fato pode ser explicado pela espessura dos dispositivos; pois o dispositivo bicamada não possui a camada de Alq₃, assim o dispositivo tricamada possui \sim 500 Å somados a sua espessura. Desta forma o dispositivo bicamada tem sua densidade de corrente e a temperatura elevadas mais rapidamente; tendo por conseqüência a degradação deste dispositivo.



Figura 5. 11. Gráfico de fluxo radiante (nW/cm²) versus tensão (V): dispositivo tricamada e dispositivo bicamada

Quanto maior a potência luminosa (nW) emitida e menor a potência elétrica (mW) do dispositivo, maior será a eficiência apresentada pelo OLED. A Figura 5.12a apresenta os gráficos de eficiência luminosa em potência (η) versus tensão (V) aplicada para o dispositivo tricamada (estrutura 2) e bicamada (estrutura 3).



Figura 5.12. Gráfico de eficiência em potência luminosa η (%) versus tensão (V): a) dispositivo tricamada e dispositivo bicamada; e b) dispositivo tricamada (ampliação).

A curva referente ao dispositivo tricamada apresenta um comportamento instável, o que pode ser observado de forma mais detalhada na Figura 5.12b (ampliação). Tal constatação indica que a recombinação elétron buraco não ocorre de forma eficiente, pois se o complexo utilizado apresenta propriedades transportadoras de elétrons, estes devem estar sendo transportados com maior eficiência do que as lacunas. Assim a recombinação elétron-lacuna pode estar ocorrendo tanto na camada emissora quanto na interface da camada emissora com a camada injetora de elétrons.

A curva referente ao dispositivo bicamada (Figura 5.12a); apresenta a eficiência do dispositivo bicamada. Observa-se um comportamento relativamente linear e estável em relação ao dispositivo tricamada. Verifica-se uma eficiência muito superior do dispositivo bicamada, o que confirma que o Alq₃ não contribui de forma a melhorar a eficiência do dispositivo tricamada. Assim uma camada pode ser eliminada do dispositivo o que gera redução de custos no processo de fabricação do dispositivo utilizando o complexo [Eu(DBM)₃(PTSO)₂].

5.5. Referências

- [01] Kido, J.; Okamoto, Y.; Chem. Rev. 2002, 102(6), 2357.
- [02] Tang, C. W.; Vanslyke, S. A.; Appl, Phys. Lett. 1987, 51, 913.
- [03] Kido, J.; Hayase, H.; Hongawsa, K.; Nagai, K.; Okuyama, K.; J. Appl. Phys. Lett. 1994, 65, 2124.
- [04] Naka, S.; Tamekawa, M.; Terashita, T.; Okada, H.; Anada, H.; Onnagawa, H.; Synth. Met.
 1997, 91, 129.
- [05] Kido, J.; Nagai, K.; Ohashi, Y.; Chem. Lett. 1990, 4, 657.
- [06] Kido, J.; Nagai, K.; J. Alloys Compd. 1993, 192, 30.
- [07] Ono, Y.A.; Electroluminescent Displays, World Scientific:Singapore, 1995.Kido, J.; Ikeda, W.;
 Kimura, M.; Nagai, K.; Jpn. J. Appl. Phys. 1996, 35, L394 Edwards, A.; Claude, C.; Sokolik,
 I.; Chu, T. Y.; Okamoto, Y.; Dorsinville, R.; J. Appl. Phys. 1997, 82, 1841.
- [08] Edwards, A.; Claude, C.; Sokolik, I.; Chu, T. Y.; Okamoto, Y.; Dorsinville, R.; J. Appl. Phys. 1997, 82, 1841.
- [09] Edwards, A.; Chu, T. Y.; Claude, C.; Sokolik, I.; Okamoto, Y.; Dorsinville, R.; Synth. Met.
 1997, 84, 433.
- [10] Dirr, S.; Böhler, A.; Wiese, S.; Johannes, H. H.; Kowaksky, W.; Jpn. J. Appl. Phys. 1998, 37, 1457.
- [11] Adachi, C.; Tokito, S.; Tsutsui, T.; Saito, S.; Jpn. J. Appl. Phys. 1998, 27, L713.
- [12] Kido, J.; Ikeda, W.; Kimura, M.; Nagai, K.; Jpn. J. Appl. Phys. 1996, 35, L394 Edwards, A.; Claude, C.; Sokolik, I.; Chu, T. Y.; Okamoto, Y.; Dorsinville, R.; J. Appl. Phys. 1997, 82, 1841.
- [13] Hamada, Y.; Sano, T.; Fujita, M.; Fujii, T.; Nishio, Y.; Shibata, K. ; Jpn. J. Appl. Phys. 1993, 32, L514.
- [14] Cao, H.; Gao, X.; Huanga, C. H. Appl. Surf. Sci. 2000, 161, 443.
- [15] Okada, K.; Wang, Y. F.; Nakaya, T.; Synth Met. 1998, 97, 113.
- [16] Adachi, C.; Baldo, M. A.; Forrest, S. R.; J. Appl. Phys. 2000, 87, 8049.
- [17] Wang, K. Z.; Li, L. J.; Liu, W. M.; Xue, Z. Q.; Huang, C. H.; Lin, J. H.; Mat. Research Bull.
 1996, 31, 993.
- [18] Kijima, Y.; Asai, N.; Tamura, S.; Jpn. J. Appl. Phys. 1 1999, 38, 5274.
- [19] Liang, C.; Li, W.; Hong, X.; Liu, L.; Peng, J.; Liu, L.; Lu, Z.; Xie, M.; Liu, Z.; Yu, J.; Zhao,
 D.; Synth. Met. 1997, 91, 151.

