BIBLIOTECA
INSTITUTO DE QUÍMICA
Universidade de São Paulo

19.791

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
- INSTITUTO DE QUÍMICA -

**Eletroluminescência e fotoluminescência de β -dicetonatos
de terras raras contendo ligantes sulfóxidos e fosfinóxidos.**

CARLOS FERNANDO BARBOZA DA SILVA

Dissertação de Mestrado

Orientador:

Prof. Dr. Hermi Felinto de Brito.

São Paulo

11/10/2001

Ficha Catalográfica

Elaborada pela Divisão de Biblioteca e
Documentação do Conjunto das Químicas da USP.

S586e Silva, Carlos Fernando Barboza da
Eletroluminescência e fotoluminescência de β -dicetonatos de
terras raras contendo ligantes sulfóxidos e fosfinóxidos / Carlos
Fernando Barboza da Silva. -- São Paulo, 2001.
108p.

Dissertação (mestrado) - Instituto de Química da Universidade
de São Paulo. Departamento de Química Fundamental.

Orientador: Brito, Hermi Felinto de

1. Terras raras : Complexos : Química inorgânica 2.
Fotoluminescência : Físico-química I. T. II. Brito, Hermi
Felinto de, orientador.

546.4 CDD

“Eletroluminescência e Fotoluminescência de β-dicetonatos de Terras Raras Contendo Ligantes Sulfóxidos e Fosfinóxidos”

CARLOS FERNANDO BARBOZA DA SILVA

*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 Ciências – Área:
Química Inorgânica.*

Aprovado por:

Prof. Dr. HERMI FELINTO DE BRITO
IQ - USP
(Orientador e Presidente)

Profa. Dra. VERA REGINA LEOPOLDO CONSTANTINO
IQ - USP

Profa. Dra. MARIAN ROSALY DAVOLOS
IQ – UNESP – Araraquara

SÃO PAULO
11 DE OUTUBRO 2001.

"A atração pelo conhecimento seria mínima,
se não houvesse tanto pudor a vencer no caminho até ele."

F. Nietzsche

À minha mãe
meu irmão e minhas primas
pela paciência e amor.

Agradecimentos

Ao Prof. Dr. Hermi Felinto de Brito pela orientação, estímulo e amizade.

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

Ao Prof. Dr. Antonio Domingues do Laboratório de Materiais Magnéticos do IF-USP pelo apoio e facilidades concedidas para realização deste trabalho.

Aos Professores e Pesquisadores Prof. Dr. Oscar L. Malta, Prof. Dr. Lúcio Agnes, Profª. Dra. Suzana Torresi, Prof. Ivano Gutz, Prof.a. Dra. Vera Constantino, Prof. Dr. Koiti Araki, Prof.a. Dra. Wanda de Oliveira, Prof. Dr. Luis Henrique Dall'antonia pelas sugestões e interesse pelo presente trabalho.

Ao Dr. Jorge Fernandes Menezes, Ms.Sci. Ercules Epaminondas Teotonio e Dra. Duclerc Fernandes Parra pela amizade e ajuda na realização deste trabalho.

Aos Professores Larry C. Thompson do Departamento de Química, Universidade de Minnesota, Duluth, MN - USA e William W. Brennessel do Departamento de Química, Universidade de Minnesota, Twin Cities, MN -USA pela coleta e resolução da estrutura dos compostos utilizados neste trabalho.

Um agradecimento especial aos amigos Cristina Cunha Carvalho, Pedro Miranda Júnior e Walcleé de Carvalho Melo por estarem, de alguma forma, sempre presente nos momentos bons e ruins.

Aos amigos e companheiros: do laboratório dos elementos do bloco f: Claudia Akemi, Alessandra, Celly, Tais, Luciana, Janaina, Celso, Adriana, Luciano, Josué e Agda pela amizade.

Aos Professores Geraldo Vicentini, Lea Barbieri Zinner e Eliana Maria Aricó pela iniciação ao estudo das terras raras.

Aos amigos: Perpétua, Antonio, Omara, Kiyoe, Tereza, Marcelo e Dona Fátima do laboratório de terras raras pela amizade e momentos de descontração.

À Universidade de São Paulo e ao Instituto de Química por toda a minha formação acadêmica.

A todos os docentes, discentes e funcionários que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho.

À FAPESP pelo incentivo financeiro.

ÍNDICE GERAL

	página
ÍNDICE DE FIGURAS	iii
ÍNDICE DE TABELAS	iv
RESUMO	viii
ABSTRACT	x
 CAPÍTULO 1: Introdução e Objetivos	
1.1. Introdução	2
1.2. Objetivos	3
1.3. Referências	4
 CAPÍTULO 2: Considerações Gerais	
2.1. Terras Raras	7
2.2. Complexos contendo β -dicetonatos	9
2.3. Ligantes	10
2.4. Eletroluminescência	12
2.5. Referências	15
 CAPÍTULO 3: Preparação e caracterização	
3.1. Preparação dos complexos	19
3.2. Caracterização dos complexos	23
3.2.1. Análise elementar	25
3.2.2. Espectroscopia de absorção na região do infravermelho	25
3.2.3. Análise térmica	29
3.2.4. Difratomia de monocristal por raios-X	31
3.2.5. Difratomia de raios-X pelo método do pó	37
3.3. Referências	40

CAPÍTULO 4: Fotoluminescência

4.1. Espectroscopia fotoluminescente para os β -dicetonatos de Eu^{3+}	42
4.2. Espectroscopia fotoluminescente para os β -dicetonatos de Sm^{3+}	55
4.3. Espectroscopia fotoluminescente dos estados tripletos do TTA^-	60
4.4. Referências	63

CAPÍTULO 5: Eletroluminescência

5.1. Estrutura dos dispositivos eletroluminescentes	66
5.2. Propriedades fotoluminescentes dos dispositivos	72
5.3. Propriedades eletroluminescentes dos dispositivos	74
5.4. Referências	89

CAPÍTULO 6: Conclusão

6.1. Conclusão	92
----------------	----

APÊNDICE

96

CURRICUM VITAE

105

ÍNDICE DE FIGURAS

	página
Figura 2.1. Representação esquemática (qualitativa) do mecanismo de transferência de energia entre um ligante orgânico e o íon Eu^{3+} .	8
Figura 2.2. Estrutura molecular do íon tenoiltrifluoroacetato (TTA).	10
Figura 2.3. Estrutura molecular dos ligantes trifenilfosfinóxido (TPPO), dibenzilsulfóxido (DBSO) e difenilsulfóxido (DPSO).	11
Figura 3.1. Preparação de monocristal do sistema $[\text{TR}(\text{TTA})_3(\text{L})_2]$.	21
Figura 3.2. Espectro no infravermelho para compostos: $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{L})_2]$ onde L = a) H_2O , b) TPPO, c) DBSO e d) DPSO, região de 4000 a 3100 cm^{-1} .	24
Figura 3.3. Espectro no infravermelho para os compostos: TTA, TPPO $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$, e $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2]$, região de 2000 a 400 cm^{-1} .	25
Figura 3.4. Curvas TG/DTG do complexo $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$.	27
Figura 3.5. Curvas TG/DTG do complexo $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{DBSO})_2]$.	28
Figura 3.6. Curvas TG/DTG do complexo $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{DPSO})_2]$.	28
Figura 3.7. Curvas TG/DTG do complexo $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2]$.	29
Figura 3.8. Curvas TG dos complexos $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2]$ (vermelho), $[\text{Sm}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2]$ (azul) e $[\text{Gd}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2]$ (preto).	30
Figura 3.9. Estrutura molecular do complexo $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2]$.	32
Figura 3.10. Representação do antiprisma quadrado com os átomos de oxigênio pertencente ao ligante TPPO (O7 e O8) em faces opostas.	33
Figura 3.11. Estrutura molecular representando a esfera de coordenação do complexo $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2]$.	33
Figura 3.12. Representação esquemática (a) e estrutura cristalográfica (b) do complexo $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$.	34
Figura 3.13. Célula unitária do complexo $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2]$.	36
Figura 3.14. Difratoograma de raios-X pelo método do pó para o composto $[\text{Sm}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2]$.	38
Figura 3.15. Difratoograma de raios-X pelo método do pó para o composto $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2]$.	38
Figura 3.16. Difratoograma de raios-X pelo método do pó para o composto $[\text{Gd}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2]$.	39

Figura 4.1.	Espectros de emissão do complexo $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2]$ $\lambda_{\text{ex}}=394$ nm e do complexo $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ $\lambda_{\text{ex}}=394$ nm, registrados a 77 K.	44
Figura 4.2.	Espectros de emissão do complexo $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{DPSO})_2]$ (vermelho) $\lambda_{\text{ex}}=394$ nm e do complexo $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{DBSO})_2]$ (preto) $\lambda_{\text{ex}}=394$ nm registrados a 77 K.	45
Figura 4.3.	Espectro de excitação dos compostos a) $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ e b) $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2]$ a 298 K, $\lambda_{\text{em}}=612$ nm.	47
Figura 4.4.	Curva de decaimento luminescente à temperatura ambiente do nível emissor $^5\text{D}_0$ do complexo $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2]$.	50
Figura 4.5	Diagrama de níveis de energia relacionados aos estados tripletos (T) do contra íon tenoiltrifluoroacetato e alguns níveis de energia dos íons terras raras trivalentes (Sm^{3+} , Eu^{3+} e Tb^{3+}).	56
Figura 4.6	Espectro de emissão do complexo $[\text{Sm}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2]$, $\lambda_{\text{ex}}=396$ nm, registrado a 77 K.	57
Figura 4.7	Espectro de emissão do $[\text{Gd}(\text{TTA})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ a 77 K, $\lambda_{\text{ex}}=337$ nm.	60
Figura 4.8	Espectro de emissão do complexo $[\text{Gd}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2]$ a 77 K, $\lambda_{\text{ex}}=370$ nm.	61
Figura 4.9.	Espectro de emissão do complexo $[\text{Gd}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2]$ (em preto), $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2]$ (em vermelho) e $[\text{Sm}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2]$ (em azul) a 77 K.	62
Figura 5.1.	Estrutura dos dispositivos eletroluminescentes orgânicos.	66
Figura 5.2.	Unidade evaporadora Auto 306 Edwards BOC com câmara de vidro.	68
Figura 5.3.	Desenho esquemático de uma unidade evaporadora	68
Figura 5.4.	Sistema de bombardeamento de elétrons com focalização eletrostática.	70
Figura 5.5.	Espectro de emissão do dispositivo formado pelas camadas de TPD, $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2]$ e Alq_3 sobre substrato de vidro ($\lambda_{\text{exc.}} = 394$ nm).	73
Figura 5.6.	Circuito para aplicação de corrente contínua.	75
Figura 5.7.	Mecanismo de recombinação buraco elétron em um dispositivo EL orgânico.	76
Figura 5.8.	Curvas: a) voltagem versus densidade de corrente e b) voltagem versus luminância para o dispositivo (3).	77

Figura 5.9.	Curvas (a) voltagem versus densidade de corrente e (b) voltagem versus luminância para o dispositivo (2).	78
Figura 5.10.	Curva da voltagem versus a eficiência do dispositivo (3).	80
Figura 5.11.	Curva da voltagem versus a eficiência do dispositivo (2).	80
Figura 5.12.	Espectro eletroluminescente para o sistema MTCD/[Eu(TTA) ₃ TPPO ₂] /Alq ₃ / Al registrados a temperatura ambiente aplicando 17,5 V.	82
Figura 5.13.	Espectros a) eletroluminescente para o sistema MTCD/[Eu(TTA) ₃ (TPPO) ₂] /Al registrados à temperatura ambiente aplicando 17,5 V e b) fotoluminescente para o composto [Eu(TTA) ₃ TPPO ₂] na forma cristalina.	83
Figura 5.14.	Espectro eletroluminescente para o sistema MTCD/[Eu(TTA) ₃ TPPO ₂] /Alq ₃ / Al registrados à temperatura ambiente aplicando voltagem com diferentes valores.	84
Figura 5.15.	Espectros eletroluminescentes com estruturas a) ITO/TPD/[Eu(DBM) ₃ (TPPO)] /BCP/Alq ₃ / Mg:Ag e b) ITO/TPD/[Eu(DBM) ₃ (TPPO)]/Alq ₃ / Mg:Ag.	85
Figura 5.16.	Curvas das cores padrões CIE para $\bar{x}(\lambda)$, $\bar{y}(\lambda)$ e $\bar{z}(\lambda)$.	85
Figura 5.17.	Diagrama de cromaticidade CIE ilustrando as cores da região espectral do visível.	87
Figura 5.18.	Diagrama de cromaticidade CIE ilustrando os pontos xy para: A) o dispositivo (2), B) dispositivo(3) e C) complexo [Eu(TTA) ₃ (TPPO) ₂] na forma cristalina.	88

ÍNDICE DE TABELAS

	página
Tabela 3.1 Procedência das substâncias utilizadas na preparação dos complexos.	20
Tabela 3.2. Porcentagens calculadas e experimentais para os compostos $[\text{TR}(\text{TTA})_3(\text{L})_2]$.	22
Tabela 3.3. Frequências (cm^{-1}) dos ligantes livres, sais de trisenoiltrifluoroacetatos de terras raras e complexos na região do infravermelho .	26
Tabela 3.4. Dados termoanalíticos ($^{\circ}\text{C}$) para os compostos $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{L})_2]$.	29
Tabela 3.5. Dados do cristal e do refinamento da estrutura.	32
Tabela 3.6. Comprimentos de ligação ($\text{\AA}$) entre os átomos da esfera de coordenação do complexo $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2]$.	35
Tabela 3.7. Ângulos de ligação ($^{\circ}$) entre os átomos da esfera de coordenação do complexo $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2]$.	35
Tabela 3.8. Distâncias interplanares e respectivas intensidades relativas nos difratogramas de raios-X dos $[\text{TR}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2]$ (TR = Eu, Sm e Gd).	39
Tabela 4.1. Número de onda dos desdobramentos $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_{0-4}$ (cm^{-1}) observados nos espectros de emissão dos compostos $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{L})_2]$, onde L = H_2O , TPPO, DPSO e DBSO.	46
Tabela 4.2. Parâmetros de intensidade, tempos de vida e diferença total de energia da transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ (ΔE_{exp}).	49
Tabela 4.3. Parâmetros de intensidade (A_{rad} , A_{nrad} , A_{tot} e η) e tempos de vida dos compostos $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{L})_2]$.	52
Tabela 4.4. Rendimento quântico e eficiência quântica de emissão à temperatura ambiente.	54
Tabela 4.5. Energias dos desdobramentos $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{5/2-11/2}$ (cm^{-1}) observados nos espectros de emissão dos compostos $[\text{Sm}(\text{TTA})_3 \cdot 2\text{L}]$, onde L = H_2O , TPPO, DBSO e PTSO.	58
Tabela 4.6. Parâmetros de intensidade experimentais (R) para os complexos contendo Eu^{3+} e Sm^{3+} , tempos de vida (τ) do nível emissor $^4\text{G}_{5/2}$ (ms) para os compostos $[\text{Sm}(\text{TTA})_3 \cdot 2\text{L}]$ (onde L = H_2O , TPPO, DBSO e PTSO), à temperatura ambiente.	59

Tabela 5.1.	Dados relativos à pressão, espessuras e taxa de deposição por evaporação a vácuo.	72
Tabela 5.2.	Parâmetros de intensidade experimentais Ω_λ , R_{02} , coeficiente de emissão espontânea (A), tempo de vida e eficiência quântica dos complexos $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2]$ e $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ e filme contendo o complexo $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2]$.	74
Tabela 5.3.	Valores de eficiências apresentadas por dispositivos utilizando diferentes compostos como camadas emissoras.	77
Tabela 5.4.	Coordenadas de cores para diferentes materiais luminescentes.	88
Tabela A.1.	Coordenadas atômicas ($\times 10^4$) e parâmetros de deslocamentos isotrópicos equivalentes ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) para o complexo $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2]$. $U(\text{eq})$ é definido como um terço do traço de ortogonalidade do tensor U_{ij} .	96
Tabela A.2.	Parâmetros de deslocamento anisotrópico ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) para o complexo $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2]$. O fator exponente de deslocamento anisotrópico apresenta-se na forma: $-2\pi^2[(h a^*)^2 U_{11} + \dots + 2h k a^* b^* U_{12}]$	99
Tabela A.3.	Coordenadas dos átomos de hidrogênio ($\times 10^4$) e parâmetros de deslocamento isotrópico ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) para o complexo $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2]$.	102

Resumo

Neste trabalho são relatadas as propriedades fotoluminescentes e eletroluminescentes dos compostos de β -dicetonato de terras raras trivalentes (onde $TR^{3+} = \text{Eu, Sm e Gd}$) contendo ligantes fosfinóxidos e sulfóxidos.

A preparação dos complexos foi feita pela reação do precursor β -dicetonato hidratado $[\text{TR}(\text{TTA})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ (TTA = tenoiltrifluoroacetato) com os ligantes fosfinóxidos [trifenilfosfinóxido (TPPO)] e sulfóxidos [dibenzilsulfóxido (DBSO) e difenilsulfóxido (DPSO)] em solução etanólica. Os complexos foram caracterizados por análise elementar, análise termogravimétrica, DRX pelo método do pó e monocristal e espectroscopia IV. Os dados de microanálise e titulação complexométrica evidenciaram que os complexos apresentam a fórmula geral $[\text{TR}(\text{TTA})_3(\text{L})_2]$. As curvas TG/DTG apresentaram etapas de decomposição térmica bem definidas para os compostos anidros e indicaram que os complexos sintetizados mostram maior estabilidade térmica que o complexo hidratado. Os espectros de absorção na região do infravermelho indicaram que a coordenação do ânion TTA^- e ligantes fosfinóxidos e sulfóxidos ao íon TR^{3+} ocorre através dos átomos de oxigênio.

Através da técnica de difratometria de raios-X por monocristal elucidou-se a estrutura molecular do complexo bis(trifenilfosfinóxido)-tris(tenoilfluoracetato)europio(III) $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2]$. O complexo em questão apresenta sistema triclinico, com grupo espacial $P\bar{1}$. Oito átomos de oxigênio estão coordenados ao íon central e a esfera de coordenação apresenta-se como um antiprisma quadrado com moléculas de TPPO ocupando faces opostas.

Os espectros de emissão mostram que os desdobramentos das transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ ($J = 0$ a 4) para os complexos de Eu^{3+} e $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_J$ ($J = 5/2-11/2$) para o Sm^{3+} obedecem à regra de seleção do número máximo de componentes, sugerindo um grupo pontual de baixa simetria.

O alto valor dos parâmetros de intensidade Ω_2 dos complexos de Eu^{3+} reflete o comportamento hipersensível da transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$, indicando que o íon Eu^{3+} encontra-se em um ambiente químico altamente polarizável. As curvas de decaimento, para os sistemas com os íons Eu^{3+} e Sm^{3+} , ajustam-se a uma exponencial de primeira ordem, sugerindo que não há outro processo de depopulação para o nível $^5\text{D}_0$ e o valor do tempo de vida indica que o processo de transferência de energia é bastante operante. Os compostos preparados com os ligantes sulfóxidos e fosfinóxidos apresentam maior tempo de vida em relação ao complexo $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$, este fato está associado a ausência de processos de desativação não radiativa referente ao acoplamento vibrônico com as moléculas de água.

Os complexos contendo ligantes sulfóxidos e fosfinóxidos apresentam maiores valores de eficiência quântica e rendimento quântico de emissão experimental em relação ao complexo hidratado devido à substituição das moléculas de água, extinguindo assim, a supressão da luminescência pelos osciladores OH.

O espectro de fosforescência do composto $[\text{Gd}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2]$ apresenta bandas referentes aos estados tripletos (T) do TTA^- (~ 525 nm). Estas bandas não são observadas no espectro de emissão dos complexos de Eu^{3+} e Sm^{3+} indicando que a transferência de energia do estado T de menor energia do TTA^- para os níveis emissores $^5\text{D}_0$ (Eu^{3+}) e $^4\text{G}_{5/2}$ (Sm^{3+}) é bastante eficiente.

O complexo $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2]$ foi utilizado como camada emissora na construção de dispositivos eletroluminescentes com estruturas: $\text{ITO}/\text{TPD}/[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2]/\text{Alq}_3/\text{Al}$, $\text{ITO}/\text{MTCD}/[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2]/\text{Alq}_3/\text{Al}$ e $\text{ITO}/\text{MTCD}/[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2]/\text{Al}$ apresentaram valor máximo de eficiência EL em torno de 0,0011 cd/A em 23 V. Os espectros EL apresentaram emissão características das transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_j$ oriundas do íon Eu^{3+} . As coordenadas da Comissão Internacional de l'Eclairage (CIE) foram determinadas e mostraram que os dispositivos emitem cor vermelha monocromática.

Abstract

In this work the photo and electroluminescent properties of the trivalent rare earth (RE^{3+} = Eu, Sm and Gd) β -diketonate compounds with phosphine oxide and sulfoxide ligands are related.

The TR^{3+} complexes were prepared by the reaction between the hydrated β -diketonate $[\text{TR}(\text{TTA})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ (TTA = thenoyltrifluoroacetate) and the phosphine oxides and sulfoxides ligands in ethanolic solution. The complexes were characterized by elemental analysis, thermogravimetric analysis, XRD by powder and monocrystal methods, and IR spectroscopy. The microanalysis and complexometric titration data evidenced that complexes present the general formula $[\text{RE}(\text{TTA})_3(\text{L})_2]$ (where L = triphenylphosphine oxide TPPO, diphenylsulfoxide DPSO and dibenzylsulfoxide DBSO). The TG/DTG curves of the anhydrous compounds showed well-defined stages with higher thermal stability when compared to the hydrated complex. The absorption spectra in the infrared region showed that the coordination of TTA anion and ligands to RE^{3+} ions occurs through the oxygen atoms.

