

Alex Lemes Marçal

Obtenção e Caracterização de Filmes Finos Luminescentes

Dissertação apresentada à Universidade Franca
como exigência parcial para obtenção do título
de Mestre em Ciências. Área de concentração:
Química

Orientador: Prof. Dr. Paulo Sérgio Calefi

Universidade de Franca

2010

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

Universidade de Franca

Obtenção e Caracterização de Filmes Finos Luminescentes

Alex Lemes Marçal

Franca

2010

Alex Lemes Marçal

Obtenção e Caracterização de Filmes Finos Luminescentes

Dissertação apresentada à Universidade Franca
como exigência parcial para obtenção do título
de Mestre em Ciências. Área de concentração:
Química

Orientador: Prof. Dr. Paulo Sérgio Calefi.

Universidade de Franca

2010

Alex Lemes Marçal

Dedico

“Primeiramente dedico a Deus por esta conquista e agradeço por toda força, motivação e coragem durante esses anos de caminhada e mesmo sabendo que eu não mereço todo esse amor que vem de cima, por mais que eu saiba que sou mais um de seus filhos que sempre olha para o próprio umbigo e que sempre coloca a vida pessoal na frente, mesmo assim nunca deixei de sentir o seu amor”.

Aos meus pais (Joel e Valdeli)

São em momentos como este que percebemos o quanto a nossa criação influência nas pessoas em que nos transformamos é por isso que sou imensamente grato a vocês por terem me dado apoio, amor, amizade, carinho e compreensão nos momentos mais difíceis desta caminhada.

AMO VOCÊS

Ao Meu Irmão Willian

Quem diria em irmãozinho o quanto você cresceu e se tornou um homem responsável, obrigado pelos vários conselhos e por tantas vezes ter me mostrado uma saída no final do túnel.

AMO VOCÊ.

Ao meu irmãozinho Emerson

Em especial agradeço a você irmãozinho por esses 4 anos de discussões, brincadeiras e ensinamentos que levarei por toda uma vida, graças a você aprendi o valor da ética profissional, bondade e responsabilidade, que Deus continue te abençoando hoje, amanhã e sempre porque você merece.

Ao meu orientador Prof. Dr. Calefi

Agradeço a você Calefi por ter me dado uma oportunidade de ser alguém na vida, por me ensinar a nunca desistir e, que o importante de verdade é aprender com nossos erros, ser perseverante. Pois, embora nossa vida seja um mar de problemas estes sempre possuem uma solução simples, às vezes encoberta pela corria do dia a dia. Obrigado, pois hoje olhando para esses 4 anos de pesquisa sendo orientado por você, percebo o quanto eu aprendi e cresci na vida profissional e pessoal.

Obrigado do fundo do coração

Aos Professores Eduardo e Kátia

É impossível explicar o quanto admiro vocês pela competência, dedicação e carisma com que trabalham, vocês fizeram com que durante esses 4 anos desenvolvendo pesquisa me sentisse em casa. Sempre abertos a discussões, contribuíram não só para o meu trabalho profissional mais também para minha vida me ensinando que o trabalho quando é realizado com carinho, dedicação, confiança e perseverança não tem como dar errado.

A vocês meu muito Obrigado.

A minha namorada Letícia

Nesse momento tão especial jamais poderia deixar de agradecer você, pelo seu amor, carinho, dedicação e muita paciência. Durante dois anos, muitos foram os motivos que nos incentivou a trilhar caminhos diferentes, mas você sempre com esse carinho e doçura segurava minha mão e dizia que tudo ia passar e que eu não poderia desistir de um sonho e hoje esse sonho se realiza e eu devo grande parte dele a você.

TE AMO LINDA.

Agradecimentos

- A CAPES e ao CNPQ pela Bolsa concedida.

-Ao Prof. Dr. Wilson R. Cunha, pelo apoio e amizade

-Ao Prof. Dr. Márcio L. Andrade Silva, pela amizade apoio e por ser corinthiano.

-Ao Prof. Dr. Miller Crotti, pela amizade discussões e conselhos que Deus te abençoe.

-Ao Prof.Dr.Sérgio Ambrosio, pela amizade e apoio.

-Ao Prof.Dr. Rodrigo, pela amizade.

-Ao Prof. Dr. Vladimir, pela amizade e por integrar o time de corinthianos.

-Ao Prof.Dr. Omar Lima, pela amizade e por ser o único palmeirense do laboratório.