- [20] Yakovlev, Y. O.; Zolin, V. F.; Synth. Met. 1997, 91, 205.
- [21] Wang, K. Z.; Li, L. J.; Liu, W. M.; Xue, Z. Q.; Huang, C. H.; Lin, J. H.; Mat. Research Bull. 1996, 31, 993.
- [22] Adachi, C.; Tsutsui, T.; Saito, S.; Appl. Phys. Lett. 1990, 57, 531.



Conclusão



6. Conclusão

Determinou-a seguinte fórmula molecular dos complexos: $[TR(DBM)_3(L)_2]$, onde TR=Sm, Eu e Gd e L= ½ H₂O, DBSO, DMSO, DPSO e PTSO; através das técnicas de análise elementar. Os dados espectrais de absorção na região do IV evidenciaram que a coordenação dos ligantes orgânicos (DBM e sulfóxidos) ocorre através do átomo de oxigênio.

As curvas TG/DTG indicaram que os complexos com ligantes sulfóxidos encontramse na forma anidra; com exceção dos complexos contendo o ligante DMSO. Os dados da análise térmica também demonstraram que ocorreu aumento da estabilidade térmica dos complexos na seguinte ordem: $H_2O < DMSO < DBSO = DPSO < PTSO$.

As fotomicrografias obtidas demonstraram a presença de cristais em forma de agulha para os complexos hidratados e a redução do grau de cristalinidade para os complexos substituídos com ligantes sulfóxidos. E as fotomicrografias dos filmes obtidos por deposição física a vapor (PVD) a partir do complexo [Eu(DBM)₃(PTSO)₂] sólido e por "spin coating" a partir das soluções sugerem que as duas técnicas de deposição podem ser utilizadas para confecção de dispositivos EL.

Os dados de difração de raios X (método do pó) permitiram o agrupamento dos complexos de samário, gadolínio e európio com ligante dibenzoilmetanato (DBM) em uma mesma série isomórfica.

Os espectros de emissão dos complexos de Eu³⁺ apresentaram os desdobramentos das transições ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{J}$ (J=0-4); os quais seguem a regra de seleção (2J+1) componentes, sugerindo um grupo pontual de baixa simetria. Os valores elevados do parâmetro Ω_{2} dos complexos refletiram o comportamento hipersensível da transição ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{2}$; o que indica que o íon Eu³⁺ encontra-se num ambiente químico altamente polarizável.