The molecular structure of the complex europium (III) tris(α -thenoyltrifluoroacetate) bistrisphenylphosphine oxide $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2]$ was elucidated utilizing the monocrystal X-ray diffractometry technique. This complex has a triclinic system, with spatial group $\text{P}\bar{1}$, where eight oxygen atoms are coordinated to the rare earth ion and the coordination polyhedron which is best approximated as a squared antiprism whereas there are two TPPO molecules occupying the opposite faces.

The emission spectra showed that the $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_j$ ($J = 0-4$) and $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_j$ ($J = 5/2-11/2$) transitions of the europium and samarium complexes, respectively splitting in the maximum number components, indicating that the rare earth ions are in a low site symmetries.

The high value of the intensity parameters Ω_2 of the Eu^{3+} complexes reflect the hypersensitive behavior of the $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ transition indicating that the Eu^{3+} ion is in a highly polarizable chemical environment. The luminescence decay curves of the systems containing Eu^{3+} and Sm^{3+} ions, adjust to a first order exponential, suggesting that there is no other channel for the depopulation to the level $^5\text{D}_0$ and the value of lifetime indicate that the transfer energy process is operant. The $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2]$ has a higher lifetime value than europium tris(thenoyltrifluoroacetate) dihydrate $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ due to the absence of the deactivation channel non-radiative by the vibronic coupling from the water molecules.

It has been observed an increase in the emission quantum yield (and emission quantum efficiency) of β -diketonate complexes when the TPPO, DPSO and DBSO ligands substitute the two water molecules.

The phosphorescence spectrum of the $[\text{Gd}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2]$ complex shows bands referent to the triplet states (T) of the TTA^- . These bands are not observed in the emission spectra of the Eu^{3+} e Sm^{3+} complexes, corroborating that the energy transfer from the lower energy T of the TTA^- to the emitting level $^5\text{D}_0$ (Eu^{3+}) e $^4\text{G}_{5/2}$ (Sm^{3+}) is very effective.

The $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2]$ complex was utilized as emitting layer in the construction of electroluminescent devices with the structure ITO/TPD/ $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2]$ /Alq₃/Al, ITO/MTCD/ $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2]$ /Alq₃/Al and ITO/MTCD/ $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2]$ /Al and showed high efficiency around 0.0011 cd/A at 23 V. The EL spectra presented characteristic emission originated from the Eu^{3+} ion. The chromaticity coordinates of the Commission Internationale de l'Eclairage (CIE) was determined and showed that the constructed devices emit a monochromatic red light.

Capítulo 1

Introdução e Objetivos

1.1. Introdução

1.2. Objetivos

1.3. Referências

1.1. Introdução

O grupo de pesquisa coordenado pelo Prof. Dr. Hermi Felinto de Brito do *Laboratório dos Elementos do Bloco f* (LEBf) - Instituto de Química da USP vem realizando estudos de fotoluminescência de complexos contendo terras raras no intuito de obter compostos altamente luminescentes [1-11]. O interesse do grupo em tais estudos justifica-se pela grande aplicabilidade destes compostos como sondas luminescentes e em dispositivos moleculares conversores de luz [12-15].

O estudo fotoluminescente destes sistemas pode fornecer informações a respeito da microsimetria em torno dos íons TR^{3+} . Em geral, as moléculas de água nos complexos de terras raras hidratados são substituídas por ligantes com o intuito de aumentar a intensidade luminescente. As alterações provocadas pelo ambiente químico em torno do metal central podem ser estudadas por meio dos parâmetros fotoluminescentes tais como: rendimento quântico, parâmetro de intensidade, transferência de energia ligante metal, tempo de vida e interação de campo cristalino.

Os compostos contendo íons terras raras tem sido alvo de estudo para aplicação em materiais luminescentes e com o avanço da tecnologia na obtenção de dispositivos optoeletrônicos, torna-se cada vez mais necessário o desenvolvimento de novos materiais com a finalidade de obtenção de produtos que apresentem melhor desempenho [16,17]. Este fato motivou a realização do presente trabalho que apresenta uma primeira tentativa do grupo em aplicar os complexos β -dicetonatos de terras raras em dispositivos eletroluminescentes.

Com o advento dos dispositivos orgânicos emissores de luz “organic lighting emitting devices” (OLED) eletroluminescentes no final da década de 1980 [18,19], houve um avanço na pesquisa de novos materiais eletroluminescentes no sentido de aumentar a eficiência e diminuir o custo de processamento destes dispositivos. Os dispositivos orgânicos apresentam

varias vantagens em relação aos dispositivos inorgânicos, tais como: baixo custo de processamento, apresentar eletroluminescência aplicando baixa voltagem e filmes mais flexíveis. A utilização de complexos de terras raras incrementa essas vantagens devido a apresentarem emissão na região do visível com bandas estreitas conferindo aos dispositivos cores bem definidas. As propriedades apresentadas pelos complexos de β -dicetonatos de terras raras tais como: alta intensidade luminescente, estabilidade térmica e alta volatilidade, tem tornado estes compostos candidatos promissores para aplicação em dispositivos eletroluminescentes orgânicos [20-23].

Neste trabalho foram preparados complexos de β -dicetonatos de terras raras altamente luminescentes, os quais permitiram fazer o estudo das propriedades fotoluminescentes e apresentam grande potencial para aplicação em dispositivos eletroluminescentes.

1.2. Objetivos

- Preparar e caracterizar complexos de β -dicetonatos de terras raras (Eu^{3+} , Sm^{3+} e Gd^{3+}) com ligantes fosfinóxidos [trifenilfosfinóxido (TPPO)] e sulfóxidos [dibenzilsulfóxido (DBSO) e difenilsulfóxido (DPSO)].

- Estudar as propriedades fotoluminescentes dos complexos de terras raras para obter informações do sítio de simetria em torno do íon metálico, tempo de vida (τ), rendimento quântico (q), que possibilitam determinar os parâmetros de intensidade (Ω_λ e R_{ij}), eficiência quântica (η) e coeficiente de emissão espontânea (A_{ij}).

- Obter dispositivos eletroluminescentes com os complexos de terras raras que apresentam alta luminescência, estabilidade térmica e alta volatilidade e analisar suas propriedades eletroluminescentes através da comparação com as fotoluminescentes.

1.3. Referências

- [1] Brito H.F., Malta O.L., Felinto M.C.F.C., Teotonio E.E.S., Menezes J.F.S., Silva C.F.B., Tomiyama C.S. Carvalho C.A.A. "*Luminescence investigation of the Sm(III)- β -diketonates with sulfoxides, phosphine oxides and amides ligands*" trabalho aceito por *J. Alloys and Compounds*.
- [2] Brito H.F, Malta O.L., Silva C.F.B, Thompson L.C., Brennessel W.W., Sigoli F.A. and Davolos M.R. "*Photoluminescent and structural properties of europium β -diketonate complex with triphenylphosphine oxide as ligand.*" Em fase de redação.
- [3] Brito H.F., Liu G.K., *J. Chem. Phys.*, **112** (9) 4334 (2000).
- [4] Silva F.R.G., Menezes J.F.S., Rocha G.B., Alves S., Brito H.F., Longo R.L., Malta O.L., *J. Alloys Comp.*, **303-304**, 364 (2000).
- [5] Brito H.F., Constantino V. R. L., Bizeto M. A. *J. Alloys Comp.*, **311**(2) 159 (2000).
- [6] Brito H.F., Malta O.L., Menezes J.F.S., *J. Alloys Comp.*, **303-304** 336 (2000).
- [7] Brito H.F., Malta O.L., Souza L.R., Menezes J.F.S., Carvalho C.A.A., *J. Non-Cryst. Solid.*, **247**, 129 (1999).
- [8] Brito H.F., Malta O.L., Alves de Carvalho C.A., Menezes J.F.S., Souza L.R., Ferraz R., *J. Alloys Comp.*, **275-277**, 254 (1998).
- [9] Constantino V. R. L., Brito H.F., Bizeto M. A., *J. Alloys Comp.*, **278**, 142 (1998).
- [10] Malta O.L., Brito H.F., Menezes J.F.S., Gonçalves e Silva F.R., C.M. Donega, Alves S., *Chem. Phys. Lett.*, **282** (3-4) 233(1998).
- [11] Malta O. L., Brito H. F., Menezes J. F. S., Gonçalves e Silva F. R., Alves Jr. S., Farias Jr. F.S., de Andrade A.V. M., *J. Lum.*, **75**(3) 255 (1997).
- [12] Ono. Y. A. "Electroluminescent Displays", World Scientific, Singapore, (1995).
- [13] Jüstel T., Nikol H., Ronda C., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **37**, 3084 (1998).
- [14] Rack P.D., Naman A., Holloway P.H., Sun S-S, Tuenge R.T., *MRS Bull.*, **21** (3) 49 (1996).
- [15] Adachi C., Baldo M.B., Forrest S.R., *J. App. Phys.*, **87** (11) 8049 (2000).

-
- [16] Blasse, G.; Grabmaier, B.C.; *"Luminescence Materials"*; Springer Verlag; Heidelberg, (1994).
- [17] Bünzli, J-C. G. in *"Lanthanide Probes in Life Chemical Earth Sciences"*, Edited by J-C. G. Bünzli and G. R. Chopin, Elsevier, New York, (1989).
- [18] Kido J., Nagai K., Ohashi Y., *Chem. Lett.*, **4**, 657 (1990).
- [19] Adachi C., Tokito S., Tsutsui T., Saito S., *Jpn. J. Appl. Phys.* **27** L713 (1988).
- [20] Adachi A., Hiroyuki Y., Takanobu S., Hideki S., Koichi O., *J. Lum.*, **87-89**, 1174 (2000).
- [21] Freudenmann R., Behnisch B., Lange F., Hanack M., *Synth Met.* **111-112**, 441 (2000).
- [22] Huang L, Huang CH, *Acta. Chim. Sinica* **58** (12), 1493 (2000).
- [23] Kido J., Kimura M., Nagai K., *Science*, **267**, 1332 (1995).

Capítulo 2

Considerações gerais

- 2.1. Terras raras
- 2.2. β -dicetonatos de terras raras
- 2.3. Ligantes sulfóxidos e fosfinóxidos
- 2.4. Eletroluminescência
- 2.5. Referências

2.1. Terras Raras

Para facilitar a designação dos elementos da grupo 3 da tabela periódica, a Comissão de Nomenclatura em Química Inorgânica da IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) recomenda usar a expressão “metais de terras raras” para os elementos de La a Lu, incluindo o Sc e Y. O termo “série do lantânio” é reservado aos elementos que compreendem de La a Lu, e o termo “lantanídeos” é ainda mais restrito, pela exclusão do lantânio, portanto deve considerar apenas os elementos do Ce ao Lu [1,2].

A característica mais importante dos metais de terras raras (TR) é que os elétrons opticamente ativos encontram-se na camada 4f que tem menor extensão espacial do que a camada fechada ($5s^25p^6$). Quando esses elementos fazem parte de complexos, os elétrons 4f, que pertencem aos orbitais mais internos, são protegidos da interação do campo ligante pelas camadas mais externas totalmente preenchidas ($5s^25p^6$). Conseqüentemente, os elétrons 4f interagem fracamente com os elétrons dos átomos, molécula ou íons vizinhos e as propriedades eletrônicas são pouco afetadas pelo ambiente químico. Em particular, os espectros dos compostos contendo íons 4f no estado sólido retêm suas características atômicas, as quais facilitam a interpretação das estruturas dos seus níveis de energia. Devido a esta pequena perturbação, a espectroscopia eletrônica (absorção e emissão) pode ser usada como uma técnica em potencial para investigar o ambiente químico ao redor do íon atuando como sonda espectroscópica [3,4]. Conseqüentemente, os espectros dos íons TR^{3+} apresentam transições ópticas bastante finas sugerindo que a interação entre estes íons e a circunvizinhança química é relativamente fraca. Estas características tornam os íons TR^{3+} promissores no estudo espectroscópico na química do estado sólido.

Weissman [5] foi o primeiro a notar que alguns complexos contendo os íons TR^{3+} , quando irradiados na região do ultravioleta, emitem luz visível característica intrínseca do íon metálico e que a radiação é absorvida pela parte orgânica do complexo e emitida pelo íon

metálico. Desse modo, considerou uma transferência de energia intramolecular do ligante ao íon metálico central e também observou que a eficiência da transferência de energia depende da natureza química do ligante coordenado ao íon TR^{3+} .

O mecanismo de fluorescência, proposto por Crosby e colaboradores [6,7], envolve a absorção de energia pela parte orgânica do complexo, excitando os elétrons do estado singlete fundamental (S_0) ao estado singlete excitado (exemplo, S_1) (Figura 2.1) [9]. Nesta etapa, existem três alternativas: i) O estado é despovoado e decai radiativamente de S_1 para S_0 apresentando fluorescência (F) do ligante e tempo de vida curto, S_1 pode também decair não radiativamente pelo processo de conversão interna (CI), ii) o estado S_1 pode sofrer o processo de cruzamento intersistema (CIS) para o estado tripleto (T). A partir do nível tripleto, a excitação pode decair radiativamente para estado fundamental por meio de uma transição proibida ($T \rightarrow S_0$) apresentando fosforescência molecular (P) e tempo de vida longo, o estado T também pode transferir energia (TE) ao íon de TR^{3+} e iii) Os estados excitados do íon TR^{3+} são despovoados decaindo para o estado fundamental por processo radiativo, resultando na emissão característica do íon TR^{3+} [9].

Figura 2.1. Representação esquemática (qualitativa) do mecanismo de transferência de energia entre um ligante orgânico e o íon Eu^{3+} . A = absorção, F = fluorescência, P = fosforescência, CI = conversão interna, CIS = cruzamento intersistema e TE = transferência de energia.

As linhas de emissão e absorção características dos íons de TR^{3+} consistem principalmente de transições por mecanismo de dipolo elétrico forçado entre os níveis dos multipletos, resultantes das configurações $4f^N$. Em complexos contendo íon terras raras trivalentes a emissão é o resultado de uma transferência de energia intramolecular dos estados eletrônicos do ligante aos níveis de energia dos íons TR^{3+} . A energia do estado tripleto dependente diretamente dos substituintes e um dos requisitos para uma transferência eficiente de energia ao íon TR^{3+} é que a energia do estado tripleto do ligante (ou algum de seus níveis vibracionais populados) esteja situada em nível de ressonância igual ou logo acima ao nível emissor do íon TR^{3+} [9,10].

2.2. β -dicetonatos de terras raras

Um grande interesse tem sido demonstrado em modificar o ambiente químico ao redor dos íons terras raras a fim de aumentar a capacidade de absorção molar de energia, melhorar a eficiência de transferência de energia ligante-metal e reduzir os processos não radiativos que possam provocar a supressão da luminescência [11-12].

Uma grande variedade de β -dicetonatos apresenta alta absortividade molar e estado tripleto (T) logo acima do estado emissor dos íons TR^{3+} e estes fatores têm proporcionado a obtenção de complexos altamente luminescentes, devido à absorção e transferência eficiente de energia entre estados T da β -dicetona para o nível emissor dos íons terras raras [13,14].

O íon β -dicetonato tenoiltrifluoroacetato (TTA^-) (Figura 2.2) tem sido bastante estudado pelo grupo do *Laboratório dos Elementos do Bloco f* [15-18] e apresenta transferência de energia eficiente nos processos de absorção e emissão.

Figura 2.2. Estrutura molecular do íon tenoiltrifluoroacetato (TTA).

O complexo hidratado $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ apresenta alta luminescência quando comparado aos compostos derivados de cloreto ou carbonato básico. Porém, quando as moléculas de H_2O são substituídas por ligantes orgânicos, nota-se um aumento considerável da intensidade luminescente e estabilidade do complexo [15-18]. Para remover as moléculas de água, grupos OH e outros supressores de luminescência da esfera de coordenação e proteger o íon TR^{3+} de influência externa, é necessário saturar a esfera de coordenação com ligantes que contribuam para: o aumento da intensidade relativa emitida pelos sistemas contendo íons terras raras, o aumento de estabilidade térmica do complexo proporcionado pelas fortes ligações metal-ligante. Portanto tendo maior volatilidade devido ao sinergismo proporcionado pelo isolamento das cargas de cátions e ânions da esfera de coordenação pelos grupos volumosos dos ligantes, provocando assim a diminuição das interações intermoleculares.

2.3. Ligantes sulfóxidos e fosfinóxidos

Devido ao oxigênio possuir maior eletronegatividade em relação aos átomos de enxofre e fósforo, os grupos sulfóxidos e fosfinóxidos apresentam altas constantes dielétricas e momento dipolar relativamente alto. Devido a esta característica, os ligantes sulfóxidos e fosfinóxidos apresentam uma carga parcial negativa localizada nos átomos de oxigênio conferindo um carácter básico a estes ligantes.

Os grupos contendo oxigênio são bases duras e podem fazer ligações estáveis com ácidos duros. Consequentemente, os compostos constituídos por íons terras raras (ácidos

duros) quando coordenados com grupos sulfóxidos e fosfinóxidos formam complexos termodinamicamente estáveis.

Os fosfinóxidos terciários, que possuem fórmula geral $R_3P=O$, são compostos quimicamente estáveis e são formados principalmente pela oxidação de fosfinas. São sólidos à temperatura ambiente. Aqueles de baixa massa molecular são solúveis em água e muito higroscópios. Os ligantes contendo o grupo $P=O$ têm sido bastante utilizados para extração de íons TR^{3+} em solventes orgânicos [19-20]. Dentre os fosfinóxidos terciários o trifenilfosfinóxido (TPPO) é o mais estudado devido à facilidade de obtenção e apresentar estrutura molecular simples [21].

Dentre os sulfóxidos, o dimetilsulfóxido (DMSO) é o mais estudado em razão de suas propriedades coordenantes, aplicações farmacológicas e fácil preparação. Menezes [22], que realizou um estudo sistemático sobre fotoluminescência e utilizou vários complexos contendo sulfóxidos, concluiu que o complexo contendo DMSO apresenta estabilidade térmica baixa em relação aos complexos utilizando ligantes com grupos fenílicos e benzílicos. Estes apresentam não só maior estabilidade térmica, como também, alto rendimento quântico.

Visando obter complexos termicamente estáveis e altamente luminescentes foram selecionados os ligantes TPPO, DPSO e DBSO (Figura 2.3) para preparação de complexos que sejam potencialmente bons candidatos para a aplicação em dispositivos eletroluminescentes.

Figura 2.3. Estrutura molecular dos ligantes trifenilfosfinóxido (TPPO), dibenzilsulfóxido (DBSO) e difenilsulfóxido (DPSO).

2.4. Eletroluminescência

A eletroluminescência (EL) é um fenômeno que converte a energia elétrica em energia luminosa sem gerar energia térmica [23]. Os materiais que apresentam EL são de grande interesse devido à sua aplicação no desenvolvimento de painéis e monitores de telas planas [24]. É importante frisar que este mercado tem crescido vertiginosamente nos últimos anos devido ao aumento da demanda de computadores portáteis, equipamento de comunicação e produtos eletrônicos. Conseqüentemente, o estudo destes novos materiais tem aumentado significativamente nas últimas décadas e visa principalmente: abaixar o custo de processos de produção e aumentar a eficiência dos materiais eletroluminescentes. O conhecimento da interação entre luz e matéria junto com a química de materiais luminescentes é a chave para aumentar o desempenho de novos produtos de iluminação e mostradores "displays" ópticos.

O fenômeno da eletroluminescência é conhecido desde os anos vinte [25]. Porém, os estudos deste fenômeno foram escassos até meados de 1950 quando GTE Sylvania patenteou uma lâmpada utilizando material EL na forma de pó [26]. Esforços concentraram-se na obtenção desses materiais a fim de alcançar um maior brilho e tempo de vida longo, mas foram severamente reduzidos devido a esses materiais exibirem vida útil muito curta (500 horas).

Os mostradores com filmes finos em matrizes de pontos (thin-film dot-matrix displays) foram descobertos em 1965 pela empresa Sigmatron Corporation, que lançou no mercado em 1968 um mostrador numérico legível à luz do sol [27]. Vecht [28] foi o pioneiro na pesquisa de painel EL na forma de pó usando corrente contínua (CC). Em 1974, um grande avanço foi alcançado por Inoguchi [29] com a pesquisa da tecnologia de filmes finos EL utilizando corrente alternada (CA).

Em 1978 a Sharp fabricou um dispositivo na forma de capacitor, que continha um fósforo constituído da matriz ZnS:Mn utilizando óxido de ítrio como isolante. Este foi o primeiro dispositivo que apresentou alta luminosidade e tempo de vida longo. Posteriormente, foi desenvolvido o mostrador monocromático para televisão [27].

Na década de oitenta, fez-se o encapsulamento de compostos eletroluminescentes com um material dielétrico para evitar a degradação do ZnS provocada pela umidade conduzindo a uma emissão EL de intensidade constante quando aplicada uma CA e com tempos de vida mais longos. No início dos anos noventa, a Durel Corporation lançou uma lâmpada EL flexível que foi incorporada como luz de fundo em mostradores de tela plana (por exemplo, relógios de pulso). Em 1994, a Planar Systems lançou um dispositivo de filmes finos EL de CA contendo todas as cores do espectro visível (full-color). Atualmente tanto monitores de tela plana como lâmpadas utilizam materiais inorgânicos eletroluminescentes.

No final dos anos 80, Kido [30] e Adachi [31] prepararam dispositivos utilizando compostos orgânicos com propriedades semicondutoras e observaram que esses dispositivos também apresentavam EL. Na década de 90, foi comprovado que dispositivos EL com tricamadas apresentavam maior eficiência luminosa, devido à recombinação buraco-elétron na camada emissora [32,33]. Intensificou-se então, a pesquisa por materiais orgânicos que apresentassem luz branca (misturas entre emissão azul, vermelha e verde) e foi demonstrado que os complexos contendo ions terras raras apresentavam o fenômeno da EL quando incluídos em dispositivos orgânicos EL [34]. Conseqüentemente, a procura por complexos de terras raras, que apresentem alta luminescência para aplicações em dispositivos EL, tem aumentado consideravelmente nos últimos anos[13-14, 35-38].