-Ao Prof. Ademar, pela amizade.

-Aos amigos do laboratório (Lizi, Lilian, Emerson, Tiago, Marcela, Michelle, Gustavo, Frederico, Analaura, Felipe, Priscilla) enfim a todos do laboratório e se por acaso me esqueci de alguém me desculpem a minha memória.

-Ao Alexandre membro da equipe que contribui e muito para o desenvolvimento deste trabalho com discussões a fio.

-Aos Amigos do prédio Mateus, Marluci e todos os outros.

-E em especial um grande amigo do coração que já não se encontra mais com a gente mais que foi embora e deixou grande saudade (Gabriel) os meus sinceros agradecimentos.

Sumário

Sumário.....	I
Lista de figuras.....	III
Lista de tabelas.....	VII
Resumo.....	VIII
Abstract.....	X
1. Introdução.....	1
1.1. Filmes Finos.....	1
1.2. A metodologia Sol-Gel na obtenção de matrizes.....	6
1.3. Luminescência.....	11
1.4. Terras Raras.....	12
1.5. Ligantes.....	14
2. Justificativa do Tema.....	21
3. Objetivos.....	23
4. Materiais e Reagentes Utilizados.....	24
4.1. Reagentes e Solventes.....	24
4.2. Equipamentos Utilizados.....	24
5. Procedimento Experimental.....	26
5.1. Obtenção do Cloreto de Európio III.....	26
5.2. Obtenção dos β -dicetonatos de Sódio.....	26
5.3. Limpeza das Lâminas.....	27
5.4. Obtenção das matrizes para depósito dos filmes.....	27
5.5. Obtenção dos Filmes.....	28
5.6. Xerogel.....	29

5.7. Caracterização das amostras.....	30
6. Resultados e Discussão.....	32
6.1. Espectroscopia de Absorção na Região do Ultravioleta Visível (UV-Vis) dos filmes dbm-Si-Eu.....	32
6.2. Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho do Xerogel dbm-Si-Eu.....	33
6.3. Espectroscopia de FotoLuminescência dos filmes dbm-Si-Eu obtidos pela técnica de “ <i>spin coating</i> ”	35
6.4. Espectroscopia de FotoLuminescência dos filmes dbm-Si-Eu obtidos pela técnica de “ <i>dip coating</i> ”	47
6.5. Comparação entre os filmes obtidos pelas técnicas de “ <i>spin e dip coating</i> ”	57
6.6. Microscopia Eletrônica de Varredura dos filmes dbm-Si-Eu.....	58
6.7. Espectroscopia de Absorção na Região do Ultravioleta Visível (UV-Vis) dos filmes tta-Si-Eu.....	61
6.8. Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho do Xerogel tta-Si-Eu.....	62
6.9. Espectroscopia de FotoLuminescência dos filmes tta-Si-Eu.....	65
7. Comparação entre os filmes dbm-Si-Eu e tta-Si-Eu com materiais da literatura.....	74
8 Conclusão.....	76
9. Referências Bibliográficas.....	78
10. Currículo de Alex Lemes Marçal.....	83

Lista de Figuras

Figura 1 – Esquema de obtenção de filmes pela técnica de “ <i>spin coating</i> ”	3
Figura 2 – Esquema de obtenção de filmes pela técnica de “ <i>dip coating</i> ”	4
Figura 3 – ilustra os diferentes materiais obtidos pela metodologia Sol-Gel.....	6
Figura 4 – Esquema de representação dos mecanismos de hidrólise com formação do intermediário reacional.....	8
Figura 5 – Esquema de obtenção de sílica organicamente modificada obtida por Nassar	10
Figura 6 – Esquema de obtenção de sílica organicamente modificada obtida por Edmar.....	10
Figura 7 – Representação da fórmula geral de uma β - dicetona.....	14
Figura 8 – Esquema da relação entre os estados excitados $T^*(L)$ do ligante e os estados 5D_J dos íons európio ou térbio.....	15
Figura 9 – Esquema das estruturas utilizadas por Horrocks e Albin.....	16
Figura 10 – Esquema do efeito antena entre um ligante orgânico e um íon emissor.....	17
Figura 11 – Fluxograma da parte experimental.....	28
Figura 12 – Espectro de Absorção na Região do Ultravioleta Visível (UV-Vis) do filme dbm-Si-Eu de proporção íon ligante 1:10.....	32
Figura 13 – Espectro de Absorção na Região do Infravermelho IR de 1000 a 400 cm^{-1} do xerogel dbm-Si-Eu.....	33
Figura 14 – Espectro de Absorção na Região do Infravermelho IR de 2000 a 1000 cm^{-1} do xerogel dbm-Si-Eu.....	34
Figura 15 – Espectro de excitação do filme dbm-Si-Eu de proporção íon ligante 1:1	