As curvas de decaimento luminescente para os sistemas contendo Eu^{3+} ajustaram-se a exponencial de primeira ordem; sugerindo que não existe outro canal de depopulação para o nível ${}^{5}D_{0}$. As medidas de tempo de vida (ms) dos complexos substituídos apresentaram valores superiores em relação aos complexos hidratados; fato que indica que o processo de transferência de energia apresenta-se bastante operante nestes complexos. O tempo de vida curto para os complexos precursores hidratados possui relação com o canal de desativação não

radiativa em função do acoplamento vibrônico das moléculas de água. E a ausência deste canal de desativação não radiativo resultaram nos elevados valores de eficiência quântica de emissão do nível ${}^{5}D_{0}$ (η) e rendimento quântico experimental (q) dos complexos com ligantes sulfóxidos.

Os espectros fotoluminescentes dos complexos de $[Sm(DBM)_3(L)_2]$, onde L= H₂O, DBSO, DMSO, DPSO e PTSO apresentaram os desdobramentos característicos das transições ${}^{4}G_{5/2} \rightarrow {}^{6}H_{J}$ (J= ${}^{5}/{}_{2}$ - ${}^{11}/{}_{2}$); os quais obedecem a regra de seleção (J+ ${}^{1}/{}_{2}$) componentes, sugerindo um grupo pontual de baixa simetria, de forma análoga aos complexos de Eu³⁺.

Os valores obtidos para os parâmetros de intensidade experimental R_{sm} indicaram o aumento da intensidade luminescente na seguinte ordem: $H_2O < DMSO < PTSO < DPSO <$ DBSO; ilustrando o comportamento hipersensível da transição ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{9/2}$; e evidenciaram que o íon samário encontra-se num ambiente químico altamente polarizável. As curvas de decaimento luminescente do nível emissor ${}^4G_{5/2}$ dos complexos de samário demonstraram a existência de apenas um sítio de simetria ao redor do íon.

Os espectros de fosforescência dos complexos de Gd apresentaram as bandas referentes aos estados tripletos (T) do ligante DBM. Tais bandas não se encontraram presentes nos espectros de emissão dos complexos de európio e samário; evidenciando a transferência eficiente de energia do estado T de menor energia do DBM para os níveis emissores ${}^{5}D_{0,1}$ do íon Eu³⁺ e ${}^{4}G_{5/2}$ do íon Sm³⁺.

Os espectros de emissão de $[Eu(DBM)_3(PTSO)_2]$ em solução de etanol ou acetona apresentaram perfil similar ao complexo na forma de pó; mas observaram-se a perda de resolução espectral e a redução dos valores de eficiência quântica de emissão (η), fatos que se devem as contribuições vibrônicas das moléculas dos solventes.

Os dados espectrais de emissão dos filmes de $[Eu(DBM)_3(PTSO)_2]$ indicaram perfil similar ao complexo na forma de pó; e constatou-se a perda de resolução espectral, a qual decorre da presença de moléculas de água absorvidas pelos filmes. Os valores de eficiência quântica de emissão (η) apresentaram-se similares ao do complexo na forma de pó.

Os espectros de emissão fotoluminescente dos dispositivos indicaram a presença das transições características do íon Eu³⁺, assim conclui-se que o complexo preserva suas

características fotoluminescentes quando inserido entre os filmes componentes dos dispositivos (NPB, Alq3 e Al).

Dentre os dispositivos tricamada (2) e bicamada (3), este último apresentou maior eficiência EL. Tal fato confirma que o Alq₃ não contribui de forma a melhorar a eficiência do dispositivo. Assim esta camada pode ser eliminada do dispositivo gerando redução de custos na confecção de dispositivos utilizando o complexo [Eu(DBM)₃(PTSO)₂].