Dispositivos eletroluminescentes orgânicos são de grande importância devido ao baixo custo de produção, à baixa voltagem empregada, maior área e flexibilidade em relação aos dispositivos inorgânicos [39]. Uma grande variedade de materiais orgânicos apresenta

eletroluminescência, dentre eles estão os: corantes fluorescentes [40], complexos metálicos [41] e polímeros [42]. Para aplicação mais abrangente desses compostos é necessário construir dispositivos que apresentem emissão “full-color” (luz branca), constituída pelas cores primárias azul, verde e vermelho. Para que se possa obter dispositivos com máxima eficiência e cores “puras” é necessário que os compostos apresentem linhas espectrais discretas na região do visível. Os corantes orgânicos geralmente possuem espectros com bandas muito largas e constituem da contribuição de várias cores e consequentemente esses dispositivos não apresentarão monocromaticidade. Por outro lado, íons terras raras podem ser usados porque exibem bandas extremamente finas em regiões estratégicas do espectro visível e alta eficiência quântica de emissão.

As principais vantagens em produzir dispositivos EL usando complexos de terras raras são: i) a eficiência quântica de emissão intrínseca é bastante alta, cerca de quatro vezes maior do que nos dispositivos usando outros compostos e ii) as bandas de emissão íons terras raras são bastante estreitas tornando-se adequadas ao uso em dispositivos eletroluminescentes [13].

A grande vantagem em utilizar complexos de TR^{3+} contendo os β -dicetonatos é a sua habilidade de realizar o efeito antena (que apresenta alta absorção de energia e transferem eficientemente ao íon metálico) proporcionando assim um alto rendimento quântico [13-14,43-46].

A obtenção, caracterização, elucidação das estruturas dos materiais eletroluminescentes e o estudo das propriedades luminescentes dos complexos são pré-requisitos necessários para que se possa avançar na tecnologia de comunicação e materiais luminescentes que estão se tornando fundamentais em uma época em que a economia de energia se torna cada vez mais em voga.

2.5. Referências

- [1] Abrão, A. - “*Química e Tecnologia das Terras Raras*” Série Tecnologia Mineral nº 66 CETEM/CNPq, Rio de Janeiro (1994).
- [2] “*Commission on Nomenclature of Inorganic Chemistry*”, *J. Am. Chem. Soc.*, **82** 5523 (1960).
- [3] Krupa J. C., *Inorg. Chim. Acta.* **139**, 223 (1987).
- [4] Lumb, M. D., “*Luminescence Spectroscopy*”, Academic Press, New York (1978).
- [5] Weissman, S. I., *J. Chem. Phys.*, **10** 214 (1942).
- [6] Crosby, G. A., Whan, R.E.; Alire, R.M. - *J. Chem. Phys.*, **34** 743 (1961).
- [7] Crosby G. A., Whan R.E., Freeman J.J., *J. Phys. Chem.*, **66** 2493 (1962).
- [8] Blasse G., Grabmaier B.C., “*Luminescence Materials*”; Springer Verlag; Heidelberg, (1994).
- [9] Sabbatini S., Guardigli M., *Coord. Chem. Rev.*, **123** 201 (1993).
- [10] Bünzli, J-C. G., G. R. Chopin, “*Lanthanide Probes in Life Chemical Earth Sciences*”, Elsevier, New York, (1989).
- [11] Yan B., Zhang H., Wang S., Ni J., *J. Photochem Photobiol. A, Chem*, **112**, 231 (1998).
- [12] Klonkowski M. A., Lis S., Hnatejko Z., Czarnobaj K., Pietraszkiewicz M., Elbanowski M., *J. Alloys Comp.*, **300-301**, 55 (2000).
- [13] Uekawa M., Miyamoto Y., Ikeda H., Kifu K., Nakaya. T., *B. Chem Soc. Jpn.* **71** (9) 2253 (1998).
- [14] Uekawa M., Miyamoto Y., Ikeda H., Kifu K., Nakaya. T., *Synth. Met.* **91**, 259 (1997).
- [15] Silva F.R.G., Menezes J.F.S., Rocha G.B., Alves S., Brito H.F., Longo R.L., Malta O.L., *J. Alloys Comp.*, **303-304**, 364 (2000).

- [16] Brito H.F., Malta O.L., Souza L.R., Menezes J.F.S., Carvalho C.A.A., *J. Non-Cryst. Solid.*, **247** 129 (1999).
- [17] Brito H.F., Malta O.L., Alves de Carvalho C.A., Menezes J.F.S., Souza L.R., Ferraz R., *J. Alloys Comp.*, **275-277** 254 (1998).
- [18] Malta O. L., Brito H. F., Menezes J. F. S., Gonçalves e Silva F. R., Alves Jr. S., Farias Jr. F.S. e de Andrade A.V. M., *J. Lum.*, **75** (3) 255 (1997).
- [19] Laskorin A.N., Yakshin V.V., Lyubosve Tova N.A., *Russian Chem. Ver.*, **50** (5) 454 (1981).
- [20] Farah K., El-Bayoumy S., Kandil A.T., *J. Rad. Nucl. Chem.* **157** (1) 87 (1992).
- [21] Massabni A.M.G., “*Síntese e Propriedades Espectrais de Complexos de Fosfinóxidos com Lantanídeos*”, tese de doutoramento, Instituto de Química, USP – São Paulo (1976).
- [22] Menezes J. F. S., “*Estudo fotoluminescente de trisenoiltrifluoroacetatos de lantanídeos com sulfóxidos*” tese de doutoramento, Instituto de Química, USP – São Paulo (1999).
- [23] Henisch H. K., “*Electroluminesce*” International Series of Monographs on Semiconductors, v. 5, Oxford, New York, Pergamon, (1962).
- [24] Rack P.D., Naman A., P.H. Holloway, S-S Sun e R.T. Tuenge, *MRS Bull.* **21** (3) 49 (1996).
- [25] Guden H. e Pohl R. W., *Z. F. Physik* **2** 192 (1929).
- [26] Lawrence E., “*Flat Panel Displays and CRT's*” (Von Nostrand Reinhold Company), ed. Tannas, Jr., New York, 240 (1985).
- [27] Joseph A., “*Handbook of Display Technology*”, ed. Castellano, Harcourt Brace Jovanovich, New York, 8 (1992).
- [28] Vecht A., *J. Appl. Phys.* **1**, 134 (1968).

- [29] Inoguchi T., M. Takeda, Y. Kakihara, and M. Yoshida, "*Stable High Luminance Thin Film Electroluminescent Panels*," Z974 SID Digest, 86 (1974).
- [30] Kido J., Nagai K., Ohashi Y., *Chem. Lett.*, **4**, 657 (1990).
- [31] Adachi C., Tokito S., Tsutsui T., Saito S., *Jpn. J. Appl. Phys.* **27**, L713 (1988).
- [32] Kido J., Ikeda W., Kimura M., Nagai K., *Jpn. J. Appl. Phys.*, **35**, L394 (1996).
- [33] Kido J., Nagai K., *J. Al. Comp.*, **192**, 30 (1993).
- [34] Ono. Y. A., "*Electroluminescent Displays*", World Scientific, Singapore, (1995).
- [35] Adachi A., Hiroyuki Y.; Takanobu S.; Hideki S.; Koichi O., *J. Lum.*, **87-89**, 1174, (2000).
- [36] Freudenmann R., Behnisch B., Lange F., Hanack M., *Synth Met.* **111-112**, 441 (2000).
- [37] Huang L, Huang CH, *Acta. Chim. Sinica* **58** (12), 1493 (2000).
- [38] Kido J., Kimura M., Nagai K., *Science*, **267**, 1332, (1995).
- [39] Jüstel T., Nikol H., Ronda C., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **37**, 3084 (1998).
- [40] Kido J., Ohtaki C., Hongawa K., Okuyama K., Nagai K., *Jpn. J. Apl. Phys.* **32**, L917 (1993).
- [41] Hamada Y., Sano T., Fujita M., Fujii T., Nishio Y., Shibata K., *Jpn. J. Appl. Phys.* **32**, L514 (1993).
- [42] Kido J. *Trends in Polym. Sci.*, **10**, 350 (1994).
- [43] Sá G.F., Malta O.L., Mello Donegá C., Simas A.M., Longo R.L., Santa-Cruz P.A., Silva Jr. E.F., *Coord. Chem. Rev.*, **196** 165 (2000).
- [44] Malta O.L., Brito H.F., Menezes J.F.S., Gonçalves e Silva F.R., Alves S. Jr., Farias F.S., Andrade A.V.M. de *J. Lum.* **75** 255 (1997).
- [45] Edelmann F. T., *Coord. Chem. Rev.* **137**, 403 (1994).
- [46] Spannenberg A., Arndt P., Kempe R., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **37**, 832 (1998).

Capítulo 3

Preparação e caracterização

3.1. Preparação dos
complexos

3.2. Caracterização dos
complexos

3.3. Referências

3.1. Preparação dos complexos de β -dicetonatos terras raras

3.1.1. Preparação dos trisenoiltrifluoracetatos de terras raras(III)

Os compostos de β -dicetonas de terras raras hidratados foram preparados dissolvendo-se aproximadamente 0,03 mols (ligeiro excesso) de tenoiltrifluoracetona em 75 mL de etanol absoluto, em seguida adiciona-se aos poucos cerca de 30 mL de solução de hidróxido de amônio 1 mol/L (0,03 mols) até a solução atingir o pH=7,0. À solução é adicionado 0,01 mols de $\text{TRCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (dissolvido em 120 mL de água). A mistura é deixada em repouso sob agitação por cerca de 2 horas, até que se forme um óleo, que posteriormente tornar-se um sólido [1,2].

O sólido é filtrado, lavado com água até retirada completa dos íons Cl^- (teste com nitrato de prata) e seco em dessecador à vácuo. O composto é recristalizado pela dissolução em 15mL de acetona e em seguida mantido sob vácuo à temperatura ambiente. Uma vez seco o produto é lavado com pentano, a fim de retirar o excesso de agente quelante. Depois de obter o composto puro este é mantido em dessecador à vácuo.

3.1.2. Preparação dos Complexos $[\text{TR}(\text{TTA})_3(\text{L})_2]$ (L = fosfinóxido e sulfóxidos)

O complexo hidratado $[\text{TR}(\text{TTA})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ (0,0015 mols) e o ligante correspondente (0,003 mols) foram dissolvidos em etanol absoluto (30 mL) em frascos separados. Após a dissolução do sal e do ligante mistura-se os mesmos e agita-se com ajuda de um bastão de vidro. A suspensão é armazenada por cerca de 48 horas. Durante este período nota-se a formação de cristais nas paredes do sistema reacional. Partes do sobrenadante é retirado até restar apenas o composto na forma de sólido. Faz-se a lavagem com etanol e posteriormente o sólido é seco em dessecador a vácuo (Figura 3.1).

3.1.3. Preparação do monocristal do complexo $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2]$.

Em um tubo de ensaio foi dissolvido cerca de 0,30 g de $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2]$ em 3 mL de acetona, o tubo foi fechado com parafilme e feito pequenos furos para que a evaporação do solvente fosse bastante lenta. Notou-se a formação dos monocristais depois de dois dias, que foram posteriormente coletados para análise de difração de raios-X (Figura 3.1).

A procedência das substâncias utilizadas na preparação dos complexos encontram-se na Tabela 3.1.

Tabela 3.1. Procedência das substâncias utilizadas na preparação dos complexos.

Substância	Símbolo	Procedência
Cloreto de európio (III) hexahidratado 99,9 %	$\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Aldrich
tenoiltrifluoroacetato 99 %	TTA	Aldrich
Trifenilfosfinóxido 98 %	TPPO	Merck
Dibenzilsulfóxido 98 %	DBSO	Aldrich
Difenilsulfóxido 96%	DPSO	Aldrich
Nitrato de prata	AgNO_3	Merck
Hidróxido de amônio 25 % (0,91)	NH_4OH	Merck
Etanol 99,9%	-	Mallinckrodt AR
Acetona 99,7 %	-	Mallinckrodt AR
Pentano P.A.	-	Synth

Figura 3.1. Preparação de monocristal do sistema $[\text{TR}(\text{TTA})_3(\text{L})_2]$.

3.2. Caracterização dos complexos β -dicetonatos terras raras

3.2.1. Análise elementar

As análises de carbono e hidrogênio foram feitas no laboratório de Microanálise do Instituto de Química da USP em um microanalisador CHN, modelo 2400 da Perkin Elmer. Por outro lado, a percentagem de íons terras raras trivalentes foi determinada por titulação complexométrica em metanol utilizando solução de EDTA (0,0101 mol/L), em meio tamponado com ácido acético/acetato de sódio (pH = 5,8), uma gota de piridina e como indicador alaranjado de ortoxilenol, procedimento baseado no método de Lyle e Rahaman [3].

Com base nos resultados obtidos das análises elementares dos compostos preparados, sugere-se a fórmula geral: $[\text{TR}(\text{TTA})_3(\text{L})_2]$ (onde TR = Sm, Eu e Gd; L = TPPO, DBSO, DPSO e H_2O). Os dados obtidos encontram-se na Tabela 3.1.

Tabela 3.2. Porcentagens calculadas e experimentais para os compostos $[\text{TR}(\text{TTA})_3(\text{L})_2]$.

Composto	%TR		%C		%H	
	Calc.	Exp.	Calc.	Exp.	Calc.	Exp.
$[\text{Sm}(\text{TTA})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$	17,69	17,56	33,92	33,85	1,90	1,92
$[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$	17,85	17,66	33,85	33,61	1,89	1,88
$[\text{Gd}(\text{TTA})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$	18,35	17,95	33,64	33,36	1,88	1,96
$[\text{Sm}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2]$	10,97	10,39	52,58	52,43	3,09	3,39
$[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2]$	11,07	11,16	52,52	52,26	3,09	3,10
$[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{DPSO})_2]$	12,46	12,16	47,25	47,85	2,64	2,97
$[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{DBSO})_2]$	11,88	11,98	48,83	48,65	3,39	3,01
$[\text{Gd}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2]$	11,42	11,25	52,32	52,32	3,08	3,23

3.2.2. Espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho

A espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho foi utilizada para elucidar a coordenação e fornecer informações indispensáveis para o entendimento das estruturas dos compostos obtidos. Os dados espectrais no IV permitem que se entenda melhor por qual átomo está ocorrendo a coordenação do ligante ao íon metálico, evidenciando a coordenação dos íons presentes e constatar a presença de água na esfera de coordenação ou reticular. Esses fatos são demonstrados tendo como base alterações nas frequências de absorção, tais como deslocamentos, alargamento e/ou desdobramento dos modos de vibração [4,5].

Os espectros de absorção na região do infravermelho foram registrados na faixa espectral de 4.000 a 400 cm^{-1} utilizando os métodos de dispersão de nujol utilizando janelas de CsI e pastilhas de KBr, em espectrômetros FTIR-BOMEM Modelo MB-102 e FTIR-BOMEM Modelo MB-100 respectivamente. As atribuições das frequências (cm^{-1}) referentes aos modos de vibração para todos os compostos encontram-se na Tabela 3.2 [4-12].

O espectro no IV do composto $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ apresenta uma banda larga e intensa entre 3200 e 3700 cm^{-1} (Figura 3.2a), proveniente do estiramento O-H das duas moléculas de água do precursor hidratado. Por outro lado, os espectros dos complexos contendo ligantes sulfóxidos e fosfinóxidos (Figura 3.2b-d) essas bandas não aparecem, indicando que os compostos obtidos encontram-se anidros [5].

Figura 3.2. Espectro no infravermelho para os compostos: $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{L})_2]$ onde L = a) H_2O , b) TPPO, c) DBSO e d) DPSO, região de 4000 a 3100 cm^{-1} .

O deslocamento das frequências referentes aos estiramentos $\nu\text{C}=\text{O}$ de 1662 cm^{-1} no ligante TTA livre para 1603 cm^{-1} nos compostos (Figura 3.3) sugere que a coordenação do TTA^- ao íon metálico está ocorrendo via oxigênio devido ao enfraquecimento das ligações dos grupos $\text{C}=\text{O}$ e $\text{C}-\text{O}$ quando coordenados aos íons TR^{3+} [5-7].

As bandas associadas ao modo vibracional de estiramento νPO no complexo contendo TPPO (Figura 3.3) sofreram com a formação do complexo, um deslocamento para região de menor frequência ($\approx 20 \text{ cm}^{-1}$) em relação ao ligante livre (1191 cm^{-1} para 1172 cm^{-1}). Este deslocamento da banda indica que a coordenação ocorre via oxigênio do grupo fosfinóxido [8-9]. O deslocamento da frequência do estiramento para região de menor energia é devido ao

enfraquecimento da ligação $O_{p\pi} \rightarrow P_{d\pi}$ quando o íon metálico se coordena ao oxigênio, efeito que predomina sobre os demais quando ocorre a coordenação [10].

Figura 3.3. Espectro no infravermelho dos compostos: TTA, TPPO $[Eu(TTA)_3(H_2O)_2]$, e $[Eu(TTA)_3(TPPO)_2]$, região de 2000 a 400 cm^{-1} .

Os espectros no IV para os compostos β -dicetonatos de TR^{3+} com ligantes sulfóxidos (Tabela 3.2) apresentam bandas referentes aos estiramentos $\nu S=O$ de 1033 e 1039 cm^{-1} nos ligantes DBSO e DPSO livres e 1007 e 1006 cm^{-1} nos compostos, respectivamente. Isto evidencia que a coordenação do ligante ao íon metálico se dá através do átomo de oxigênio do grupo sulfóxido. As bandas atribuídas aos modos vibracionais de estiramento νSO com a formação dos compostos se deslocam para regiões de menor frequência ($\approx 26\text{ }cm^{-1}$) em relação ao ligante livre. Estes deslocamentos das bandas indicam que a coordenação ocorre via

oxigênio do grupo sulfóxido [11-12]. O deslocamento para uma região de menor frequência do estiramento νSO , em relação ao ligante livre, pode ser atribuído ao decréscimo na ordem de ligação π .

Tabela 3.3. Frequências (cm^{-1}) dos ligantes livres, sais de trisenoiltrifluoracetatos de terras raras e complexos na região do infravermelho [4-12].

Compostos	$\delta(\text{C-H})$ + $(\text{C}=\text{C})$	$\nu\text{C-F}$	$\nu_{\text{as}}\text{CF}_3$	$\nu_{\text{sim}}\text{CF}_3$	$\delta(\text{C-H})$ tienil	enol $\nu(\text{C}=\text{O})$	$\nu(\text{C}=\text{C})$ + $(\text{C}=\text{O})$	νSO	νPO
HTTA	1589	1065	1112	1202	938	1662	1641		
TPPO									1191
DPSO								1039	
DBSO								1033	
$[\text{Sm}(\text{TTA})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$	1586	1062	1146	1303	928	1603	1544		
$[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$	1583	1063	1137	1303	931	1603	1543		
$[\text{Gd}(\text{TTA})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$	1586	1063	1137	1304	931	1604	1544		
$[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{DPSO})_2]$	1570	1062	1138	1305	933	1602	1535	1014	
$[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{DBSO})_2]$	1569	1061	1141	1304	933	1607	1537	1007	
$[\text{Sm}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2]$	1565	1060	1138	1303	923	1607	1537		1169
$[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2]$	1569	1060	1135	1295	928	1607	1535		1172
$[\text{Gd}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2]$	1569	1060	1141	1301	932	1612	1536		1173

3.2.3. Análise térmica

É importante salientar que a análise das curvas TG/DTG facilita o estudo do processo de desidratação e decomposição dos sistemas, pois representa perda de massa em função do tempo ou da temperatura. A técnica permite analisar a estabilidade térmica dos compostos preparados, contribuindo para a sua caracterização e otimização dos procedimentos de preparação dos compostos.

As curvas TG/DTG foram obtidas no Instituto de Química da Universidade de São Paulo, empregando-se a termobalança TGA-50 da marca Shimadzu, utilizando razão de aquecimento de 10 °C/min, empregando atmosfera dinâmica de ar (50 mL/min), cadinho de Pt e massa de amostra entre 2,2 e 3,4 mg.

Na primeira etapa de termodecomposição do precursor $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ as curvas TG/DTG (Figura 3.4) apresentaram um inflexão na faixa de temperatura de 100-120 °C, com perda de massa de 3,8 %, sendo que o valor calculado é de 4,2 % para saída de duas moléculas de água. Pode-se concluir que a liberação das moléculas de água no sistema ocorre em uma única etapa.

Figura 3.4 Curvas TG/DTG do complexo $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$.

As curvas TG/DTG dos sistemas $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{L})_2]$ ($\text{L}=\text{TPPO}$, DBSO e DPSO) são apresentadas nas Figuras (3.5-3.7). Pela análise dessas curvas, pode-se perceber patamares nítidos na região entre 0 e aproximadamente 200 °C, que correspondem aos compostos anidros, sendo os perfis de decomposição térmica bastante similares com duas etapas principais de perdas de massa. As curvas TG/DTG foram importantes para se determinar o início da liberação dos ligantes que ocorreu por volta de 160 a 225 °C e completa-se em 850

^oC. Os valores percentuais de perdas de massa (m) estão listados na Tabela 3.3, juntamente com a faixa de temperatura em que foram determinados. Em todos os casos as duas etapas de perda de massa correspondem à decomposição térmica envolvendo simultaneamente o ligante fosfinóxido ou sulfóxido e o contra-íon (TTA⁻).

Figura 3.5. Curvas TG/DTG do complexo $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{DBSO})_2]$.

Figura 3.6. Curvas TG/DTG do complexo $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{DPSO})_2]$.

Figura 3.7. Curvas TG/DTG do complexo $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2]$.

Tabela 3.4. Dados termoanalíticos para os compostos $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{L})_2]$.