obtidos por “ <i>spin coating</i> ”	36
Figura 16 – Espectro de excitação do filme dbm-Si-Eu de proporção íon ligante 1:3 obtidos por “ <i>spin coating</i> ”	36
Figura 17 – Espectro de excitação do filme dbm-Si-Eu de proporção íon ligante 1:10 obtidos por “ <i>spin coating</i> ”	37
Figura 18 – Espectro de emissão do filme dbm-Si-Eu de proporção íon ligante 1:1 obtidos por “ <i>spin coating</i> ”	38
Figura 19 – Espectro de emissão do filme dbm-Si-Eu de proporção íon ligante 1:3 obtidos por “ <i>spin coating</i> ”	38
Figura 20 – Espectro de emissão do filme dbm-Si-Eu de proporção íon ligante 1:10 obtidos por “ <i>spin coating</i> ”	39
Figura 21 – Espectros de emissão comparados os filmes obtidos com diferentes proporções de íon ligante.....	41
Figura 22 – Curva de decaimento radioativo do íon európio obtidos filmes dbm-Si-Eu 1:1 6gotas depositado por “ <i>spin coating</i> ”	43
Figura 23 – Curva de decaimento radioativo do íon európio obtidos filmes dbm-Si-Eu 1:3 6gotas depositado por “ <i>spin coating</i> ”	43
Figura 24 – Curva de decaimento radioativo do íon európio obtidos filmes dbm-Si-Eu 1:10 6gotas depositado por “ <i>spin coating</i> ”	44
Figura 25 – Espectro de excitação do filme dbm-Si-Eu de proporção íon ligante 1:1 obtidos por “ <i>dip coating</i> ”	48
Figura 26 – Espectro de excitação do filme dbm-Si-Eu de proporção íon ligante 1:3 obtidos por “ <i>dip coating</i> ”	48
Figura 27 – Espectro de excitação do filme dbm-Si-Eu de proporção íon ligante 1:10 obtidos por “ <i>dip coating</i> ”	49

Figura 28 – Espectro de emissão do filme dbm-Si-Eu de proporção íon ligante 1:1 obtidos por “ <i>dip coating</i> ”	50
Figura 29 – Espectro de emissão do filme dbm-Si-Eu de proporção íon ligante 1:3 obtidos por “ <i>dip coating</i> ”	50
Figura 30 – Espectro de emissão do filme dbm-Si-Eu de proporção íon ligante 1:10 obtidos por “ <i>dip coating</i> ”	51
Figura 31 – Comparação entre os espectros de emissão dos filmes obtidos pela técnica de “ <i>spin e dip coating</i> ”.....	52
Figura 32 – Curva de decaimento radioativo do íon európio obtidos filmes dbm-Si-Eu 1:1 5imersões depositado por “ <i>dip coating</i> ”	54
Figura 33 – Curva de decaimento radioativo do íon európio obtidos filmes dbm-Si-Eu 1:3 5 imersões depositado por “ <i>dip coating</i> ”	54
Figura 34 – Curva de decaimento radioativo do íon európio obtidos dos filmes dbm-Si-Eu 1:10 5imersões depositado por “ <i>dip coating</i> ”	55
Figura 35 – Micrografia do filme dbm-Si-Eu de proporção íon-ligante 1:3 1 deposição velocidade de 300mm/min obtido por “ <i>dip coatnig</i> ”	58
Figura 36 – Micrografia do filme dbm-Si-Eu de proporção íon-ligante 1:3 5 deposição velocidade de 300mm/min obtido por “ <i>dip coatnig</i> ”	59
Figura 37 – Micrografia do filme dbm-Si-Eu de proporção íon-ligante 1:3 5 deposição velocidade de 300mm/min obtido por “ <i>dip coatnig</i> ”	59
Figura 38 – Micrografia do filme dbm-Si-Eu de proporção íon-ligante 1:10 e 1 deposição velocidade de 30mm/min obtido por “ <i>dip coatnig</i> ”	60
Figura 39 – Espectro de Absorção na Região do Ultravioleta Visível (UV-Vis) do filme tta-Si-Eu de proporção íon-ligante 1:10.....	