Os dispositivos apresentaram intensidade de emissão dependente da tensão aplicada. As coordenadas de cromaticidade (CIE) indicaram que a cor emitida encontra-se fora dos padrões para a utilização em dispositivos "full color", devido à contribuição da emissão do transportador de lacunas (NPB). De qualquer forma, tal problema pode ser resolvido através da otimização dos dispositivos em trabalhos futuros; uma vez que a modificação da estrutura dos dispositivos, ou mesmo a substituição dos compostos componentes pode vir a elevar a eficiência dos mesmos.

Os resultados obtidos neste trabalho evidenciaram a potencialidade da aplicação destes complexos na confecção de dispositivos eletroluminescentes, pois estes apresentam transferência eficiente de energia entre os ligantes e os íons TR. A funcionalização ou mesmo a troca de ligantes também pode contribuir para a síntese de novos complexos com propriedades ainda mais adequadas para a aplicação nos dispositivos OLED. Os resultados indicaram que as técnicas a partir de solução ("spin coating", "dip coating", "silk screening" e "ink jetting"); as quais apresentam menor custo em relação às técnicas que utilizam vácuo (PVD, CVD, "sputtering"); podem ser potencialmente aplicadas na confecção de dispositivos eletroluminescentes.





Fórmula	Peso Molecular		
Eu ₂ O ₃	351,92		
[EuCl ₃ .6H ₂ O]	366,41		
[Eu(DBM) ₃ H ₂ O]	839,74		
$[Eu(DBM)_3(H_2O)_2]$	857,75		
[Eu(DBM) ₃ (DBSO) ₂]	1282,38		
[Eu(DBM) ₃ (DMSO) ₂]	977,99		
[Eu(DBM)3(DPSO)2]	1226,27		
[Eu(DBM) ₃ (PTSO) ₂]	1282,38		
Gd_2O_3	362,50		
[GdCl ₃ .6H ₂ O]	371,70		
[Gd(DBM) ₃ H ₂ O]	845,03		
[Gd(DBM) ₃ (H ₂ O) ₂]	863,04		
[Gd(DBM) ₃ (DBSO) ₂]	1287,67		
[Gd(DBM) ₃ (DMSO) ₂]	983,28		
[Gd(DBM) ₃ (DPSO) ₂]	1231,56		
[Gd(DBM)3(PTSO)2]	1287,67		
Sm_2O_3	348,70		
[SmCl ₃ .6H ₂ O]	364,80		
[Sm(DBM) ₃ H ₂ O]	838,13		
$[Sm(DBM)_3(H_2O)_2]$	856,14		
[Sm(DBM) ₃ (DBSO) ₂]	1280,77		
[Sm(DBM) ₃ (DMSO) ₂]	976,38		
[Sm(DBM) ₃ (DPSO) ₂]	1224,66		
[Sm(DBM) ₃ (PTSO) ₂]	1280,77		

Tabela 1. Fórmulas e pesos moleculares dos compostos utilizados nas sínteses e respectivos produtos.

Apêndice









Apêndice












































Curriculum Vitae



Emy Niyama

	Data de Nascimento: 20/06/1975
DADOS PESSOAIS	Natural: São Paulo-SP
	Nacionalidade: Brasileira
FORMAÇÃO	
03/1994-12/1998	Bacharel em Química
	Instituto de Química de Araraquara
	Universidade Estadual Paulista (UNESP)
03/2001-04/2003	Mestrado em Ciências
	Instituto de Química
	Universidade de São Paulo (IQ-USP)
ESTÁGIOS	
08/2000-03/2002 03/1999-06/1999 01/1997-12-1998	• Centro de Lasers e Aplicações do Instituto de
	Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN-SP)
	Atividade: Bolsista do programa de Desenvolvimento
	Tecnológico Industrial da CNPq na preparação de
	superfícies de amostras cristalinas destinadas a cavidades
	laser e de amostras odontológicas para estudos do grupo
	de aplicação de lasers em ciências da vida.
	• Setor de Embalagens e Correlatos do Instituto Adolfo
	Lutz (IAL-SP)
	Atividade: Realização de ensaios químicos em
	embalagens e pigmentos destinados a alimentos e
	medicamentos.
	• Departamento de Química Geral e Inorgânica (IQ-
	UNESP)
	Atividade: Estágio de Iniciação Científica: "Estudos de
	filmes delgados luminescentes obtidos a partir de
	hidroxicarbonato de ítrio ativados por térbio".