Ligantes	$\Delta m_1(\%)$	T_1 a T_2 ($^{\circ}\text{C}$)	$\Delta m_2(\%)$	T_2 a T_3 ($^{\circ}\text{C}$)
DBSO	73,0	161-388	15,0	388-800
DPSO	66,0	152-372	14,0	372-850
TPPO	71,8	225-392	13,2	392-850

A partir dos dados termoanalíticos (Tabela 3.3) conclui-se que dentre os compostos formados, o complexo contendo TPPO apresentou maior estabilidade em relação aos sulfóxidos obedecendo-se a seguinte ordem de estabilidade, $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2] > [\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{DBSO})_2] > [\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{DPSO})_2]$.

Sobrepondo-se as curvas TG dos sistemas $[\text{Sm}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2]$, $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2]$ e $[\text{Gd}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2]$ (Figura 3.8) observa-se que esses compostos apresentam perfil de

decomposição bem similares e consequentemente estabilidade térmica também semelhantes. O complexo $[\text{Sm}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2]$ apresenta estabilidade térmica ligeiramente maior no início da primeira etapa de decomposição térmica onde ocorre maior perda de massa. O sistema $[\text{TR}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2]$ segue a seguinte ordem de estabilidade nesta primeira etapa: $\text{Sm}^{3+} > \text{Eu}^{3+} > \text{Gd}^{3+}$.

Figura 3.8. Curva TG do complexo $[\text{Sm}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2]$ (azul), $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2]$ (vermelho) e $[\text{Gd}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2]$ (preto).

3.2.4. Difractometria de monocristal por Raios-X

A difratometria de raios-X (DRX) foi utilizada neste trabalho com o intuito de determinar a estrutura do complexo $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2]$. A estrutura do complexo foi determinada pelo método padrão de difração de raios-X, em colaboração com os professores Larry C. Thompson e William W. Brennessel do Departamento de Química, Universidade de Minnesota, Duluth, MN - USA e Departamento de Química, Universidade de Minnesota, Twin Cities, MN -USA respectivamente. Os dados cristalográficos referentes ao monocristal obtidos foram coletados em um difratômetro automático Enraf-Nonios CAD4 com monocromador de grafite com radiação proveniente de $\text{Mo}(\text{K}\alpha)$.

A estrutura cristalina e molecular foi resolvida por Métodos Diretos, implementado pelos programas SIR [13] e refinada usando matriz completa e sucessivos cálculos de Fourier-Diferença implementado pelo programa SHELXL-Plus [14].

A determinação da estrutura cristalina permitiu a análise das distâncias e ângulos entre o íon metálico e os átomos coordenados dos ligantes, a análise do poliedro de coordenação ao redor do metal, os parâmetros da célula unitária e também as possíveis interações intermoleculares. Os dados referentes ao cristal e ao refinamento da estrutura encontram-se na Tabela 3.4. Os dados completos sobre coordenadas atômicas e parâmetros de deslocamentos isotrópicos equivalentes do complexo $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2]$ encontram-se no Apêndice.

O complexo $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2]$ apresenta-se num sistema triclinico com grupo espacial $P\bar{1}$ (Figura 3.9). Oito átomos de oxigênio estão coordenados ao íon Eu^{3+} e esse sistema apresenta-se como um antiprisma quadrado com as moléculas de TPPO ocupando as faces opostas (Figura 3.10).

Tabela 3.5. Dados do cristal e do refinamento da estrutura.

Dados do Cristal	
Formula empírica	$C_{60}H_{42}EuF_9O_8P_2S_3$
Massa molecular	1372,02
Tamanho do cristal	0,28 x 0,16 x 0,12 mm
Sistema cristalino	triclinico
Volume	$2862,4 (8) \text{ \AA}^3$
Densidade (calculada)	$1,592 \text{ Mg/m}^3$
Grupo espacial	$P\bar{1}$
Dimensões da célula unitária	$a = 11,092(2) \text{ \AA}$ $b = 12,052 (2) \text{ \AA}$ $c = 23,504 (4) \text{ \AA}$ $\alpha = 80,130 (2)^\circ$ $\beta = 76,365 (2)^\circ$ $\gamma = 70,434 (2)^\circ$
Z	2
Coefficiente de absorção	$1,345 \text{ mm}^{-1}$
$F(000)$	1376
Região θ para coleta de dados	0,90 a $27,52^\circ$
Reflexões coletadas	34725
Reflexões independentes	13053 ($R_{\text{int}} = 0,0423$)
Método de refinamento	Matriz completa dos mínimos quadrados por F^2
Índices R ($I > 2\sigma(I) = 10611$)	$R1 = 0,0427$, $wR2 = 0,1071$
Índices R (todos dados)	$R1 = 0,0577$, $wR2 = 0,1156$
S	1,041

Figura 3.9. Estrutura molecular do complexo $[Eu(TTA)_3(TPPO)_2]$.

Figura 3.10. Representação do antiprisma quadrado com os átomos de oxigênio pertencente ao ligante TPPO (O7 e O8) em faces opostas.

Os anéis quelatos assemelham-se a uma hélice ao redor do íon európio e as moléculas de TPPO ficam na posição de eixo dessa hélice (Figura 3.11).

Figura 3.11. Estrutura molecular representando a esfera de coordenação do complexo $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2]$.

A estrutura cristalográfica do complexo hidratado $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$, elucidada por White (Figura 3.12) [15], possui estrutura cristalina monoclinica e grupo espacial $P2_1/c$. Neste caso os átomos de európio também são coordenados por oito átomos de oxigênio situados nos vértices de um antiprisma-quadrado.

Figura 3.12. Representação esquemática (a) e estrutura cristalográfica (b) do complexo $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$.

O complexo hidratado apresenta distância média entre os átomos de európio e oxigênio de 2,42 Å para os anéis quelatos formados pelas β -dicetonas e 2,52 Å para as moléculas de água. A distância média entre os átomos Eu-O nos anéis quelatos para complexo $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2]$ é de 2,41 Å (Tabelas 3.5 e 3.6), valor semelhante ao complexo hidratado. Por outro lado, a distância média entre os átomos Eu-O (TPPO) é menor (2,37 Å) que a distância Eu-O (H_2O), este fato se deve ao maior caráter de covalência da ligação entre o ligante fosfinóxido e o íon Eu^{3+} , esta propriedade será analisada no Capítulo 4.

Tabela 3.6. Comprimentos de ligação (Å) entre os átomos da esfera de coordenação do complexo [Eu(TTA)₃(TPPO)₂].

Átomos	Distâncias (Å)
Eu(1) – O (1)	2,459 (2)
Eu(1) – O (2)	2,375 (2)
Eu(1) – O (3)	2,467 (3)
Eu(1) – O (4)	2,364 (3)
Eu(1) – O (5)	2,453 (2)
Eu(1) – O (6)	2,367 (2)
Eu(1) – O (7)	2,364 (2)
Eu(1) – O (8)	2,385 (2)

Tabela 3.7. Ângulos de ligação entre os átomos da esfera de coordenação do complexo [Eu(TTA)₃(TPPO)₂].

Átomos	Ângulos (°)	Átomos	Ângulos (°)
O(4) - Eu(1) – O (7)	144,29(9)	O(5) – Eu(1) – O (1)	137,86(8)
O(7) - Eu(1) – O (6)	83,91(9)	O(7) – Eu(1) – O (3)	78,03(9)
O(7) - Eu(1) – O (2)	87,80(9)	O(2) – Eu(1) – O (3)	70,61(8)
O(4) - Eu(1) – O (8)	71,02(9)	O(5) – Eu(1) – O (3)	70,04(8)
O(6) - Eu(1) – O (8)	83,05(9)	O(4) – Eu(1) – O (6)	106,11(9)
O(4) - Eu(1) – O (5)	71,84(9)	O(4) – Eu(1) – O (2)	99,84(9)
O(6) - Eu(1) – O (5)	70,27(8)	O(6) – Eu(1) – O (2)	145,91(9)
O(8) - Eu(1) – O (5)	125,13(9)	O(7) – Eu(1) – O (8)	144,68(9)
O(7) – Eu(1) – O (1)	73,44(8)	O(2) – Eu(1) – O (8)	84,93(9)
O(2) – Eu(1) – O (1)	71,17(8)	O(7) – Eu(1) – O (5)	80,09(9)
O(6) – Eu(1) – O (3)	138,54(9)	O(2) – Eu(1) – O (5)	140,41(9)
O(8) – Eu(1) – O (3)	130,73(8)	O(4) – Eu(1) – O (1)	142,06(8)
O(1) – Eu(1) – O (3)	135,4(2)	O(6) – Eu(1) – O (1)	74,76(8)
O(4) – Eu(1) – O (3)	72,00(8)	O(8) – Eu(1) – O (1)	71,49(9)

A Figura 3.13 representa a célula unitária do sistema $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2]$. As linhas tracejadas indicam as ligações de hidrogênio do tipo C-H...F entre alguns átomos de hidrogênio da posição orto do ligante TPPO e átomos de flúor do TTA. Essas interações são intramoleculares e intermoleculares e conferem maior estabilidade ao sistema, provocando tanto o aumento da estabilidade térmica do complexo (devido principalmente as interações intramoleculares), quanto a diminuição da volatilidade (devido as interações intermoleculares). Estas interações proporcionam aos complexos contendo TPPO maior estabilidade térmica em relação ao complexo hidratado e aos complexos contendo ligantes sulfóxidos. Os ligantes sulfóxidos apresentam apenas dois grupos fenílicos ou benzílicos. Por outro lado, os ligantes TPPO possuem três grupos volumosos que propiciam a maior probabilidade ocorrer ligações de hidrogênio.

Figura 3.13. Célula unitária do complexo $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2]$.

3.2.5. Difratometria de raios-X pelo método do pó

A identificação de uma espécie cristalina, a partir de seu difratograma de raios-X pelo método do pó, baseia-se na posição das raia (em termos de θ ou 2θ) e suas intensidades relativas. A equação de Bragg ($n\lambda=2d\sin\theta$) permite calcular o espaçamento reticular d , pois o comprimento de onda λ é conhecido e n é tomado como igual a um.

Os espaçamentos interplanares (valores de d) constituem as características físicas de um composto, a exemplo da densidade, do índice de refração, do ângulo óptico, dos ângulos de extinção. Portanto, a identificação de um composto ou mesmo de um membro da série isomórfica, pode ser feita por um conjunto de valores de espaços interplanares.

A técnica de difratometria de raios-X pelo método do pó tem sido muito útil na análise estrutural de complexos de terras raras, principalmente quando estes apresentam o fenômeno de isomorfismo estrutural para uma mesma série de elementos, isto ocorre devido a semelhança química entre os íons TR^{3+} .

Os difratogramas de raios-X, pelo método do pó, foram obtidos em um difratômetro PHILIPS Modelo X'PERT localizado no Departamento de Engenharia Química USP sob coordenação do Prof. Antônio Carlos Coelho. Os difratogramas (com valores entre 2θ de 10 a 70°) foram obtidos à temperatura ambiente, utilizando-se radiação proveniente do $Cu(K\alpha)$ e varredura em 2θ de 0,020 °/s.

Por meio da análise das distâncias interplanares (d), das intensidades relativas das linhas de difração e pela comparação dos difratogramas entre si, foi possível agrupar os compostos $[TR(TTA)_3(TPPO)_2]$ (onde $TR = Eu, Sm$ e Gd) em uma única série isomórfica. Podemos então supor que as espécies $[Gd(TTA)_3(TPPO)_2]$ e $[Sm(TTA)_3(TPPO)_2]$ tem uma estrutura ao redor do íon central semelhante ao complexo $[Eu(TTA)_3(TPPO)_2]$, podendo também apresentar as características estruturais iguais às discutidas na seção anterior para o complexo contendo

europio trivalente. Os sistemas $[\text{TR}(\text{TTA})_3(\text{DBSO})_2]$ ($\text{TR} = \text{Sm}, \text{Eu}$ e Gd) também apresentam isomorfismo conforme observado por Menezes [17].

Na Tabela 3.7 apresentam-se os dados numéricos referentes aos difratogramas dos compostos estudados e as Figuras 3.14 a 3.16 contém os difratogramas dos mesmos.

Figura 3.14. Difratograma de raios-X pelo método do pó para o complexo $[\text{Sm}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2]$.

Figura 3.15. Difratograma de raios-X pelo método do pó para o complexo $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2]$.

Figura 3.16. Difratoograma de raios-X pelo método do pó para o complexo $[\text{Gd}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2]$.

Tabela 3.8. Distâncias interplanares e respectivas intensidade relativas nos difratogramas de raios-X dos complexos $[\text{TR}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2]$ (TR = Eu, Sm e Gd).

Gd		Eu		Sm	
d (Å)	I/I ₀ (%)	d (Å)	I/I ₀ (%)	d (Å)	I/I ₀ (%)
8,45	33,0	8,47	12,5	8,41	19,4
6,51	23,5	6,50	14,4	6,48	17,7
5,66	30,0	5,66	13,4	5,63	13,8
5,23	24,7	5,24	16,0	5,22	31,3
4,96	29,7	4,96	42,4	4,94	25,4
4,78	45,2	4,78	32,7	4,76	21,5
4,62	52,7	4,63	33,9	4,61	42,5
4,45	100,0	4,46	80,1	4,44	100,0
4,36	45,6	4,37	100,0	4,35	36,7
4,25	32,0	4,24	28,7	4,23	32,9
4,13	60,3	4,13	34,5	4,12	43,3
4,08	41,7	4,08	70,3	4,07	29,7
3,97	46,0	3,97	38,5	3,95	52,5
3,83	54,5	3,83	41,1	3,81	35,3
3,79	38,7	3,78	53,0	3,77	31,3
3,72	46,0	3,72	47,9	3,70	59,4
3,67	16,9	3,66	16,8	3,66	16,7
3,56	22,4	3,56	16,6	3,55	25,1
3,50	92,4	3,50	65,7	3,49	71,1
3,35	18,4	3,35	22,3	3,34	23,2
3,23	27,1	3,22	26,8	3,24	26,3
3,00	15,9	3,01	15,2	3,02	6,7
2,78	31,3	2,78	17,9	2,77	25,7
2,52	39,1	2,52	19,2	2,52	19,7
2,40	25,6	2,40	31,5	2,39	19,2
2,22	29,7	2,23	27,4	2,23	20,7
2,17	26,5	2,19	23,5	2,19	12,7

3.3. Referências

- [1] Charles R. G., Ohlmann R. C., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **27**, 255 (1965).
- [2] Lyle S. J., Witts A. D., *Inorg. Chim. Acta*, **5(3)**, 481 (1971).
- [3] Lyle S.J., Rahman M.M., *Talanta*, **10**, 1177 (1963).
- [4] Silverstein R.M., Bassler C.G., Morrill T.C., "*Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos*", 5ª. ed., Guanabara Koogan, (1994).
- [5] Nakamoto K., "*Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*", Wiley Interscience, New York (1997).
- [6] Sudhindra M.N., *J. Indian Chem. Soc.*, **59**, 99 (1977).
- [7] Shephard G.S., Thornton D.A., *Helv. Chim. Acta.*, **59** (7) 2212 (1971).
- [8] Brown D., Hill J., Rickard C.E.F., *J. Chem. Soc. (A)* 497 (1970).
- [9] Deacon G.B., Green J.H.S., *Spectrochimica Acta*, **24A**, 845 (1968).
- [10] Massabni A.M.G., "*Síntese e Propriedades Espectrais de Complexos de Fosfinóxidos com Lantanídeos*", tese de doutoramento, Instituto de Química, USP – São Paulo (1976).
- [11] Crosby G.A.; Whan R.E., *J.Mol. Spectrosc.*, **8**, 315 (1962).
- [12] Freeman J.J., *S.C-DC-3654*, 1, (1963).
- [13] Altomare A., Cascarno G., Giacovazzo C., Guallardi A., "*SIR92*", *J. Appl. Cryst.* **26**, 343 (1993).
- [14] SHELXTL-Plus V5.4, Bruker Analytical X-Ray Systems, Madison, USA.
- [15] White J.G., *Inorg. Chim. Acta*, **16**, 159 (1976).
- [16] Menezes J. F. S., "*Estudo fotoluminescente de trisenoiltrifluoroacetanatos de lantanídeos com sulfóxidos*" tese de doutoramento, Instituto de Química, USP – São Paulo (1999).

Capítulo 4

Fotoluminescência

4.1. Espectroscopia

fotoluminescente de

β -dicetonatos contendo Eu^{3+}

4.2. Espectroscopia

fotoluminescente de

β -dicetonatos contendo Sm^{3+}

4.3. Espectroscopia

fotoluminescente dos estados
tripletos do TTA^-

4.4. Referências

4.1. Espectroscopia fotoluminescente dos β -dicetonatos contendo o íon Eu^{3+}

Uma das principais vantagens de se estudar os complexos contendo íons Eu^{3+} é a facilidade de interpretação de seus espectros comparados com complexos contendo outros íons TR^{3+} (por exemplo, Tb^{3+}). O íon Eu^{3+} possui o estado emissor $^5\text{D}_0$ não degenerado, ao contrário do íon Tb^{3+} que possui nível emissor $^5\text{D}_4$ e pode se desdobrar em nove componentes, tornando análise dos espectros muito complexa. Além disso, quando a transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ do íon Eu^{3+} é observada e apresenta um único pico, pode-se inferir que o sistema estudado apresenta apenas um sítio de simetria, que confere ao íon Eu^{3+} um caráter de sonda local proporcionando um diagnóstico útil para informações sobre a heterogeneidade de coordenação ao redor do íon Eu^{3+} e corroborando com a regra de seleção de $2J+1$ componentes [1].

A intensidade da transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ não é influenciada pelo ambiente químico (proporcionado pelo mecanismo de dipolo magnético) e pode ser usado como uma transição de referência. Por outro lado, a transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ é hipersensível ao ambiente químico ao redor do íon Eu^{3+} , e este fator pode fornecer informações sobre a primeira esfera de coordenação [1-3].

Neste trabalho foram obtidos os espectros de emissão para os complexos β -dicetonatos de Eu^{3+} contendo os ligantes fosfinóxido e sulfóxidos (Figuras 4.1, 4.2) na região de 420 – 720 nm, à temperatura ambiente (≈ 298 K) e do nitrogênio líquido (77 K) coletados a um ângulo de $22,5^\circ$ referente a luz incidente (“front face”). Os dados espectrais foram obtidos em um espectrofluorímetro SPEX FLUOROLOG 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.

Os espectros de emissão registrados a 298K apresentam o mesmo perfil que aqueles obtidos a 77K (Figuras 4.1 – 4.2), com exceção da resolução espectral, que facilitou a

interpretação dos espectros, indicando que não ocorrem modificações estruturais desses complexos.

Os espectros dos compostos $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$, $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2]$, $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{DPSO})_2]$ e $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{DBSO})_2]$ apresentam um único pico na região de 579 nm correspondente à transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ indicando a presença de pelo menos um sítio de simetria em torno do íon terra rara (Figuras 4.1 – 4.2) [2].

As Figuras 4.1 a 4.2 apresentam as bandas relativas à transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$, permitida por dipolo magnético, onde se observa o desdobramento em três componentes na região entre 590 a 600 nm. Enquanto que a transição hipersensível $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ (permitida por dipolo elétrico forçado), observada na faixa de 610 a 630 nm desdobra-se em cinco componentes obedecendo a regra de $(2J+1)$ componentes de máximo desdobramento (Tabela 4.1) evidenciando que o íon európio encontra-se em ambiente químico de baixa simetria. É importante frisar que o valor da relação entre as intensidades das transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ e $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ é relativamente grande indicando que estes complexos não são centrossimétricos [1-5].

Figura 4.1. Espectros de emissão do complexo $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2]$ $\lambda_{\text{ex}}=394$ nm e do complexo $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ $\lambda_{\text{ex}}=394$ nm registrados a 77 K.

Figura 4.2. Espectros de emissão do complexo $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{DPSO})_2]$ (vermelho) $\lambda_{\text{ex}}=394$ nm e do complexo $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{DBSO})_2]$ (preto) $\lambda_{\text{ex}}=394$ nm registrados a 77 K.

Tabela 4.1. Número de onda dos desdobramentos $^5D_0 \rightarrow ^7F_{0-4}$ (cm^{-1}) observados nos espectros de emissão dos compostos $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{L})_2]$, onde $\text{L} = \text{H}_2\text{O}$, TPPO, DPSO e DBSO.

Transições	H ₂ O	TPPO	DPSO	DBSO
$^5D_0 \rightarrow ^7F_0$	17.268	17.271	17.277	17.241
$^5D_0 \rightarrow ^7F_1$	16.984	16.984	16.995	16.915
	16.906	16.886	16.892	16.892
	16.793	16.818	16.807	16.818
$^5D_0 \rightarrow ^7F_2$	16.369	16.361	16.356	16.350
	16.279	16.276	16.255	16.318
	16.221	16.223	16.192	16.228
	16.149	16.166	16.176	16.192
	16.097	16.098	16.072	16.160
$^5D_0 \rightarrow ^7F_3$	15.513		15.408	
	15.418	15.404	15.385	15361
	15.399	15.385	15.375	15.342
	15.377	15.344	15.356	15.286
	15.359	15.314		15.253
	15.309	15.214		15.230
	15.255			
$^5D_0 \rightarrow ^7F_4$		14.548	14.501	
	14.528	14.514	14.488	14.514
	14.463	14.459	14.298	14.497
	14.430	14.430	14.269	14.249
	14.333	14.376	14.249	14.221
	14.251	14.318	14.204	14.163
	14.238	14.278	14.174	
	14.196	14.241		
		14.205		

A Figura 4.3 apresenta os espectros de excitação dos compostos $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ e $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2]$, registrados na região de 250 a 500 nm a temperatura ambiente. O espectro de excitação do complexo contendo TPPO mostra um máximo de excitação em 394 nm, quando o comprimento de onda da emissão foi fixado em 612 nm (Figura 4.3b). Observam-se perfis das bandas de absorção do $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ e do $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2]$ bastantes diferentes devido a substituição das duas moléculas de água pelo ligante TPPO. As bandas estreitas são atribuídas às transições $^7F_0 \rightarrow ^5L_J$ oriundas do íon metálico, enquanto que as bandas de absorção largas são atribuídas a parte orgânica dos complexos.