Figura 40 – Espectro de Absorção na Região do Infravermelho IR de 1000 a 4000 cm^{-1} do xerogel tta-Si-Eu.....	63
Figura 41 – Espectro de Absorção na Região do Infravermelho IR de 2000 a 1000 cm^{-1} do xerogel tta-Si-Eu.....	63
Figura 42 – Espectro de excitação do filme tta-Si-Eu de proporção íon-ligante 1:10 6 gotas depositado por “ <i>spin coating</i> ”.....	66
Figura 43 – Espectro de excitação do filme tta-Si-Eu de proporção íon-ligante 1:10 5 imersões obtidos por “ <i>dip coating</i> ”.....	66
Figura 44 – Espectro de emissão do filme tta-Si-Eu de proporção íon-ligante 1:10 6 gotas depositado por “ <i>spin coating</i> ”.....	67
Figura 45 – Espectro de emissão do filme tta-Si-Eu de proporção íon-ligante 1:10 5 imersões obtidos por “ <i>dip coating</i> ”.....	67
Figura 46 – Curva de decaimento radioativo do íon európio obtidos dos filmes tta-Si-Eu 1:1 6 gotas depositado por “ <i>spin coating</i> ”.....	69
Figura 47 – Curva de decaimento radioativo do íon európio obtidos dos filmes tta-Si-Eu 1:3 6 gotas depositado por “ <i>spin coating</i> ”.....	70
Figura 48 – Curva de decaimento radioativo do íon európio obtidos dos filmes tta-Si-Eu 1:10 6 gotas depositado por “ <i>spin coating</i> ”.....	70
Figura 49 – Curva de decaimento radioativo do íon európio obtidos dos filmes tta-Si-Eu 1:1 5 imersões depositado por “ <i>dip coating</i> ”.....	71
Figura 50 – Curva de decaimento radioativo do íon európio obtidos dos filmes tta-Si-Eu 1:3 5 imersões depositado por “ <i>dip coating</i> ”.....	71
Figura 51 – Curva de decaimento radioativo do íon európio obtidos dos filmes tta-Si-Eu 1:10 5 imersões depositado por “ <i>dip coating</i> ”.....	72

Lista de Tabelas

Tabela 1 – Parâmetros de obtenção dos filmes pela técnica “ <i>spin coating</i> ”	29
Tabela 2 – Absorções vibracionais na região do infravermelho na região de 400 a 1000 cm^{-1}	33
Tabela 3 – Absorções vibracionais na região do infravermelho na região de 1000 a 2000 cm^{-1}	34
Tabela 4 – Relações de áreas do espectro de emissão dos filmes dbm-Si-Eu de proporção íon ligante 1:1, 1:3 e 1:10 obtidos por “ <i>spin coating</i> ” ..	44
Tabela 5 – Relações de áreas do espectro de emissão dos filmes dbm-Si-Eu de proporção íon ligante 1:1, 1:3 e 1:10 obtidos por “ <i>dip coating</i> ”...	55
Tabela 6 – Absorções vibracionais na região do infravermelho na região de 400 a 1000 cm^{-1}	63
Tabela 7 – Absorções vibracionais na região do infravermelho na região de 1000 a 2000 cm^{-1}	63
Tabela 8 – Relações de áreas do espectro de emissão dos filmes tta-Si-Eu de proporção íon ligante 1:1, 1:3 e 1:10 obtidos por “ <i>spin e dip coating</i> ”	72

Resumo:

O desenvolvimento e processamento de novos dispositivos sob a forma de filmes finos opticamente ativos é de grande interesse tecnológico com potenciais aplicações em sistemas de gravação de informações 2 e 3D, sistemas anti-fraudes, lasers, guias planares de ondas, robótica e nanorobótica. Entretanto para isto faz-se necessário o desenvolvimento de novas técnicas e ou metodologias capazes de se obter componentes com uma elevada homogeneidade, alta performance a preços acessíveis.

Entre as inúmeras metodologias empregadas na obtenção de filmes que melhor se adequem a estes fatores encontramos o processo Sol-Gel que permite a obtenção de soluções precursoras que podem ser facilmente depositada por diversas técnicas como “*Spin e Dip Coating*”, “*Spray*” Pirolise, Deposição por Vapor Químico entre outras. Além de proporcionar um controle morfológico e estrutural dos materiais através de parâmetros como viscosidade do material a ser depositado.