ATUAÇÃO ACADÊMICA

- Presidente do Diretório Acadêmico "Prof. Waldemar Saffioti" – IQ - UNESP – 1996.
- 2ª Secretária do Diretório Acadêmico "Prof.
 Waldemar Saffioti" IQ UNESP 1995.
- Comissão Organizadora da XXVI Semana da Química do IQ - UNESP – 1996.
- Comissão Organizadora da XXV Semana da Química do IQ - UNESP – 1995.
- Representante Discente na Câmara Administrativa do Campus de Araraquara – UNESP – 1996.
- Comitê de Reestruturação do Diretório Central dos Estudantes – UNESP – 1996.
- Grupo de Apoio ao Estudante GAE do IQ -UNESP – 1996 e 1997.
- Diretoria Executiva do Jornal "Anfótero" e Boletim Informativo do Corpo Discente do IQ – UNESP – 1996 a 1998.

COMUNICAÇÃO EM CONGRESSOS

Emy Niyama, Hermi Felinto de Brito, Marco Cremona, Ércules E. S. Teotonio, Reynaldo Reyes "Dispositivos eletroluminescentes com [Eu(DBM)₃(PTSO)₂] como camada emissora e transportadora de elétrons" VI Seminário Iberoamericano de Mostradores de Informação – VI InfoDisplay e V Escola Iberoamericana de Mostradores de Informação – V DisplayEscola – Rede Ibero-Americana de Mostradores de Informação X:F.

ł

- Emy Niyama, Hermi Felinto de Brito, Ércules E. S. Teotonio, Oscar L. Malta "Estudo fotoluminescente de complexos de dibenzoilmetanato (DBM) de Sm³⁺, Eu³⁺ e Gd³⁺com ligantes sulfóxidos" 26^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Poços de Caldas – MG, 26-29/05/2003.
- Emy Niyama, Elizabeth Berwerth Stucchi, Ligia Delgado da Vila "Estudos de filmes delgados a partir de hidroxicarbonatos de ítrio dopados com térbio (III)", apresentação de painel na 22ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Poços de Caldas – MG, 25-28/05/1999.
- Emy Niyama, Elizabeth Berwerth Stucchi, Ligia Delgado da Vila "Estudos de filmes delgados a partir de hidroxicarbonatos de ítrio dopados com térbio (III)", apresentação oral do trabalho no Congresso de Iniciação Científica da UNESP, Rio Claro – SP, 08-09/10/1998.
- Emy Niyama, Anselmo Colombo de Alencar, Ligia Delgado da Vila, Elizabeth B. Stucchi, Marian Rosaly Davolos "Filmes delgados luminescentes obtidos a partir de hidroxicarbonatos de ítrio ativados por európio ou térbio" aceito por Química Nova em 22/10/2003.
- Luciano Bachmann, Emy Niyama, Denise Maria Zezell "Morphological alterations of hard dental tissues after different sample preparation procedures" Submetido ao Archives Oral Biology.
- Emy Niyama, Hermi Felinto de Brito, Marco Cremona, Ércules E. S. Teotonio, Reynaldo Reyes "Luminescent Intensification of Eu³⁺ dibenzoymethane complex using sulfoxide ligand as sensitizer", em fase de redação.

PUBLICAÇÕES

- Emy Niyama, Hermi Felinto de Brito, Marco Cremona, Ércules E. S. Teotonio, Reynaldo Reyes "Photoluminescent study of Sm³⁺ dibenzoymethane complex using sulfoxide ligands", em fase de redação.
- Emy Niyama, Hermi Felinto de Brito, Marco Cremona, Ércules E. S. Teotonio, Reynaldo Reyes "OLED devices with [Eu(DBM)₃(PTSO)₂] as emitter and electron trasnport layer", em fase de redação