Figura 4.3. Espectro de excitação dos compostos a) $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ e b) $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2]$ a 298 K, $\lambda_{\text{em}}=612$ nm.

A partir dos espectros de emissão dos compostos contendo o íon Eu^{3+} (Figuras 4.1-4.2) foram determinados os parâmetros experimentais Ω_2 e Ω_4 [4-6] para as transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ e $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$ respectivamente utilizando a seguinte expressão:

$$I = \hbar \omega A N \quad (4.1)$$

onde A é o coeficiente de emissão espontânea, N a população do nível emissor $^5\text{D}_0$ do íon Eu^{3+} e $\hbar \omega$ a energia da transição (σ_{ij} em cm^{-1}). Para determinar o coeficiente de emissão angular a partir dos dados experimentais deve-se calcular as relações entre as áreas de cada uma das transições ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$, $J=0-4$) considerando-se a seguinte expressão:

$$A_{0 \rightarrow J}(\text{exp.}) = \frac{S_{0 \rightarrow J}}{S_{0 \rightarrow 1}} \frac{\sigma_{0 \rightarrow 1}}{\sigma_{0 \rightarrow J}} A_{0 \rightarrow 1} \quad (4.2)$$

onde: S_{i-j} representa a área sob a curva de emissão, A_{i-j} = coeficiente de emissão espontânea σ_{0-1} = energia em cm^{-1} referente ao baricentro da transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$.

O coeficiente de emissão espontânea para a transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ (A_{0-1}) poderá ser calculado com exatidão porque esta transição é permitida por dipolo magnético,

consequentemente, a intensidade referente a esta transição é praticamente independente do campo ligante podendo ser usada como referência para a determinação do coeficiente de emissão espontânea das outras transições [7]. Pode-se determinar A_{0-1} utilizando a seguinte expressão:

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

onde A_{0-1} = probabilidade de emissão espontânea da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$, η = índice de refração do composto (1,5) e σ_{0-1} = energia em cm^{-1} do baricentro da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$.

Para determinação dos parâmetros de intensidades Ω_λ experimental utiliza-se a expressão:

$$A_{0 \rightarrow \lambda}(\text{exp}) = \frac{4}{3} \frac{e^2}{\hbar c^3} \frac{(\omega_{0 \rightarrow \lambda})^3}{(2J+1)} \left[\frac{\eta(\eta^2+2)^2}{9} \right] \sum_{\lambda} \left\langle {}^5D_0 \| U^{(\lambda)} \| {}^7F_J \right\rangle^2 \Omega_\lambda(\text{exp}) \quad (4.4)$$

onde os elementos de matriz reduzidos quadrados $\left\langle {}^5D_0 \| U^{(\lambda)} \| {}^7F_J \right\rangle^2$ foram tabelados por Carnall [8], seus valores são: $\left\langle {}^5D_0 \| U^{(2)} \| {}^7F_2 \right\rangle^2 = 0,0032$ e $\left\langle {}^5D_0 \| U^{(4)} \| {}^7F_4 \right\rangle^2 = 0,0023$. Neste estudo não foi determinado o parâmetro Ω_6 porque a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_6$ não pode ser detectada considerando-se que esta ocorre na região do infravermelho próximo ($\sim 840 \text{ nm}$). O parâmetro de intensidade experimental Ω_λ não foi determinado para a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$ devido a esta apresentar baixa intensidade.

A Tabela 4.2 apresenta os valores experimentais dos parâmetros de intensidade (Ω_2 , Ω_4 , R_{0-2}), tempos de vida e diferença total de energia da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ (ΔE_{exp}) para os compostos de β -dicetonatos de Eu^{3+} com ligantes fosfinóxido e sulfóxidos.

Tabela 4.2. Parâmetros de intensidade, tempos de vida e diferença total de energia da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ (ΔE_{exp}).

Composto	Ω_2_{exp} (10^{-20} cm^2)	Ω_4_{exp} (10^{-20} cm^2)	R_{02}	τ (ms)	ΔE_{exp} (cm^{-1})
[Eu(TTA) ₃ (H ₂ O) ₂]	33,2	4,6	0,0130	0,26	205
[Eu(TTA) ₃ (TPPO) ₂]	41,5	9,9	0,0012	0,50	172
[Eu(TTA) ₃ (DBSO) ₂]*	29,2	3,5	0,0050	0,71	195
[Eu(TTA) ₃ (DPSO) ₂]*	31,6	8,7	0,0632	0,64	195

* Referência 16.

Verificou-se que quando as moléculas de água do complexo hidratado [Eu(TTA)₃(H₂O)₂] são substituídas pelos ligantes sulfóxidos e fosfinóxido, há uma mudança nos valores dos parâmetros de intensidades experimental Ω_2 (Tabela 4.2). Isto é um reflexo do comportamento hipersensível da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$, indicando que o íon Eu^{3+} encontra-se em um ambiente químico altamente polarizável. O aspecto relevante notado nos resultados obtidos é o alto valor do parâmetro de intensidade, ($\Omega_2 = 41.5 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2$) para o complexo [Eu(TTA)₃(TPPO)₂], que reflete a maior contribuição covalente da ligação Eu-O (TPPO) [7].

Em compostos com baixa simetria os valores de Ω_4 são menores que os de Ω_2 , devido a dependência de Ω_4 com a distância metal-ligante ser determinante e neste caso este parâmetro depende do inverso da distância elevada à potências bem mais altas que Ω_2 .

O parâmetro de intensidade R_{02} pode fornecer informações sobre o efeito da mistura de J que está associado com a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$, seu valor é calculado pela relação $\frac{I(^5D_0 \rightarrow ^7F_2)}{I(^5D_0 \rightarrow ^7F_0)}$.

O valor de R_{02} para os sistemas estudados revela uma forte influência da mistura de J's na ordem: DPSO > H₂O > DBSO > TPPO.

Geralmente, em sistemas orgânicos com terras raras, o desdobramento do campo ligante para a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ (ΔE) encontra-se na ordem de 10^2 cm^{-1} . Para os compostos em questão observaram-se valores bem próximos do valor característico, sugerindo um desdobramento do campo ligante relativamente forte [8].

Os tempos de vida (τ) dos estados excitados para os sistemas contendo os íons TR^{3+} foram determinados a partir das curvas de decaimento registradas à temperatura ambiente e à baixa temperatura (77 K). As curvas foram registradas em um espectrofluorímetro SPEX Fluorolog F212I acoplado com um Fosforímetro modelo 1934D com lâmpada pulsada de xenônio de 150 W.

As curvas de decaimento para os sistemas com o Eu^{3+} ajustam-se a uma exponencial de primeira ordem, sugerindo que não há outro canal de depopulação para o nível 5D_0 e que o processo de transferência de energia é bastante operante (Figura 4.4). O tempo de vida curto do nível 5D_0 no sistema precursor, $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$, está associado ao canal de desativação não-radiativa em função do acoplamento vibrônico com as moléculas de água.

Figura. 4.4. Curva de decaimento luminescente à temperatura ambiente do nível emissor 5D_0 do complexo $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2]$.

É fundamental para avaliar a extensão da influência da adição dos ligantes orgânicos ao precursor $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ no caráter da luminescência do íon európio trivalente, o cálculo da

contribuição radiativa para a depopulação do nível emissor 5D_0 do íon Eu^{3+} e a correspondência com a eficiência quântica [9].

Sabendo que os processos radiativos e não radiativos estão envolvidos na depopulação do nível emissor 5D_0 , pode-se calcular a contribuição total radiativa A_{rad} , que é a somatória dos coeficientes de emissão espontânea referentes às transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ ($J = 0-4$) obtidos a partir dos espectros à temperatura ambiente (equação 4.2). Como as transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_{5,6}$ não são observadas nos complexos em questão não foram considerada no cálculo destes parâmetros.

O tempo de vida (τ) do estado emissor 5D_0 , a contribuição total, radiativa e não radiativa para os complexos β -dicetonatos de íon Eu^{3+} podem ser relacionados por meio da seguinte expressão:

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

A partir dos valores das contribuições radiativas e não radiativas poderemos determinar o valor da eficiência quântica de emissão (η) do nível emissor 5D_0 dos complexos pela expressão:

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

A Tabela 4.3 mostra os valores de A_{total} , A_{rad} , A_{nrad} e η obtidos para os compostos $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{L})_2]$, sendo $\text{L} = \text{H}_2\text{O}$, TPPO, DPSO e DBSO. Pode-se perceber um aumento significativo da contribuição radiativa do nível emissor 5D_0 em relação ao precursor hidratado com a incorporação dos ligantes sulfóxidos e fosfinóxido. Um aumento substancial também é notado para a eficiência quântica da emissão do nível 5D_0 . O menor valor de eficiência quântica associada ao complexo hidratado $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$, é devido ao acoplamento vibrônico com as vibrações das moléculas de água.

Tabela 4.3. Parâmetros de intensidade (A_{rad} , A_{nrad} , A_{tot} e η) e tempos de vida dos compostos $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{L})_2]$.

Compostos	A_{rad} (s^{-1})	A_{nrad} (s^{-1})	A_{tot} (s^{-1})	τ (ms)	η (%)
$[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$	1110	2730	3846	0,260	29,0
$[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2]$	1444	560	2004	0,499	72,0
$[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{DPSO})_2]$	944	618	1562	0,640	60,4
$[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{DBSO})_2]$	980	420	1400	0,714	70,0

Sendo a eficiência quântica (η) expressa pelas relações entre contribuição radiativa e não radiativa para o estado emissor $^5\text{D}_0$ do íon Eu^{3+} , pode-se fazer uma correlação com o rendimento quântico experimental (q) da emissão, que é definido como a razão entre o número de fótons emitidos pelo íon Eu^{3+} e o número de fótons absorvidos pelos ligantes.

Seguindo o método desenvolvido por *Bril* e colaboradores nos Laboratórios de pesquisa da Philips [10-12], os valores de q para uma dada amostra podem ser determinados por comparação com fósforos padrões, cujos rendimentos foram previamente determinados por métodos absolutos. Este método proporciona rendimentos quânticos absolutos e, no entanto, evita medidas absolutas, as quais são difíceis de serem realizadas e consomem um tempo considerável. O rendimento quântico q_x de uma amostra é determinado como se segue:

$$q_x = \left(\frac{1-r_p}{1-r_a} \right) \left(\frac{\Delta\phi_a}{\Delta\phi_p} \right) q_p \quad (4.7)$$

onde r_p e r_a são as quantidades de radiação excitante refletida pelo padrão e pela amostra, respectivamente, e q_p é o rendimento quântico do fósforo padrão. Os termos $\Delta\phi_a$ e $\Delta\phi_p$ correspondem ao fluxo de fótons integrado da amostra e do fósforo padrão respectivamente.

Os valores de onde r_p , r_a , $\Delta\phi_a$ e $\Delta\phi_p$ devem ser obtidos no mesmo comprimento de onda de excitação, mesma geometria e condições instrumentais. Para garantir que o método seja confiável e reprodutível devem ser tomadas as seguintes precauções: manter constante a largura das fendas de excitação e de emissão, a intensidade da lâmpada, a granulometria, a espessura da camada de pó (≈ 2 mm) e a orientação geométrica do suporte.

Os valores de $\Delta\phi_a$ e $\Delta\phi_p$ são determinados integrando-se a intensidade de emissão, sobre o intervalo espectral total no espectro de emissão. Os valores dos fluxos de fóton integrado de $\Delta\phi_a$ e $\Delta\phi_p$ dos sistemas e salicilato de sódio, são obtidos através dos espectro de emissão dos referidos sistemas.

Os coeficientes de reflexão r_p e r_a são obtidos variando-se o comprimento de onda de emissão sobre a região do comprimento de onda de excitação e integrando-se a intensidade do espectro obtido. Com a intenção de se obter o valor de r absoluto, utiliza-se o óxido de magnésio (MgO), como padrão de reflectância ($r_{\text{absoluto}}=0.91$) [13]. As medidas de reflectância são feitas para cada amostra.

O rendimento quântico do salicilato é de $q = 55\%$ a temperatura ambiente [11], com $\lambda_{\text{exc}}=365$ nm. Os rendimentos quânticos de vários compostos foram determinados por Donegá e colaboradores [14-15]. Os resultados mostraram que o método apresenta um desvio padrão de 10%.

Através dos espectros de emissão e de reflexão dos sistemas $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$, $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2]$, $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{DPSO})_2]$, $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{DBSO})_2]$ e salicilato de sódio, obteve-se os rendimentos quânticos de emissão a temperatura ambiente dos complexos contendo o íon Eu^{3+} , cujos valores estão listados na Tabela 4.4.

Tabela 4.4. Rendimento quântico e eficiência quântica de emissão à temperatura ambiente.

Compostos	η_{exp} (%)	q_{exp} (%)
[Eu(TTA) ₃ (H ₂ O) ₂]	29	23
[Eu(TTA) ₃ (TPPO) ₂]	72	73
[Eu(TTA) ₃ (DPSO) ₂]	60	*75
[Eu(TTA) ₃ (DBSO) ₂]	70	*85

* Referência 16.

Comparando-se os resultados da Tabela 4.4, pode-se confirmar que ocorre um aumento significativo dos valores de eficiência e rendimento quântico dos sistemas estudados quando as moléculas de água são substituídas pelos ligantes sulfóxidos e fosfinóxidos. Ao analisar apenas os valores da eficiência quântica (η), podemos sugerir que o complexo [Eu(TTA)₃(TPPO)₂] apresenta alta luminescência em relação aos complexos contendo ligantes sulfóxidos. Por outro lado, ao analisar os valores de rendimento quântico (q), o complexo [Eu(TTA)₃(DBSO)₂] apresenta maior valor. Se considerarmos os erros envolvidos nestas determinações, pode-se considerar que tanto os valores de eficiência quântica, quanto de rendimento quântico estão bem próximos, sendo que o complexo [Eu(TTA)₃(TPPO)₂] apresenta valores de q e η semelhantes.

Concluimos assim que os três complexos estudados, [Eu(TTA)₃(TPPO)₂], [Eu(TTA)₃(DPSO)₂] e [Eu(TTA)₃(DBSO)₂], apresentam alta luminescência e são bons candidatos para o uso em dispositivos eletroluminescentes. Porém, avaliando outras propriedades físicas dos compostos, pode-se inferir que o complexo [Eu(TTA)₃(TPPO)₂] pode ser selecionado devido a apresentar maior estabilidade térmica (Capítulo 3).

5.2. Espectroscopia fotoluminescente de β -dicetonatos contendo o íon Sm^{3+}

Dentre os íons terras raras, os mais investigados são os compostos com európio e térbio trivalentes, devido às suas propriedades espectroscópicas eletrônicas, aplicabilidade e apresentarem cores primárias (vermelha e verde respectivamente) [17]. Como exposto acima, o íon Eu^{3+} tem atraído mais atenção que o Tb^{3+} , provavelmente devido à facilidade de interpretação da estrutura de níveis de energia, considerando que o íon Eu^{3+} tem um nível emissor não degenerado ($^5\text{D}_0$), enquanto o íon Tb^{3+} tem um estado emissor ($^5\text{D}_4$) multidegenerado. Por outro lado, os compostos contendo o íon Sm^{3+} têm sido menos estudados que os íons Eu^{3+} e Tb^{3+} , levando em consideração que o íon samário trivalente, em geral, apresenta baixa intensidade de luminescência. A alta luminescência dos complexos de tris(tenoiltrifluoroacetato) de terras raras está diretamente relacionado com a estrutura dos níveis de energia dos ligantes e do íon metálico. Por exemplo, os estados tripletos dos ligantes possuem energias maiores, mas em ressonância com os estados emissores $^5\text{D}_0$ e $^4\text{G}_{5/2}$ dos íons Eu^{3+} e Sm^{3+} respectivamente (Figura 4.4). Por outro lado, os complexos contendo o íon térbio, em particular o $[\text{Tb}(\text{TTA})_3(\text{L})_2]$, não podem apresentar luminescência devido ao fato que o estado excitado tripleto de menor energia está localizado abaixo do nível emissor $^5\text{D}_4$ do íon Tb^{3+} impossibilitando a transferência de energia Ligante $\rightarrow$ Metal ($\text{T} \rightarrow ^5\text{D}_4$) [7,17-18].

Neste trabalho foi feito um estudo sobre a fotoluminescência de novos compostos de β -dicetonatos de Sm^{3+} com ligantes sulfóxidos e fosfinóxidos. A análise é principalmente dedicada a investigação da influência de ligantes orgânicos no processo de transferência de energia para o íon metálico. Além disso, a interação metal-ligante foi estudada via espectroscopia eletrônica baseada nos parâmetros de intensidade experimental R_{Sm} e tempo de vida do estado emissor ($^4\text{G}_{5/2}$) do íon samário trivalente [18].

O íon Sm^{3+} apresenta a configuração eletrônica com número ímpar de elétrons, $[\text{Xe}]4f^5$, rotulado como íon de Kramer devido aos seus estados eletrônicos serem pelo menos duplamente degenerado em qualquer perturbação do campo cristalino [19]. O número máximo dos componentes Stark para íons de Kramer com estado $^{2S+1}L_J$ é $J+1/2$ para qualquer simetria abaixo da cúbica [20-22].

Figura 4.5. Diagrama de níveis de energia relacionados aos estados tripletos (T) do contra íon tenoiltrifluoroacetato e alguns níveis de energia dos íons terras raras trivalentes (Sm^{3+} , Eu^{3+} e Tb^{3+}).

O espectro de luminescência do complexo $[\text{Sm}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2]$ foi registrado na região das transições entre 420 e 720 nm. Este espectro consiste de bandas estreitas atribuídas às transições $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_J$ (onde $J = 5/2, 7/2, 9/2$ e $11/2$) do íon Sm^{3+} . A transição de dipolo elétrico $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{9/2}$ apresenta maior intensidade relativa ao redor de 648 nm. O espectro de emissão (Figura 4.5) mostra que as transições eletrônicas desdobram-se em um número

máximo de $(J+1/2)$ componentes (Tabela 4.5) indicando que o íon Sm^{3+} ocupa um sítio de baixa simetria.

Figura 4.6. Espectro de emissão do complexo $[\text{Sm}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2]$, $\lambda_{\text{ex}}=396$ nm, registrado a 77 K.

A transição $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{5/2}$ ao redor de 560 nm para os β -dicetonatos de Sm^{3+} é tomada como referência, devido seu caráter predominantemente de dipolo magnético ($\Delta J=0$). Por outro lado, a transição $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{9/2}$ é proibida por dipolo magnético e permitida por dipolo elétrico. Desta transição determinou-se o parâmetro de intensidade experimental, R_{Sm} , que é a razão entre as intensidades das transições $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{9/2}$ e $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{5/2}$ do complexo de Sm^{3+} .

Tabela 4.5. Número de onda dos desdobramentos $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{5/2-11/2}$ (cm^{-1}) observados nos espectros de emissão dos compostos $[\text{Sm}(\text{TTA})_3 \cdot 2\text{L}]$, onde $\text{L} = \text{H}_2\text{O}$, TPPO, DBSO e PTSO [18].

Transições	H ₂ O	TPPO	DBSO	PTSO
$^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{5/2}$	17825	17806	17749	17806
	17702	17737	17665	17665
	17544	17593	17553	17525
$^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{7/2}$	16767	16784	16675	16750
	16658	16644	16625	16642
	16592	16617	16600	16543
	16502	16545	16477	16485
$^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{9/2}$	15547	15552	15475	15533
	15475	15504	15425	15468
	15432	15418	15404	15389
	15361	15389	15347	15361
	15298	15337	15312	15305
$^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{11/2}$	14337	14229	14142	14190
	14233	14180	14118	14154
	14160	14144	14100	14094
	14130	14096	14047	14065
	14094	14053	14017	13999
	13953	14002	13982	13959

O parâmetro de intensidade experimental R_{Sm} foi calculado para outros complexos preparados utilizando ligantes sulfóxidos $[\text{Sm}(\text{TTA})_3(\text{L})_2]$, onde $\text{L} = \text{p-toluil sulfóxido (PTSO)}$ e dibenzil sulfóxido (DBSO) [18]. Estes parâmetros mostram que a substituição das duas moléculas de água pelos ligantes aumenta a intensidade de luminescência obedecendo a seguinte ordem: $\text{H}_2\text{O} < \text{TPPO} < \text{DBSO} < \text{PTSO}$ (Tabela 4.6), ilustrando o comportamento hipersensível da transição $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{9/2}$ e indicando que o íon samário está num ambiente químico altamente polarizável.

A Tabela 4.6 mostra também o parâmetro de intensidade experimental R_{Eu} para os complexos $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{L})_2]$ (onde L são os mesmos ligantes coordenados aos complexos de samário). O parâmetro R_{Eu} é dado pela razão entre a área sob as curvas da transição hipersensível $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$, de caráter dipolo elétrico e da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ de caráter

predominantemente de dipolo magnético, $R_{Eu} = {}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2 / {}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$. Os valores de R_{Eu} mostram um comportamento similar ao encontrado pelos complexos de Sm^{3+} contendo ligantes sulfóxidos e fosfinóxido, corroborando com o caráter dipolo elétrico da transição ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{9/2}$. Além disso, um ambiente químico altamente polarizável ao redor dos íons TR^{3+} é observado para os complexos (Sm e Eu) com ligantes sulfóxidos.

As curvas de decaimento luminescente do nível emissor ${}^4G_{5/2}$ dos complexos de Sm^{3+} foram monitorados na transição ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{9/2}$ para os compostos $[Sm(TTA)_3(L)_2]$ (onde $L = H_2O$, PTSO, DBSO e TPPO) [18], à temperatura ambiente e apresentaram exponencial simples. Quando comparamos os tempos de vida (Tabela 4.6) de todos os complexos, observa-se que o complexo hidratado $[Sm(TTA)_3(H_2O)_2]$ mostra o menor valor de tempo de vida ($\tau = 0,0042$ ms), evidenciando que as moléculas de água tem também desfavorável à luminescência devido supressão por processo não radiativo.