Neste sentido o presente trabalho apresenta a obtenção de filmes finos luminescentes obtidos a partir da metodologia Sol-Gel empregando-se como técnicas de deposição “*spin e dip coating*”. A solução utilizada para a deposição dos filmes foi preparada através da reação do Dibenzoilmetanoato e/ou Tenoiltrifluorocatonato de sódio e 3-Cloropropiltriétoxisilano. O sol obtido foi fracionado em 3 partes onde foi adicionado a solução de cloreto de európio III na proporção íon-ligante 1:1, 1:3 e 1:10 e 0,45ml de TetraetilortoSilicato. A solução resultante (dbm-Si-Eu ou tta-Si-Eu) foi depositada em lâminas de vidros e suas propriedades espectroscópicas foram estudadas por espectroscopia de absorção na região do ultravioleta visível (UV-Visível), apresentando as bandas característica do

dibenzoilmetano e do tenoiltrifluoroacetona. A espectroscopia de fotoluminescência dos filmes de dbm-Si-Eu e tta-Si-Eu apresentaram as transições características do estado excitado do íon európio 5D_0 para o estado fundamental 7F_j com $J = (0, 1, 2, 3 \text{ e } 4)$. A microscopia eletrônica de varredura (MEV) apresentaram a formação do fenômeno de coalescência e as respectivas espessuras dos filmes. O material resultante da síntese foi seco obtendo-se um xerogel e suas propriedades foram estudadas por espectroscopia de absorção na região do infravermelho (IR) apresentando as bandas de absorções características do dibenzoilmetano e tenoiltrifluoroacetona.

Abstract

The development and processing of novel devices under the form of optically active thin films is extremely interesting from a technological viewpoint, since they find potential applications in 2D and 3D information systems, anti-fraud systems, lasers, planar waveguides, robotics, and nanorobotics. However, for these devices to be obtained, it is necessary to develop novel inexpensive techniques and methodologies capable of furnishing highly homogeneous components with high performance.

Among the countless methodologies employed for the synthesis of thin films, the one that best fulfills the abovementioned requirements is the sol-gel process. This is a promising synthetic route that allows for the preparation of precursor solutions that can be easily deposited as thin films by means of such techniques as spin- and dip-coating, “Spray” pyrolysis, chemical vapor deposition, among others.

The major advantage of the sol-gel methodology lies on the kinetics of hydrolysis and polycondensation of the alkoxides, which allows for the morphological and structural control of the obtained materials and permits control over parameters such as the viscosity of the material to be deposited. Another advantage that justifies the use of the sol-gel methodology is the low temperature required for the syntheses (< 150°C) compared with other methods. Furthermore, it offers the possibility of achieving morphological control by adjusting variables like pH, temperature, catalyst, solvent, and agitation speed. A further advantage of this process is that it enables the preparation of hybrid organic-inorganic materials.

In this context, this work reports the preparation of luminescent thin films by the sol-gel methodology, using the “Spin and dip coating” deposition technique. The dbm-Si-Eu and tta-Si-Eu films were deposited on glass slides, and their

spectroscopic properties were studied by UV-Vis absorption (UV-Vis) and photoluminescence (PL) spectroscopy. The films were also examined by Scanning electron microscopy (SEM). After drying, the films were further investigated by infrared absorption spectroscopy.

1 INTRODUÇÃO

1.1 Filmes Finos

Os avanços tecnológicos presentes no cotidiano advém, em grande parte, de duas áreas interdisciplinares da química: a ciência dos materiais e a de superfícies e colóides. Estas duas áreas são empregadas no processamento de materiais sob a forma de filmes finos, proporcionando diversos estudos nas áreas de química, física e biologia com potenciais aplicações como dispositivos eletrocromáticos, fotovoltaicos, fotoluminescentes, sensores, baterias de estado sólido, células solares, células combustíveis, leitores e gravadores magnetos-ópticos [1-8].

Com o avanço dos estudos nesta nova área, houve uma intensiva pesquisa que resultou em grande número de trabalhos publicados em revistas e periódicos. Conseqüentemente, diversas terminologias difusas foram empregadas para designação de filmes finos, membranas e/ou películas.

Em 1994, em decorrência desta grande controvérsia na distinção entre filmes finos e os demais componentes, a IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*) publicou uma série de recomendações acerca do preparo e caracterização de filmes, nanofilmes, microfilmes e filmes de fase sólida – líquida [9, 10]. Abaixo são citadas algumas recomendações da IUPAC.