Tabela 4.6. Parâmetros de intensidade experimentais (R) para os complexos contendo Eu^{3+} e Sm^{3+} , tempos de vida (τ) do nível emissor ${}^4G_{5/2}$ (ms) para os compostos $[Sm(TTA)_3 \cdot 2L]$ (onde $L = H_2O$, TPPO, DBSO e PTSO), a temperatura ambiente.

$[Sm(TTA)_3 \cdot 2L]$	R_{Eu}^*	R_{Sm}^*	Baricentro	τ
H_2O	8,90	8,89	15497	0,0042
DBSO	20,25	12,54	15475	0,0677
PTSO	20,85	13,37	15492	0,1114
TPPO	23,69	12,80	15523	0,1298

* O parâmetro de intensidade R é a razão entre as intensidade dadas por $R_{Sm} = \frac{{}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{9/2}}{{}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{5/2}}$ e $R_{Eu} = \frac{{}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2}{{}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1}$ para o samário e európio respectivamente.

4.3. Espectroscopia fotoluminescente dos estados tripletos do TTA⁻

A transferência de energia intramolecular em complexos de lantanídeos tem sido amplamente investigada. Este fenômeno foi inicialmente estudado por Weissman [23] através da descrição da intensidade da luminescência de certos compostos orgânicos de európio, e sendo posteriormente observado por outros autores [24].

Nesta seção serão analisados os dados experimentais referentes aos espectros de emissão dos complexos de Gd^{3+} (Figuras 4.6-4.7), os quais permitem determinar a posição dos estados tripletos excitados de menor energia dos ligantes nos complexos estudados neste projeto.

Figura 4.7. Espectro de emissão do $[Gd(TTA)_3(H_2O)_2]$ a 77 K, $\lambda_{ex}=337$ nm.

Os espectros de emissão dos complexos com Gd^{3+} a 77 K dos compostos, $[Gd(TTA)_3(H_2O)_2]$ e $[Gd(TTA)_3(TPPO)_2]$ (Figuras 4.6-4.7), na região espectral de 400 a 700 nm não mostram linhas referentes às transições do íon terra rara, e sim, a fosforescência dos ligantes [1,5,16]. Este resultado é esperado uma vez que o primeiro estado excitado ${}^6P_{7/2}$ do Gd^{3+} encontram-se em torno de 32000 cm^{-1} , possibilitando o estudo da fosforescência dos

estados excitados do TTA. Os espectros de emissão foram registrados monitorando a excitação na banda do ligante em 370 nm [1,8,16].

Figura 4.8. Espectro de emissão do complexo [Gd(TTA)₃(TPPO)₂] a 77 K, λ_{ex} =370 nm.

As bandas de emissão centradas em torno de 525 nm nos sistemas são compostas por três picos correspondentes, a emissão característica dos três estados tripletos referentes aos ânions TTA⁻. Foram detectadas bandas de emissão fracas em torno de 400 nm, (Figura 4.7), que poderá ser associada à fluorescência dos estados singletos do β-dicetonato ligantes. Isto indica que a conversão interna e o cruzamento intersistema, para o estado triplete mais baixo na molécula de TTA⁻ estão operantes.

Os β-dicetonatos de Gd³⁺ contendo ligantes sulfóxidos foram estudados por Menezes [16] e os espectros de fosforescência dos complexos apresentaram perfis semelhantes ao complexo [Gd(TTA)₃(TPPO)₂].

Os espectros de emissão dos complexos de európio e samário à temperatura ambiente e a 77 K não apresentam picos correspondentes ao estado tripleto (T) dos contra-íons β -dicetonato (Figura 4.8), indicando que a energia de transferência do estado tripleto para o íon TR^{3+} é muito eficiente sugerindo que estes complexos são altamente luminescentes, e conseqüentemente apresentam-se como fortes candidatos na aplicação em dispositivos eletroluminescentes.

Figura 4.9. Espectro de emissão dos complexos [Gd(TTA)₃(TPPO)₂] (preto), [Eu(TTA)₃(TPPO)₂] (vermelho) e [Sm(TTA)₃(TPPO)₂] (azul) registradas a temperatura 77 K.

5.4. Referências

- [1] Sá G.F. de, Malta O.L., Donegá C.M., Simas A.M., Longo R.L., Santa-Cruz P.A., Silva Jr. E.F. *Coord. Chem. Rev.* **196**, 165(2000).
- [2] Bünzli, J-C. G. in “*Lanthanide Probes in Life Chemical Earth Sciences*”, Edited by J-C. G. Bünzli and G. R. Chopin, Elsevier, New York, (1989).
- [3] Blasse G., Grabmaier B.C., “*Luminescence Materials*”; Springer Verlag; Heidelberg, (1994).
- [4] Malta O.L., Ribeiro S.J.L., Faucher M., Porcher P., *J. Phys. Chem. Sol.*, **52**, 587 (1991).
- [5] Malta O. L., Brito H. F., Menezes J. F. S., Gonçalves e Silva F. R., Alves Jr. S., Farias Jr. F.S., Andrade A.V. M., *J. Lum.*, **75**(3) 255 (1997).
- [6] Brito H.F., Constantino V. R. L., Bizeto M. A. *J. Alloys Comp.* **311**(2) 159 (2000).
- [7] Brito H.F. “*Propriedades Luminescentes dos Elementos do Bloco-f*”, Tese de Livre-docência, IQ-USP, São Paulo (2000).
- [8] Porcher P., Caro P.E., “*Étude en Phase Solide du Chelate de Dipivaloulmethane di Europium*”, *Simi. Chim. Etat. Solide.*, **5**, 141(1972).
- [9] Bermudez V.Z., Carlos L.D., Silva M.M., Smith M.J., *J. Phys. Chem.Phys.*, **112** (7) 3293, (2000).
- [10] Brill A., Veenis W.De J., *J. Res. Nat. Bureau Stand.*, **80A**, 401 (1976).
- [11] Brill, A., Veenis W.De J., *J.Electrochem.Soc.*, **123**, 396 (1976).
- [12] Brill A.; Veenis W.De J., *Philips J. Res.*, **33**, 124 (1978).
- [13] Brill A; “*Absolute efficiencies of phosphors with ultraviolet and cathode-ray excitation in: Luminescence of Organic and Inorganic Materials*”, Ed. Kallman e Spruch, 479 (1962).
- [14] Donegá C.M.; Alves S.Jr.; de Sá G.F., *J.Chem.Soc., Chem. Commun.* 1199, (1996).
- [15] Donegá C.M., Ribeiro S.L., Gonçalves R.R., Blasse G., *J.Phys.Chem.Solids*, **57** (11) 1727, (1996).

- [16] Menezes, J.F.S, "*Estudo Fotoluminescente de trisenoiltrifluoroacetatos de lantanídeos com sulfóxidos*", Tese de Doutorado, IQ-USP, São Paulo (1999).
- [17] Richardson F.S., *Chem. Rev.*, **82**, 541 (1982).
- [18] Brito H.F., Malta O.L., Felinto M.C.F.C., Teotonio E.E.S., Menezes J.F.S., Silva C.F.B., Tomiyama C.S., Carvalho C.A.A. "*Luminescence investigation of the Sm(III)- β -diketonates with sulfoxides, phosphine oxides and amides ligands*" Trabalho aceito pelo *J. Alloys and Compounds*.
- [19] May P. S., Metcalf D. H., Richardson F. S., Carter R. C., Miller C. E., *J. Lumin.* **51**, 249 (1992).
- [20] Beaury L., Hölsä J., Korventausta J., Krupa J.C., Lamminmäki R. J., Porcher P., Rahiala H., Säilynoja E., *Acta Physica Polonica A*, **90** 1203 (1997).
- [21] Gruber J.B., Bahram Z., Reid M. F., *Phys. Rev.*, **60** 15643 (1999).
- [22] Stevens S. B., Morrison C. A., Seltezer M. D., Hills M. E., Gruber J. B., *J. Appl. Phys.*, **70** 948 (1991).
- [23] Weissman S.I., *J. Chem. Phys.*, **10**, 214, (1942).
- [24]. Buoro-Core G.F., Li H., Marciniak B., *Coord. Chem. Rev.*, **99**, 55 (1990).

Capítulo 5

Eletroluminescência

- 5.1. Estrutura dos dispositivos**
- 5.2. Propriedades
fotoluminescentes dos
dispositivos**
- 5.3. Propriedades
eletroluminescentes dos
dispositivos**
- 5.4. Referências**

5.1. Estrutura dos dispositivos eletroluminescentes

Os dispositivos orgânicos emissores de luz (organic lighting emitting device OLED) são geralmente obtidos empregando-se a tecnologia de filmes finos, que são depositados sobre um substrato por evaporação térmica formando uma heterojunção entre os materiais moleculares orgânicos [1].

A estrutura básica dos dispositivos utilizando compostos orgânicos e complexos metálicos apresenta uma configuração do tipo: ânodo - transportador de buracos - centro emissor - injetor de elétrons - cátodo (Figura 5.1).

Figura 5.1. Estrutura dos dispositivos eletroluminescentes orgânicos.

Métodos de deposição por evaporação a vácuo são muito utilizados na construção de dispositivos EL de filmes finos. Tal processo é dividido em dois grupos: o método de deposição física a vácuo (physical vapor deposition - PVD), que geralmente é utilizado para construção de OLED e o método de deposição química a vácuo (chemical vapor deposition - CVD) utilizado para construção de dispositivos inorgânicos [2]. Em ambos os processos, os precursores devem

apresentar algumas propriedades importantes tais como: estabilidade termodinâmica e alta volatilidade [3-5].

Os filmes são formados normalmente pela deposição dos compostos sobre um substrato transparente, que varia em composição dependendo da temperatura de processamento, em geral são utilizados substratos de vidro. A primeira camada depositada sobre o substrato é normalmente um eletrodo condutor transparente (ECT), sendo o mais usado o ITO (óxido de índio-estanho), com uma resistividade variando entre 10-20 ohms/m² e espessura variando entre 300-500 nm. Após a deposição do ECT, são depositadas sequencialmente as camadas do: transportador de buracos, fósforo emissor, injetor de elétrons (filmes variando entre 10 a 100 nm) e finalmente a camada de metal ou liga (cerca de 100 a 500 nm), que normalmente serve tanto como eletrodo, quanto refletor ótico (Figura 5.1) [6,7]. A taxa de deposição varia entre 0,2 – 0,4 nm/s para os compostos orgânicos e cerca de 1 nm/s para os metais [8-15].

O composto geralmente usado como transportador de buracos, é a *N,N'-difenil-N,N'-bis(3-metilfenil)-1,1'-bifenil-4,4'-diamina* (TPD) devido a apresentar alta mobilidade de deslocamento de buracos (10⁻³ cm²/Vs). O composto usado como centro emissor varia conforme a disponibilidade e a propriedade por ele apresentada, pode-se usar diretamente o complexo de terra rara ou outros compostos que apresentem eletroluminescência. O complexo *tris(8-quinolinolato) de alumínio (III)* (Alq) tem sido bastante utilizado como injetor de elétrons contribuindo para o aumento da eficiência eletroluminescente dos dispositivos. E finalmente como eletrodo (superior) frequentemente é usada uma camada com os metais Mg:Ag (10:1) depositados simultaneamente (que demonstram uma alta reflexibilidade e facilidade de processamento) ou alternativamente uma camada de Al ou Mg:In [8-15].

A deposição por PVD de um material sobre um substrato, previamente preparado, é feita através de evaporação por alto-vácuo em unidades evaporadoras convencionais (Figura 5.2) [2].

Figura 5.2: Unidade evaporadora Auto 306 Edwards BOC com câmara de vidro.

As unidades evaporadoras constam basicamente de uma campânula de vidro ou de metal, dentro da qual é montado o sistema de evaporação, mantida em vácuo por um sistema de bombas de pré-vácuo e alto-vácuo (Figura 5.3) [2].

Figura 5.3. Desenho esquemático de uma unidade evaporadora: 1) geradores de alta corrente ou alta tensão, 2) campânula de Pirex, 3) válvula, 4) armadilha de N_2 líquido, 5) bomba difusora, 6) bomba mecânica, 7) medidor de alto vácuo, 8) admissão de ar.

A deposição pode ser feita numa unidade evaporadora por bombardeamento eletrônico ou simples aquecimento da amostra. No primeiro método, o material é colocado dentro de um cadinho cilíndrico de paredes finas, com diâmetro, profundidade e composição adequados para cada caso.

Para evaporação por bombardeamento de elétrons, em geral, os elétrons emitidos por um filamento de tungstênio são focalizados eletrostaticamente exatamente sobre o material que se quer evaporar. O controle de foco pode ser ajustado externamente observando o ponto formado pelo feixe eletrônico sobre o material. Deve-se usar óculos de segurança ou uma lâmina escura, durante o processo de focalização, para evitar raios ultravioletas.

A Figura 5.4 [16] mostra um sistema de bombardeamento de elétrons com focalização eletrostática, onde se encontra um cadinho de carbono montado sobre um bloco retangular, que por sua vez está fixo num prato cilíndrico dotado de reentrâncias. O prato gira em torno do seu eixo através da movimentação da corrente acoplada a rodas dentadas. O eixo à direita do desenho pode ser girado externamente à campânula, possibilitando o ajuste de altura do conjunto do prato cilíndrico e também o posicionamento de diferentes cadinhos. O cadinho da direita, no prato giratório, está posicionado para ser utilizado, concêntrico ao cadinho está o filamento de tungstênio o emissor de elétrons, o colimador e focalizador do feixe. A polarização elétrica e a alimentação do filamento são feitas pelos condutores de cobre em forma de malha. "Postes" de cerâmica isolam eletricamente as peças metálicas conforme a polarização necessária.

É importante salientar que este sistema também pode ser usado para evaporação térmica, sendo necessário apenas passar uma corrente elétrica através do filamento o qual aquece e provoca a evaporação da amostra.

Figura 5.4. Sistema de bombardeamento de elétrons com focalização eletrostática.

Alguns métodos de determinação de espessura dos filmes, efetuada durante o processo de crescimento da película, são usuais em sistemas completos e sofisticados de evaporação a vácuo. Um método muito utilizado baseia-se no incremento da frequência de oscilação de um cristal, que é inversamente proporcional à massa sobre o cristal de quartzo [16]. O cristal é posicionado junto às lâminas sobre as quais se deposita o material em estudo. Deve-se ter o cuidado de comparar estas com medidas mais diretas, por exemplo, por perfilometria ou elipsometria, já que a deposição sobre o cristal pode ser diferente da que ocorre sobre o substrato onde se fixa o alvo em questão. É sabido que o processo de formação da película depende da superfície sobre a qual a deposição está sendo efetuada, do ângulo de incidência do material sobre o substrato e ainda das condições térmicas durante e depois do processo de deposição [2]. Assim, uma vez escolhido o cadinho a ser utilizado, deve-se estudar o posicionamento relativo das lâminas que receberão o material do alvo, o cristal e a fonte da evaporação, a fim de obter a melhor uniformidade possível de deposição do material.

No presente trabalho utilizou-se como substrato, para construção dos dispositivos eletroluminescentes, placas de vidro revestidas com ITO (5x7x0,7 mm, $R_s \leq 20 \, \Omega$ Delta Technologies Limited), que foram limpas através de banhos sucessivos em ultrassom com:

solução de detergente, tolueno e álcool isopropílico, sendo secos em estufa e mantidos por 20 minutos em dessecador a vácuo.

As deposições dos compostos foram efetuadas em uma unidade evaporadora a vácuo em cadinho de carbono (Eletron Beam Coating System Edwards E306A) localizada no Laboratório de Materiais Magnéticos (LMM) no Departamento de Física dos Materiais do Instituto de Física da Universidade de São Paulo sob coordenação do Prof. Dr. Antônio Domingues. Os dispositivos eletroluminescentes também foram preparados no Laboratório de Optoeletrônica no Departamento de Física da Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro sob coordenação do Prof. Dr. Marco Cremona. Neste caso as amostras foram evaporadas em barquinhas de aço.

As espessuras foram medidas por método indireto através da diferença de frequência de oscilação por um cristal de quartzo e por método direto com o auxílio de um perfilômetro (Alpha-step 200 - Tencor) medidas no Departamento de Física Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Três tipos de dispositivos foram construídos por deposições sucessivas dos compostos sobre substratos de vidro revestidos com ITO, sendo as camadas constituídas pelas seguintes substâncias:

- (1) TPD/[Eu(TTA)₃(TPPO)₂] /Alq₃ /Al
- (2) MTCD/[Eu(TTA)₃(TPPO)₂] /Al
- (3) MTCD/[Eu(TTA)₃(TPPO)₂] /Alq₃ /Al

onde o TDP = N,N'-difenil-N,N'-bis (3-metilfenil)-1,1'-bifenil-4,4'-diamina (TCI America 99%) e o MTCD = 1-(3-metilfenil)-1,2,3,4-tetrahydroquinolina-6-carboxialdeído-1,1'-difenilhidrazona atuam como transportadores moleculares de buracos, o complexo [Eu(TTA)₃(TPPO)₂] como camada emissora, Alq₃ = complexo tris(8-quinolinolato)alumino(III)

(TCI America) como transportador de elétrons e Al = alumínio metálico (Aldrich 99,999 %) como eletrodo e refletor.

O limite da pressão da unidade evaporadora encontra-se na ordem de 10^{-7} mBar, mas para deposição dos compostos orgânicos foi utilizada uma pressão em torno de 10^{-5} mBar e para o alumínio na ordem de 10^{-6} mBar [17].

A Tabela 5.1 apresenta os dados referentes às deposições por evaporação a vácuo. As espessuras propostas neste trabalho advêm de uma média de espessuras utilizadas em dispositivos semelhante aos três acima citados [18-20].

Tabela 5.1. Dados relativos à pressão, espessuras e taxa de deposição por evaporação a vácuo.

Composto s	Pressão (mBar)	Taxa (Å /s)	Espessura * (Å)	Espessura * * (Å)
MTCD	1×10^{-5}	2-4	202	400
TPD	3×10^{-5}	2-4	240	400
complexo	5×10^{-5}	2-4	560	400
Alq ₃	1×10^{-5}	2-5	233	400
Al	6×10^{-6}	7-9	2000	2000

* Espessuras relativas, por método indireto.

* * Espessuras reais, por método direto.

5.2. Propriedades fotoluminescentes dos dispositivos

O dispositivo com as camadas de TPD, [Eu(TTA)₃(TPPO)₂] e Alq₃ sobre substrato de vidro foi construído para analisar as propriedades fotoluminescentes dos filmes formados. A partir do espectro fotoluminescente deste dispositivo (Figura 5.5), observa-se as transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ ($J = 0-4$) entre 420 a 720 nm características do íon Eu^{3+} . A banda larga e de baixa intensidade na região entre 450 e 575 nm pode ser atribuída à emissão do complexo Alq₃. A

banda estreita com alta intensidade na região de 612 nm pode ser atribuída à transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ do íon Eu^{3+} , sendo responsável pela cor vermelha da emissão dos filmes. Nota-se também uma banda larga de baixa entre 450 nm e 575 nm que corresponde à emissão do complexo Alq_3 que apresenta emissão característica de cor verde [20,21]. Estes resultados sugerem que o complexo $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2]$ forma filmes através deste processo de evaporação a vácuo e suas características fotoluminescentes pouco afetadas pelos outros compostos. Este comportamento se dá em razão do efeito sinérgico propiciado pela saturação da esfera de coordenação através da forte ligação do íon Eu^{3+} com a β -dicetona e o TPPO, mantendo a estabilidade do complexo quando aquecido, evaporado e depositado [22].

Figura 5.5. Espectro de emissão do dispositivo formado pelas camadas de TPD, $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2]$ e Alq_3 sobre substrato de vidro ($\lambda_{\text{exc.}} = 394 \text{ nm}$).

A partir do espectro fotoluminescente do dispositivo, contendo filmes de TPD, $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2]$ e Alq_3 (Figura 5.5), foram determinados os parâmetros de intensidade experimentais Ω_2 e Ω_4 para as transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ e $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$ do íon Eu^{3+} por meio das expressões apresentadas no Capítulo 4 (Equações 4.1 a 4.4), assim como, o tempo de vida obtido a partir da curva de decaimento possibilitando o cálculo da eficiência quântica. Estes dados estão sumarizados na Tabela 5.2. Para efeito de comparação, consta nesta tabela também os dados referentes aos compostos $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2]$ e $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ na forma cristalina.

Tabela 5.2. Parâmetros de intensidade experimentais Ω_λ , R_{02} , coeficiente de emissão espontânea (A), tempo de vida e eficiência quântica dos complexos $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2]$ e $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ e filme contendo o complexo $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2]$.

Composto	$\Omega_{2 \text{ exp}}$	$\Omega_{4 \text{ exp}}$	R_{02}	τ	A_{rad}	A_{nrad}	η
$[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$	33,2	4,6	0,0130	0,26	1110	2730	29,0
$[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2]$	41,5	9,9	0,0012	0,50	1444	560	72,0
Filme*	40,7	7,3	0,0009	0,46	1385	765	64,4

* $\text{TPD}/[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2] / \text{Alq}_3 / \text{Al}$

Percebe-se que os valores dos parâmetros de intensidade do complexo $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2]$ não são alterados significativamente quando o complexo está na forma de filme entre os compostos TPD e Alq_3 , quando comparado ao complexo na forma cristalina (Tabela 5.2), sugerindo que o ambiente químico ao redor do íon Eu^{3+} não é muito afetado e grande parte de suas propriedades fotoluminescentes estudadas no Capítulo 4 são preservadas.

5.3. Propriedades eletroluminescentes dos dispositivos

Foi aplicada corrente contínua (CC) nos dispositivos com o auxílio de fios condutores e uma fonte de diferença de potencial. A configuração elétrica, para aplicação da corrente elétrica, consiste de um circuito (Figura 5.6), onde uma fonte de energia elétrica, uma resistência, um voltímetro e um amperímetro estão conectados para medir as características elétricas do dispositivo orgânico emissor de luz (OLED).

Figura 5.6. Circuito para aplicação de corrente contínua sendo A = amperímetro, V = voltímetro, R = resistência e OLED = dispositivo orgânico emissor de luz.

No estudo das propriedades eletroluminescentes para o complexo $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2]$ foram utilizados os três dispositivos construídos: TPD/ $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2]$ /Alq₃ /Al (1), MTCD/ $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2]$ /Alq₃ /Al (3) e MTCD/ $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2]$ /Al (2). Observou-se o fenômeno da eletroluminescência para os três dispositivos, que apresentam emissão vermelha característica do íon Eu^{3+} . Porém, para o dispositivo (1) não foi possível medir suas propriedades EL devido à baixa intensidade de emissão apresentada.

Em dispositivos do tipo tricamada (Figura 5.7) a emissão eletroluminescente é provocada pela injeção de corrente nos contatos elétricos. Os elétrons e os buracos são transportados através das respectivas camadas até a camada emissora. A recombinação buraco

elétron gera energia e esta é transferida ao complexo de terra rara que emite na região do visível [22-25].

Figura 5.7. Mecanismo de recombinação buraco-elétron em um dispositivo EL orgânico, CTE = camada transportadora de elétrons, CE = camada emissora e CTB = camada transportadora de buracos.

Para analisar o comportamento elétrico e a eficiência dos dispositivos eletroluminescentes é necessário medir as curvas de voltagem versus densidade de corrente e voltagem versus luminância. A intensidade de emissão foi medida com o auxílio de um optômetro (United Detector Technology 350 linear/log optometer) localizado no Laboratório de Optoeletrônica no Departamento de Física da Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

A curva da diferença de potencial versus a densidade de corrente medida para o dispositivo (3) (Figura 5.8.a) mostra que a densidade de corrente que passa pelo dispositivo (área = $0,25 \text{ cm}^2$) começa a aumentar em torno de 20 V e chega no seu máximo em $5,3 \text{ mA/cm}^2$.

Figura 5.8. Curvas: a) voltagem versus densidade de corrente e b) voltagem versus luminância para o dispositivo (3).

A Figura 5.8.b mostra a curva de voltagem versus luminância para o dispositivo (3). A emissão do dispositivo começa a ser notada em torno de 20 V. O máximo de luminância ocorre em torno de 5×10^{-3} cd/m². Percebeu-se que o dispositivo tem uma baixa luminância em relação a outros dispositivos já publicados como observado na Tabela 5.3 [20, 26-28]. Este problema pode ser resolvido pela otimização do dispositivo, encontrando as espessuras ideais para que a recombinação buraco elétron ocorra adequadamente. Quando se aplica uma voltagem acima de 30 V, o dispositivo é danificado. Isto ocorre devido ao aumento da temperatura e a curtos circuitos, problemas advindos da alta densidade de corrente que passa pelo dispositivo.

Tabela 5.3. Valores de eficiências apresentadas por dispositivos utilizando diferentes compostos como camadas emissoras.

Camada emissora	d.d.p.(V)	Eficiência (cd/A)	Referência
dispositivo (3)	24	0,0001	Este trabalho
dispositivo (2)	17	0,0011	Este trabalho
[Eu(TTA) ₃ (phen*)] em CBP* (1%)	12	0,5050	20
[Eu(TTA) ₃] em PMPS*	16	0,0020	26
[Eu(TTA) ₃ (phen)]	16	0,0300	27
[Eu(DBM*) ₃ (phen)] em TPD (1:3)	18	0,8200	28

* phen = 1,10 - fenantrolina, CBP = 4,4'-N,N'-dicarboazol-bifenil, PMPS = poli(metilfenilsilano), DBM = dibenzoilmetano.

As curvas de voltagem versus densidade de corrente (Figura 5.9.a) e voltagem versus luminância (Figura 5.9.b) para o dispositivo (2) apresentam perfis parecidos com as curvas medidas para o dispositivo (3) o que mostra que as propriedades elétricas são semelhantes para ambos dispositivos. Porém a densidade de corrente para o dispositivo (2) aumenta quase linearmente com a aplicação da diferença de potencial e a partir de 24 V o dispositivo começa a degradar e apresentar valores inconstantes como aconteceu ao dispositivo (3) quando aplicada uma voltagem acima de 30 V. Este comportamento poder ser atribuído à menor espessura do dispositivo (2) em relação ao (3) (duas e três camadas de 400 Å cada, respectivamente), que facilita a passagem de corrente entre os filmes, aumentando a densidade de corrente e temperatura mais rapidamente, provocando a degradação dos filmes.

Figura 5.9. Curvas (a) voltagem versus densidade de corrente e (b) voltagem versus luminância para o dispositivo (2).

Um aspecto relevante a ser notado é que o dispositivo de bicamadas (2) também apresenta eletroluminescência, o que significa que os elétrons injetados pelo eletrodo de Al chegam à heterojunção entre o complexo $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2]$ e o MTCD. Podemos sugerir então que o complexo $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2]$ tem propriedades de transportador de elétron, esse fenômeno também foi notado por alguns pesquisadores segundo publicações recentes [29-30] e afirma-se que esta propriedade pode diminuir o custo de produção dos dispositivos EL orgânicos devido ao emprego de menor quantidade de compostos e processos de deposição e chegar a resultados semelhantes aos dispositivos de tricamada.

Sabendo-se que quanto maior a luminância emitida e menor densidade de corrente que passa pelo dispositivo, maior será a eficiência apresentada pelo OLED, podemos traçar curvas de eficiência (em cd/A) versus d.d.p. (em V) e saber em que voltagem o dispositivo apresenta maior eficiência luminescente.

Analisando a curva apresentada na Figura 5.10, pode-se perceber um máximo de eficiência em torno de 28 V para o dispositivo (3), valor coerente com dispositivos construídos por outros grupos de pesquisa na área de eletroluminescência [20, 26-28].

Figura 5.10. Curva da voltagem versus a eficiência do dispositivo (3).

Figura 5.11. Curva da voltagem versus a eficiência do dispositivo (2).

Através da Figura 5.11 pode-se observar que o dispositivo (2) pode alcançar uma eficiência máxima de 0,0011 cd/A a 23 V. Ao analisar a Tabela 5.3, pode-se perceber que os dispositivos (3) e (2) apresentam eficiência semelhantes, porém, menor que as apresentadas por dispositivos estudados por outros grupos de pesquisa em eletroluminescência, sendo necessário otimizar o processo empregado neste trabalho. Podemos inferir que o uso de bicamadas não alterou significativamente as propriedades EL dos dispositivos sugerindo que o complexo apresenta propriedades de transportador de elétrons, o que dispensa o uso do complexo de Alq₃, abaixando assim o custo do processo de fabricação do dispositivo utilizando o complexo [Eu(TTA)₃(TPPO)₂].

Foram obtidos espectros EL através de um Espectrofluorímetro Photon Technology International S/N 1469, medidos à temperatura ambiente para os dispositivos (3) e (2). Pode-se observar no espectro eletroluminescente (Figura 5.12) uma banda estreita e intensa na região de 612 nm que podemos atribuir à transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$, pode-se observar também a presença de uma banda pouco intensa referente à transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ na região de 580 nm. A presença destas transições características do íon Eu³⁺ (Capítulo 4) confirmam a ocorrência do fenômeno da eletroluminescência pela excitação e populações dos níveis emissores do íon Eu³⁺ através da passagem de corrente elétrica pelo dispositivo.

Figura 5.12. Espectro eletroluminescente para o sistema MTCD/ $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2]$ /Alq₃/ Al registrados à temperatura ambiente aplicando 17,5 V.

A Figura 5.13 apresenta o espectro de emissão eletroluminescente para o dispositivo (2) e fotoluminescente para o composto $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2]$ na forma cristalina. Pode-se perceber que os perfis dos espectros são bem semelhantes, nota-se apenas a perda da resolução das bandas de emissão, este fenômeno pode estar relacionado às diferenças nos mecanismo de excitação e população dos níveis emissores do íon Eu^{3+} devido ao emprego de corrente elétrica. Além disso, a baixa intensidade de emissão EL, assim como, o aumento da temperatura do dispositivo com o aumento da densidade de corrente, podem propiciar o abaixamento da resolução espectral. Pode-se observar uma banda intensa na região de 612 nm que pode ser atribuída à transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ do íon Eu^{3+} . Pode-se observar também o aparecimento das transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$, $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ e $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_3$ e ainda uma pequena banda na região de 537 nm proveniente do nível $^5\text{D}_1$ [31].

Figura 5.13. Espectros eletroluminescente para o sistema MTCD/ $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2]$ /Al registrados à temperatura ambiente aplicando 17,5 V (vermelho) e fotoluminescente para o composto $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2]$ na forma cristalina $\lambda_{\text{exc.}}$ 394 nm (azul).

Além da eficiência do dispositivo outro fator importante para caracterização é a cor emitida pelos dispositivos eletroluminescentes. Observando a Figura 5.14, pode-se perceber que conforme aumenta a diferença de potencial, as intensidades das bandas emitidas pelo dispositivo (2) aumentam proporcionalmente, indicando que o aumento da corrente controla apenas a intensidade de emissão e não a cor da emissão eletroluminescente do dispositivo.

Figura 5.14. Espectro eletroluminescente para o sistema MTCD/ [Eu(TTA)₃(TPPO)₂]/Alq₃/ Al registrados a temperatura ambiente aplicando voltagem com diferentes valores.

Hu *et al.* [21] observou que ao utilizar [Eu(DBM)₃(TPPO)] como camada emissora a cor alterava-se dependendo da diferença de potencial aplicada ao dispositivo (Figura 5.15), atribuindo este comportamento à passagem de buracos para a camada transportadora de elétrons, resolvendo este problema adicionando ao dispositivo uma camada bloqueadora de buracos (4,4'-N,N'-dicarboazol-bifenil = CBP). Outra solução seria usar complexos transportadores de elétrons e dispositivos de bicamadas, como é o caso do presente trabalho.

Figura 5.15. Espectros eletroluminescentes com estrutura a) ITO/TPD/ [Eu(DBM)₃(TPPO)] /BCP/Alq₃/ Mg:Ag e b) ITO/TPD/ [Eu(DBM)₃(TPPO)]/Alq₃/ Mg:Ag.

As cores na região do espectro visível podem ser reproduzidas pela combinação criteriosa de três componentes monocromáticas. A comissão Internacional de l'Eclairage (CIE) tem adotado um colorímetro padrão que representa os atributos de cor através de um diagrama tridimensional. Os vetores cartesianos deste diagrama tridimensional são derivados dos estímulos espectrais $\bar{x}(\lambda)$, $\bar{y}(\lambda)$ e $\bar{z}(\lambda)$ (Figura 5.16) gerados no olho humano devido à incidência de luz. A curva $\bar{y}(\lambda)$, por exemplo, corresponde à resposta fotônica da cor verde do olho e também compreende toda a região do visível, esta curva é normalizada em um pico em 550nm [15].

Figura 5.16. Curvas das cores padrões CIE para $\bar{x}(\lambda)$, $\bar{y}(\lambda)$ e $\bar{z}(\lambda)$.

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

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

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

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

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

$$X = \int d\lambda \phi(\lambda) \bar{x}(\lambda)$$

$$Y = \int d\lambda \phi(\lambda) \bar{y}(\lambda)$$

$$Z = \int d\lambda \phi(\lambda) \bar{z}(\lambda)$$

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

Geralmente, identificam-se apenas os valores de x e y , já que z pode ser determinado facilmente a partir de x e y . Em outras palavras, o mapa de cor pode ser expresso como uma projeção bidimensional num plano xy . Este plano é definido como o diagrama de cromaticidade padrão CIE (Figura 5.17). Todas as cores do espectro visível podem ser representadas neste diagrama através da determinação dos valores de x e y . Para dispositivos "full-color" é necessário que os pontos, calculados a partir da emissão dos dispositivos, encontrem-se nos vértices do triângulo CIE, que correspondem às cores primárias vermelho, verde e azul [15,32].

Figura 5.17. Diagrama de cromaticidade CIE ilustrando as cores da região espectral do visível.

Os valores x e y para os dispositivos (3) e (2) e para o complexo $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2]$ na forma cristalina foram calculados a partir dos respectivos espectros de emissão eletroluminescentes e fotoluminescente, sendo $x=0,66$ e $y=0,33$ para o dispositivo (3), $x=0,65$ e $y=0,33$ para o dispositivo (2) e $x=0,67$ e $y=0,33$ para o complexo na forma cristalina.

Analisando a Figura 5.18 podemos perceber que os pontos estão bem próximos ao vértice pertencente à região do vermelho do gráfico CIE evidenciando que os dispositivos possuem emissão monocromática dispensando o uso de filtros para obter-se a cor primária vermelha.

Figura 5.18. Diagrama de cromaticidade CIE ilustrando os pontos xy para: A) o dispositivo (2), B) dispositivo(3) e C) complexo $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2]$ na forma cristalina.

Fazendo uma comparação com outros dispositivos eletroluminescentes (Tabela 5.4), percebe-se que os dispositivos construídos neste trabalho apresentam cores dentro da faixa de cor esperado para dispositivos eletroluminescentes vermelhos.

Tabela 5.4. Coordenadas de cores para diferentes materiais luminescentes.

Material luminescente	x	y
$[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2]$	0,67	0,33
dispositivo (3)	0,66	0,33
dispositivo (2)	0,65	0,33
$[\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{TPPO})]$ *	0,64	0,34
ZnS:Sm,Cl **	0,64	0,35
$\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}$ ***	0,60	0,37

* Referência 21.

** Referência 32

*** Referência 33

Referências

- [1] Tang C. W., Van Slyke S. A., *App. Phys. Lett.* **51** 12 (1987).
- [2] Holland, L. “*Vacuum Deposition of Thin Films*”, Chapman and Hall Ltda, London , 6a. edição, (1970).
- [3] Zaitzeva I. G., Kuzmina N.P., Martynenko L.I., *J. Alloys . Comp.*, **225**, 393 (2000)
- [4] Kuzmina N.P., Martynenko L.I., Chugarov N.V., Zaitseva I.G., Grigoriev A.N., Yakushevich A.N, *J. Alloys Cmpmp.* **308**, 158 (2000).
- [5] Sano T., Fujita M., Fujii T., Hamada Y., Shibata K., Kuroki K., *Jpn. J. Appl. Phys.* **34** 1883 (1995).
- [6] Kido J., Hayase H., Hongawa K., Nagai K., Okuyama K., *Appl. Phys. Lett.* **65** (17) 2124 (1994).
- [7] Naka S., Tamekawa M., Terashita T., Okada H., Anada H., Onnagawa H., *Synth. Met.* **91**, 129 (1997).
- [8] Dirr S., Böhler A., Wiese S., Johannes H.-H., Kowalsky W., *Jpn. J. Appl. Phys.* **37** 1457 (1998).
- [9] Edwards A., Chu T.Y., Claude C., Sokolik I., Okamoto Y., Dorsinville R., *Synthetic Metals*, **84**, 433 (1997).
- [10] Edwards A., Claude C., Sokolik I., Chu T.Y., Okamoto Y., Dorsinville R., *J. Appl. Phys.* **82** (4) 1841 (1997).
- [11] Kido J., Ikeda W., Kimura M., Nagai K., *Jpn. J. Appl. Phys.* **35**, L394 (1996).
- [12] Kido J., Nagai K., *J. Alloys Comp.* **192**, 30 (1993).
- [13] Kido J., Nagai K., Ohashi Y., *Chem. Lett.*, **4**, 657 (1990).
- [14] Adachi C., Tokito S., Tsutsui T., Saito S., *Jpn. J. Appl. Phys.*, **27**, L713 (1988).
- [15] Ono. Y. A. "Electroluminescent Displays", World Scientific, Singapore, (1995).

- [16] Eckertová L., “*Physics of Thin Films*”, Plenum Press, Prague (1986).
- [17] Böhler A., Dorr S., Johannes H.-H., Ammermann D., Kowalsky W., *Synth. Met.*, **91**, 95 (1997).
- [18] Cao H., Gao X., Huang C.-H., *Appl. Surf. Sci.* **161**, 443 (2000).
- [19] Okada K., Wang Y.F., Nakaya T., *Synth. Met.*, **97**, 113 (1998).
- [20] Adachi C., Baldo M.A., Forrest S.R., *J. Appl. Phys.*, **87** (11) 8049 (2000).
- [21] Hu W., Matsumura M., Wang M., Jin L., *Jpn. J. Appl. Phys.*, **39**, 6445 (2000).
- [22] Wang K.Z., Li L.J., Liu W.M., Xue Z.Q., Huang C.H., Lin J.H., *Mat. Research Bull.* **31** (8) 993 (1996).
- [23] Liang C., Li W., Hong Z., Liu X., Peng J., Liu L., Lu Z., Xie M., Liu Z., Yu J., Zhao D., *Synth. Met.* **91**, 151 (1997).
- [24] Adachi C., Tsutsui T., Saito S., *Appl. Phys. Lett.* **57** (6) 531 (1990).
- [25] Yakovlev Y.O., Zolin V.F., *Synth. Met.* **91**, 205 (1997).
- [26] Kido J., Nagai K., Okamoto Y., *Chem. Lett.*, 1267 (1991).
- [27] Tsutsui T., Takada N., Saito S., Ogino E., *Appl. Phys. Lett.*, **64**, 1868 (1994).
- [28] Liang C.J., Zhao D., Hong Z.R., Hong D.X., Lin X.Y., Li W.L., Peng J.B., Yu J.Q., Lee C.S., Lee S.T., *Appl. Phys. Lett.*, **76**, 67 (2000).
- [29] Liang C.J., Hong Z.R., Liu X.Y., Zhao D.X., Zhao D., Li W.L., Peng J.B., Yu J.Q., Lee C.S., Lee S.T., *Thin Solid Films*, **359**, 14 (2000).
- [30] Liang C.J., Zhao D., Hong Z.R., Li R.G., Li W.L., Yu J.Q., *Thin Solid Films*, **371**, 207 (2000).
- [31] Hölsa J., Porcher P., *J. Chem. Phys.*, **75** (5) 2108 (1981).
- [32] Rack P.D., Naman A., P.H. Holloway, S-S Sun e R.T. Tuenge, *MRS Bull.* **21** 49 (1996).
- [33] Jüstel T., Nikol H., Ronda C., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **37**, 3084 (1998).

Capítulo 6

Conclusão

6.1 Conclusão

A composição geral dos complexos $[\text{RE}(\text{TTA})_3(\text{L})_2]$ (onde RE = Sm, Eu e Gd, e L = TPPO, DBSO, DPSO e H_2O) foi evidenciada por análise elementar (CHN e complexometria). Os dados obtidos através dos espectros de absorção na região do IV indicaram que a coordenação do contra íon TTA^- e ligantes fosfinóxidos e sulfóxidos ocorre através dos átomos de oxigênio quando comparados com seus respectivos ligantes livres. Os compostos são anidros conforme evidências da análise térmica observando-se também que ocorre um aumento da estabilidade dos complexos de európio em relação ao precursor hidratado segundo a ordem: TPPO > DBSO > DPSO.

Dados de difração de raios-X de monocristal evidenciaram que o complexo $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2]$ cristaliza em um sistema triclinico, com grupo espacial $P\bar{1}$. Oito átomos de oxigênio estão coordenados ao íon central e a esfera de coordenação aproxima-se de um antiprisma quadrado com moléculas de TPPO ocupando faces opostas. Os anéis quelatos do TTA assemelham-se a hélices ao redor do íon európio e as moléculas de TPPO ficam na posição de eixo dessa hélice. A distância média entre os átomos Eu-O é de 2,414 Å nos anéis quelatos formados pelos íons TTA^- é de 2,374 Å para os ligantes TPPO. Em adição, com base na análise dos difratogramas de raios-X pelo método do pó, foi possível agrupar os complexos de samário, európio e gadolínio com ligante TPPO em uma única série isomórfica.

Os espectros de emissão mostram que os desdobramentos das transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_j$ ($J = 0-4$) para o complexo de Eu^{3+} obedecem à regra de seleção de $(2J+1)$ componentes, sugerindo um grupo pontual de baixa simetria que foi confirmada pela análise de difratometria de raios-X para o caso dos complexos contendo TPPO.

A partir dos espectros de luminescência do íon Eu^{3+} , foi possível determinar os parâmetros de intensidade experimental Ω_λ ($\lambda = 2$ e 4) das transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_{1,2,4}$. O alto valor do parâmetro de intensidade Ω_2 dos complexos refletem o comportamento hipersensível da

transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$, indicando que o íon Eu^{3+} encontra-se em um ambiente químico altamente polarizável. Verificou-se que quando a água é substituída pelos ligantes, há um aumento dos valores de Ω_2 , isto é um reflexo de uma maior contribuição covalente para os complexos contendo tais ligantes.

As curvas de decaimento, para os sistemas com o Eu^{3+} , ajustam-se a uma exponencial de primeira ordem, sugerindo que não há outro canal de depopulação para o nível 5D_0 e o valor do tempo de vida indica que o processo de transferência de energia é bastante operante. O tempo de vida curto do nível 5D_0 no sistema precursor, $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$, está associado ao canal de desativação não radiativa em função do acoplamento vibrônico das moléculas de água.

A partir dos valores da taxa de decaimento do nível emissor 5D_0 do íon Eu^{3+} experimental e das contribuições radiativa (A_{rad}) e não radiativa (A_{nr}) foram determinados os valores da eficiência quântica (η) dos complexos. Também foram determinados os rendimentos quânticos (q) de luminescência experimental para os compostos estudados. O aumento da eficiência quântica do nível 5D_0 e do rendimento quântico da emissão em relação ao precursor hidratado, com a incorporação do ligante, foi observado. Os maiores valores de q e η relacionados aos complexos, estão associados a ausência do canal de desativação não radiativo relacionado ao acoplamento vibrônico com as moléculas de H_2O .

Os espectros fotoluminescentes dos complexos sulfóxidos $[\text{Sm}(\text{TTA})_3(\text{L})_2]$, onde $\text{L} = p$ -toluilsulfóxido (PTSO) e dibenzilsulfóxido (DBSO)] mostram que ocorrem desdobramentos das transições $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_J$ ($J = 5/2-11/2$) segundo a regra de seleção de $(J+1/2)$ componentes, sugerindo um grupo pontual de baixa simetria. O parâmetro de intensidade experimental R_{Sm} indica que a substituição das duas moléculas de água pelos ligantes aumenta a intensidade da luminescência na seguinte ordem: $\text{PTSO} > \text{DBSO} > \text{TPPO} > \text{H}_2\text{O}$, ilustrando o comportamento hipersensível da transição $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{9/2}$ e indicando que o íon samário está num ambiente químico altamente polarizável. Os valores de R_{Eu} mostram um comportamento similar ao

encontrado pelos complexos de Sm^{3+} contendo ligantes sulfóxidos e fosfinóxido, corroborando com o caráter dipolo elétrico forçado da transição $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{9/2}$.

As curvas de decaimento luminescente do nível emissor $^4\text{G}_{5/2}$ dos complexos de Sm^{3+} indicam a existência de apenas um sítio de simetria ao redor do íon Sm^{3+} . Quando comparamos os tempos de vida de todos os complexos, estes apresentam maior valor de tempo de vida em relação ao complexo hidratado $[\text{Sm}(\text{TTA})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$, evidenciando que as moléculas de água contribuem efetivamente no processo não radiativo dos complexos de Sm^{3+} .

O espectro de fosforescência do composto $[\text{Gd}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2]$ apresenta bandas referentes aos estados tripletos do TTA^- . É importante ressaltar que estas bandas (~ 525 nm) não são observadas no espectro de emissão dos complexos de európio e samário, indicando que a transferência de energia do estado T de menor energia do TTA^- para o nível emissor $^5\text{D}_0$ do íon Eu^{3+} e $^4\text{G}_{5/2}$ do íon Sm^{3+} é muito eficiente.

Três tipos de dispositivos eletroluminescentes foram construídos utilizando o complexo $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2]$ como camada emissora por deposições sucessivas dos compostos sobre substratos de vidro revestidos com ITO. Com a aplicação de uma diferença de potencial, observou-se o fenômeno da eletroluminescência para os três dispositivos.

Espectros de emissão fotoluminescente medidos para os filmes contendo $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2]$ mostraram a presença das transições características do íon Eu^{3+} e que o complexo preserva suas característica fotoluminescentes quando incorporado entre os filmes de TPD e Alq_3 .

O espectro eletroluminescente do dispositivo contendo o transportador de buracos MTCD apresenta emissão vermelha com bandas referentes às transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_j$ ($j = 0-4$) oriundas do complexo $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2]$. O dispositivo de bicamadas apresentou maior eficiência eletroluminescente (0,0011 cd/A em 23 V).

Os dispositivos apresentam intensidade de emissão dependente da voltagem e monocromática. As coordenadas de cromaticidade para os dispositivos e para o complexo foram determinadas e confirmaram que a cor vermelha emitida está dentro da faixa de cor aceitável para dispositivos eletroluminescentes vermelhos.

Novos desenvolvimentos com relação à construção destes dispositivos podem ser efetuados com a finalidade de otimizar a eficiência da eletroluminescência. Os complexos preparados neste trabalho podem ser aplicados como camadas emissoras por apresentarem propriedades favoráveis a aumentar a eficiência dos dispositivos eletroluminescentes. A funcionalização ou troca dos ligantes também pode contribuir para construção de dispositivos eficientes.

Apêndice

Tabela A.1. Coordenadas atômicas ($\times 10^4$) e parâmetros de deslocamentos isotrópicos equivalentes ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) para o complexo $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2]$. $U(\text{eq})$ é definido como um terço do traço de ortogonalidade do tensor U_{ij} .

	x	y	z	$U(\text{eq})$	SOF
Eu(1)	-5631,2 (2)	8133,9 (2)	12414,64 (7)	24,74 (7)	1
O(1)	-6237 (2)	6699 (2)	12002 (2)	31 (1)	1
O(2)	-4388 (2)	6192 (2)	12725 (1)	32 (1)	1
S(1)	-7511 (1)	6012 (1)	11236 (1)	43 (1)	1
C(1)	-7960 (5)	4888 (4)	11083 (2)	51 (1)	1
C(2)	-7534 (5)	3867 (1)	11421 (1)	54 (1)	1
C(3)	-6812 (4)	3981 (1)	11818 (1)	43 (1)	1
C(4)	-6730 (4)	5109 (1)	11781 (1)	33 (1)	1
C(5)	-6110 (3)	5612 (1)	12112 (1)	30 (1)	1
C(6)	-5381 (4)	4842 (1)	12535 (1)	34 (1)	1
C(7)	-4779 (3)	5186 (1)	12782 (2)	30 (1)	1
C(8)	-3697 (4)	4249 (1)	13156 (1)	39 (1)	1
F(1)	-4007 (3)	3243 (2)	13308 (1)	62 (1)	1
F(2)	-3694 (3)	4629 (2)	13657 (1)	59 (1)	1
F(3)	-2450 (2)	3945 (3)	12867 (1)	62 (1)	1
O(3)	-5083 (3)	8131 (2)	13373 (1)	34 (1)	1
O(4)	-4038 (3)	9113 (2)	12255 (1)	36 (1)	1
S(2)	-5497 (1)	7859 (1)	14670 (1)	56 (1)	1
C(9)	-4914 (6)	8016 (5)	15251 (2)	64 (1)	1
C(10)	-3989 (6)	8540 (5)	15096 (2)	64 (2)	1
C(11)	-3723 (5)	8853 (4)	14484 (2)	47 (1)	1
C(12)	-4489 (4)	8550 (3)	14189 (2)	37 (1)	1
C(13)	-4515 (3)	8716 (3)	13551 (2)	32 (1)	1
C(14)	-3898 (3)	9517 (3)	13190 (2)	32 (1)	1
C(15)	-3744 (3)	9655 (3)	12589 (2)	31 (1)	1
C(16)	-3172 (4)	10638 (4)	12253 (2)	44 (1)	1
F(4)	-2592 (3)	11052 (3)	12558 (1)	73 (1)	1
F(5)	-2347 (3)	10313 (3)	11766 (1)	57 (1)	1
F(6)	-4147 (3)	11578 (3)	12079 (2)	79 (1)	1

O(5)	-6687 (2)	10092 (2)	12772 (1)	34 (1)	1
O(6)	-7199 (2)	9290 (2)	11844 (1)	33 (1)	1
S(3)	-6848 (1)	11983 (1)	13439 (1)	58 (1)	1
C(17)	-7665 (5)	13369 (4)	13617 (2)	57 (1)	1
C(18)	-8730 (5)	13871 (4)	13365 (2)	54 (1)	1
C(19)	-8985 (3)	13181 (3)	13003 (1)	24 (1)	1
C(20)	-7902 (4)	12013 (3)	13013 (2)	34 (1)	1
C(21)	-7638 (3)	10982 (3)	12692 (2)	32 (1)	1
C(22)	-8463 (4)	11057 (3)	12296 (2)	36 (1)	1
C(23)	-8163 (3)	10236 (3)	11911 (2)	31 (1)	1
C(24)	-9051 (4)	10449 (4)	11468 (2)	43 (1)	1
F(7)	-9365 (4)	9518 (3)	11444 (2)	93 (1)	1
F(8)	-8460 (3)	10749 (4)	10929 (1)	88 (1)	1
F(9)	-10158 (2)	11335 (3)	11572 (1)	63 (1)	1
O(7)	-7456 (2)	7783 (2)	13083 (1)	31 (1)	1
P(1)	-8672 (1)	7762 (1)	13521 (1)	29 (1)	1
C(25)	-9753 (3)	7306 (3)	13208 (2)	32 (1)	1
C(26)	-10811 (4)	6973 (3)	13549 (2)	37 (1)	1
C(27)	-11638 (4)	6665 (4)	13282 (2)	42 (1)	1
C(28)	-11409 (4)	6690 (4)	12683 (2)	50 (1)	1
C(29)	-10364 (5)	7034 (5)	12334 (2)	59 (1)	1
C(30)	-9530 (4)	7325 (4)	12602 (2)	46 (1)	1
C(31)	-9572 (4)	9197 (3)	13774 (2)	34 (1)	1
C(32)	-1071 (5)	9875 (4)	13593 (2)	56 (1)	1
C(33)	-1134 (5)	11010 (4)	13762 (2)	73 (2)	1
C(34)	-10848 (5)	11456 (4)	14124 (2)	60 (1)	1
C(35)	-9699 (5)	10797 (4)	14296 (2)	62 (1)	1
C(36)	-9061 (5)	9670 (4)	14117 (2)	54 (1)	1
C(37)	-8260 (4)	6746 (3)	141159 (2)	33 (1)	1
C(38)	-9178 (5)	6653 (4)	14674 (2)	48 (1)	1
C(39)	-8807 (6)	5825 (5)	15134 (2)	59 (1)	1
C(40)	-7527 (6)	5117 (5)	15103 (2)	62 (1)	1
C(41)	-6606 (5)	5222 (4)	14603 (2)	53 (1)	1
C(42)	-6985 (4)	6040 (4)	14131 (2)	41 (1)	1

O(8)	-4267 (2)	7763 (2)	11474 (1)	35 (1)	1
P(2)	-3683 (1)	7252 (1)	10895 (1)	29 (1)	1
C(43)	-2046 (4)	7325 (3)	10635 (2)	31 (1)	1
C(44)	-1197 (4)	6673 (4)	10182 (2)	37 (1)	1
C(45)	13 (4)	6808 (4)	9957 (2)	42 (1)	1
C(46)	402 (4)	7590 (4)	10190 (2)	48 (1)	1
C(47)	-415 (4)	8206 (4)	10647 (2)	47 (1)	1
C(48)	-1637 (4)	8087 (3)	10875 (2)	35 (1)	1
C(49)	-3512 (3)	5702 (3)	10938 (2)	31 (1)	1
C(50)	-2907 (4)	4943 (3)	11380 (2)	40 (1)	1
C(51)	-2712 (4)	3732 (4)	11422 (2)	44 (1)	1
C(52)	-3102 (4)	3280 (4)	11026 (2)	44 (1)	1
C(53)	-3690 (4)	4003 (4)	10585 (2)	45 (1)	1
C(54)	-3896 (4)	5220 (4)	10541 (2)	41 (1)	1
C(55)	-4603 (4)	8003 (3)	10330 (2)	32 (1)	1
C(56)	-4025 (5)	8290 (4)	9759 (2)	51 (1)	1
C(57)	-4760 (6)	8866 (5)	9335 (2)	61 (1)	1
C(58)	-6108 (5)	9143 (4)	9481 (2)	57 (1)	1
C(59)	-6698 (5)	8877 (4)	10055 (2)	50 (1)	1
C(60)	-5963 (4)	8325 (4)	10475 (2)	44 (1)	1

Tabela A.2. Parâmetros de deslocamento anisotrópico ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) para o complexo $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2]$. O fator exponencial de deslocamento anisotrópico apresenta-se na forma: $-2\pi^2[(ha^*)^2 U_{11} + \dots + 2hka^*b^*U_{12}]$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Eu(1)	21,5 (1)	21,8 (1)	28,2 (1)	-5,00 (6)	-3,53 (6)	-2,67 (6)
O(1)	30 (1)	22 (1)	38 (1)	-5 (1)	-6 (1)	-5 (1)
O(2)	28 (1)	23 (1)	41 (1)	-4 (1)	-11 (1)	0 (1)
S(1)	52 (1)	39 (1)	44 (1)	-4 (1)	-18 (1)	-16 (1)
C(1)	63 (3)	54 (3)	48 (3)	-9 (2)	-18 (2)	-27 (2)
C(2)	72 (3)	49 (3)	57 (3)	-11 (2)	-13 (2)	-33 (3)
C(3)	53 (3)	34 (2)	46 (2)	-3 (2)	-12 (2)	-16 (2)
C(4)	32 (2)	33 (2)	33 (2)	-6 (2)	0 (2)	-112 (2)
C(5)	25 (2)	32 (2)	29 (2)	-9 (2)	4 (1)	-8 (2)
C(6)	34 (2)	22 (2)	41 (2)	-2 (2)	-4 (2)	-6 (2)
C(7)	28 (2)	25 (2)	29 (2)	-2 (1)	-3 (1)	-1 (1)
C(8)	35 (2)	28 (2)	48 (2)	2 (2)	-9 (2)	-3 (2)
F(1)	75 (2)	38 (1)	76 (2)	17 (1)	-35 (2)	-17 (1)
F(2)	74 (2)	54 (2)	45 (2)	-5 (1)	-30 (1)	-2 (1)
F(3)	34 (1)	63 (2)	66 (2)	5 (1)	-10 (1)	10 (1)
O(3)	36 (1)	28 (1)	35 (1)	-3 (1)	-8 (1)	-6 (1)
O(4)	35 (1)	42 (2)	34 (1)	-9 (1)	-2 (1)	-16 (1)
S(2)	66 (1)	61 (1)	39 (1)	6 (1)	-8 (1)	-23 (1)
C(9)	85	57 (3)	32 (2)	0 (2)	-8 (2)	-5 (3)
C(10)	99	54 (3)	44 (3)	-10 (2)	-26 (3)	-17 (3)
C(11)	59 (3)	47 (3)	41 (2)	-6 (2)	-18 (2)	-16 (2)
C(12)	43 (2)	31 (2)	32 (2)	-4 (2)	-8 (2)	-3 (2)
C(13)	27 (2)	28 (2)	34 (2)	-6 (2)	-7 (2)	2 (2)
C(14)	27 (2)	32 (2)	35 (2)	-4 (2)	-9 (2)	-5 (2)
C(15)	26 (2)	28 (2)	36 (2)	-6 (2)	-5 (2)	-6 (2)
C(16)	52 (3)	51 (3)	36 (2)	-10 (2)	-5 (2)	-26 (2)
F(4)	110 (3)	92 (2)	49 (2)	-10 (2)	-7 (2)	-76 (2)
F(5)	60 (2)	68 (2)	50 (2)	-18 (1)	14 (1)	-40 (2)
F(6)	69 (2)	50 (2)	95 (2)	24 (2)	-3 (2)	-13 (2)

O(5)	32 (1)	25 (1)	44 (2)	-9 (1)	-12 (1)	0 (1)
O(6)	33 (1)	26 (1)	35 (1)	-6 (1)	-9 (1)	0 (1)
S(3)	57	50 (1)	65 (1)	-23 (1)	-17 (1)	-6 (1)
C(17)	77	44 (3)	54 (3)	-24 (2)	-7 (3)	-21 (3)
C(18)	54 (3)	31 (2)	61 (3)	-12 (2)	3 (2)	3 (2)
C(19)	29 (2)	19 (2)	24 (2)	-6 (1)	-2 (1)	-7 (1)
C(20)	31 (2)	27 (2)	41 (2)	-7 (2)	-4 (2)	-4 (2)
C(21)	28 (2)	27 (2)	37 (2)	-4 (2)	-3 (2)	-5 (2)
C(22)	29 (2)	27 (2)	48 (2)	-10 (2)	-10 (2)	2 (2)
C(23)	25 (2)	27 (2)	38 (2)	-2 (2)	-6 (2)	-6 (2)
C(24)	36 (2)	40 (2)	49 (2)	-5 (2)	-14 (2)	-2 (2)
F(7)	111 (3)	54 (2)v	146 (3)	-10 (2)	-94 (3)	-21 (2)
F(8)	58 (2)	141 (3)	44 (2)	10 (2)	-19 (1)	-5 (2)
F(9)	36 (1)	65 (2)	82 (2)	-22 (2)	-29 (1)	12 (1)
O(7)	23 (1)	33 (1)	33 (1)	-4 (1)	-1 (1)	-6 (1)
P(1)	24 (1)	28 (1)	32 (1)	-5 (1)	0 (1)	-4 (1)
C(25)	25 (2)	27 (2)	39 (2)	-8 (2)	-2 (2)	-3 (1)
C(26)	28 (2)	33 (2)	46 (2)	-3 (2)	0 (2)	-9 (2)
C(27)	29 (2)	34 (2)	59 (3)	-7 (2)	-4 (2)	-7 (2)
C(28)	30 (2)	53 (1)	71 (3)	-23 (2)	-13 (2)	-6 (2)
C(29)	43 (3)	90 (4)	48 (3)	-18 (3)	-9 (2)	-20 (3)
C(30)	35 (2)	60 (3)	45 (2)	-8 (2)	-5 (2)	-17 (2)
C(31)	29 (2)	31 (2)	34 (2)	-4 (2)	2 (2)	-7 (2)
C(32)	46 (3)	28 (2)	93 (4)	-12 (2)	-25 (3)	1 (2)
C(33)	53 (3)	40 (3)	119 (5)	-21 (3)	-23 (3)	6 (2)
C(34)	58 (3)	38 (2)	75 (4)	-19 (2)	1 (3)	-5 (2)
C(35)	70 (3)	49 (3)	68 (3)	-25 (2)	-13 (3)	-9 (3)
C(36)	52 (3)	43 (3)	66 (3)	-25 (2)	-13 (2)	-1 (2)
C(37)	43 (2)	29 (2)	26 (2)	-6 (2)	-4 (2)	-11 (2)
C(38)	46 (3)	53 (3)	37 (2)	-3 (2)	2 (2)	-15 (2)
C(39)	73	69 (3)	36 (2)	-1 (2)	0 (2)	-35 (3)
C(40)	94	50 (3)	47 (3)	13 (2)	-27 (3)	-27 (3)
C(41)	59 (3)	41 (2)	52 (3)	2 (2)	-20 (2)	-4 (2)
C(42)	46 (2)	35 (2)	37 (2)	-4 (2)	-8 (2)	-7 (2)

O(8)	32	34 (1)	35 (1)	-13 (1)	3 (1)	-8 (2)
P(2)	27	28 (1)	29 (1)	-8 (1)	-1 (1)	-6 (2)
C(43)	29 (2)	31 (2)	30 (2)	-4 (2)	-2 (2)	-8 (2)
C(44)	36 (2)	36 (2)	39 (2)	-13 (2)	0 (2)	-11 (2)
C(45)	28 (2)	50 (3)	44 (2)	-15 (2)	4 (2)	-9 (2)
C(46)	33 (2)	55 (3)	57 (3)	-9 (2)	-4 (2)	-16 (2)
C(47)	42 (2)	52 (3)	57 (3)	-19 (2)	-9 (2)	-18 (2)
C(48)	37 (2)	35 (2)	34 (2)	-13 (2)	-7 (2)	-8 (2)
C(49)	27 (2)	29 (2)	29 (2)	-6 (2)	3	-2 (2)
C(50)	46 (2)	34 (2)	32 (2)	-8 (2)	-1 (2)	-5 (2)
C(51)	48 (2)	35 (2)	35 (2)	-2 (2)	0 (2)	0 (2)
C(52)	47 (2)	25 (2)	48 (2)	-6 (2)	9 (2)	-8 (2)
C(53)	44 (2)	36 (2)	60 (3)	-16 (2)	-7 (2)	-13 (2)
C(54)	39 (2)	36 (2)	49 (2)	-8 (2)	-11 (2)	-8 (2)
C(55)	37 (2)	24 (2)	34 (2)	-6 (2)	-7 (2)	-7 (2)
C(56)	48 (3)	56 (3)	40 (2)	3 (2)	-7 (2)	-10 (2)
C(57)	70	59 (3)	47 (3)	7 (2)	-20 (3)	-11 (3)
C(58)	81	29 (2)	68 (3)	-8 (2)	-42 (3)	-5 (2)
C(59)	45 (3)	37 (2)	68 (3)	-16 (2)	-22 (2)	-1 (2)
C(60)	39 (2)	37 (2)	57 (3)	-10 (2)	-12 (2)	-10 (2)

Tabela A.3. Coordenadas dos átomos de hidrogênio ($\times 10^4$) e parâmetros de deslocamento isotrópico ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) para o complexo $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2]$.

	x	y	z	U(eq)	SOF
H (1)	-8446	4971	10797	61	1
H (2)	-7696	3170	11395	65	1
H (3)	-6432	3359	12078	52	1
H (6)	-5457	4086	12645	40	1
H (9)	-5214	7760	15638	76	1
H (10)	-3566	8684	15360	77	1
H (11)	-3100	9223	14299	57	1
H (14)	-3585	9968	13368	38	1
H (17)	-7415	13748	13861	68	1
H (18)	-9269	14636	13426	65	1
H (19)	-9672	13399	12802	29	1
H (22)	-9230	11686	12301	44	1
H (26)	-10968	6955	13957	45	1
H (27)	-12344	6444	13511	51	1
H (28)	-11954	6476	12506	60	1
H (29)	-10225	7070	11926	71	1
H (30)	-8818	7533	12372	55	1
H (32)	-11074	9571	13357	68	1
H (33)	-12105	11470	13630	88	1
H (34)	-11290	12201	14252	72	1
H (35)	-9346	11102	14531	75	1
H (36)	-8275	9230	14231	65	1
H (38)	-10034	7148	14705	57	1
H (39)	-9425	5742	15469	71	1
H (40)	-7285	4569	15419	75	1
H (41)	-5742	4752	14582	63	1
H (42)	-6368	6110	13794	49	1
H (44)	-1454	6141	10032	45	1
H (45)	566	6381	9651	50	1
H (46)	1214	7695	10038	58	1

H (47)	-139	8714	10806	57	1
H (48)	-2179	8510	11184	42	1
H (50)	-2635	5250	11647	47	1
H (51)	-2317	3231	11719	53	1
H (52)	-2966	2469	11056	53	1
H (53)	-3950	3684	10319	54	1
H (54)	-4294	5712	10243	49	1
H (56)	-3121	8091	9659	61	1
H (57)	-4356	9067	8956	73	1
H (58)	-6612	9505	9196	69	1
H (59)	-7602	9077	10156	60	1
H (60)	-6371	8163	10860	52	1