- O termo filme é uma expressão genérica atribuída à condensação de material sob uma superfície, em uma única dimensão.
- O termo camada é definido como uma região do espaço onde o filme apresenta uma continuidade, em uma única dimensão, sendo a sua

espessura calculada pela diferença entre a borda do substrato e sua interface com o filme.

- O termo nanofilmes, microfilmes e macrofilmes são aplicados especificadamente quando os filmes apresentarem dimensões laterais compreendidos na faixa de valores 0,1 nm – 100 nm; 0,1 μm – 100 μm e acima de 100 μm , respectivamente.

A distinção entre filmes de interface sólida–sólida, sólida–líquida e vapor–sólido–líquida, restringe-se a técnica empregada nos seus preparos. Por exemplo, filmes onde os precursores a serem depositados encontram-se em fase líquida e o substrato encontra-se na fase sólida recebem a denominação L/S [9-13].

No preparo dos filmes devem-se levar em consideração as interações entre a interface do substrato e do material a ser depositado, embora o substrato tenha apenas a função de suporte mecânico, as suas propriedades superficiais e interações devem ser levadas em consideração [9, 12-17].

Outros fatores importantes relacionados à técnica de obtenção dos filmes são:

- Técnica empregada.
- Tipo de superfície.
- Composição.
- Estabilidade química.
- Condutividade térmica.
- Porosidade.
- Custo.

O estudo das interações químicas e físicas entre o substrato e o material a ser depositado proporcionou o desenvolvimento de novas metodologias e técnicas para deposição de filmes finos estendendo, ainda mais, a gama de materiais obtidos e suas aplicações [13, 14].

Entre as inúmeras técnicas empregadas na obtenção de filmes finos, encontramos entre as mais utilizadas o “*spin e o dip coating*”, devido à fácil obtenção dos filmes, além do custo reduzido na suas obtenções quando comparados a outros métodos como “*spray*” pirólise, pulverização catódica, deposição a vapor químico, “*Sputtering*”, entre outras [4, 13, 15, 16].

As **FIG. 1 e 2** ilustram a obtenção de filmes pelas técnicas de “*spin e dip coating*”.

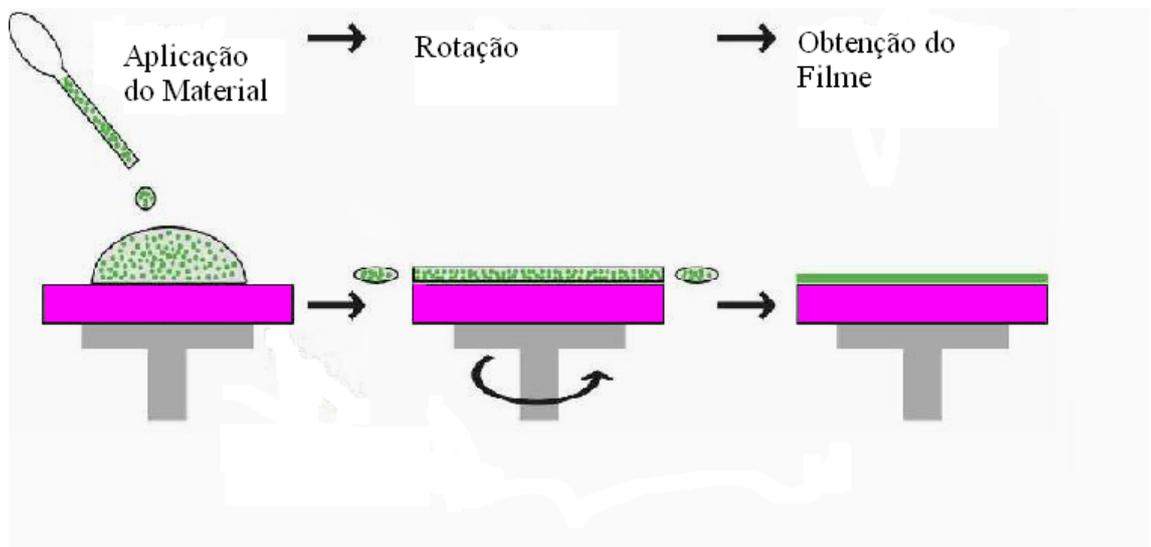


Figura 1: Esquema da obtenção de filme pela técnica de “*spin coating*”.

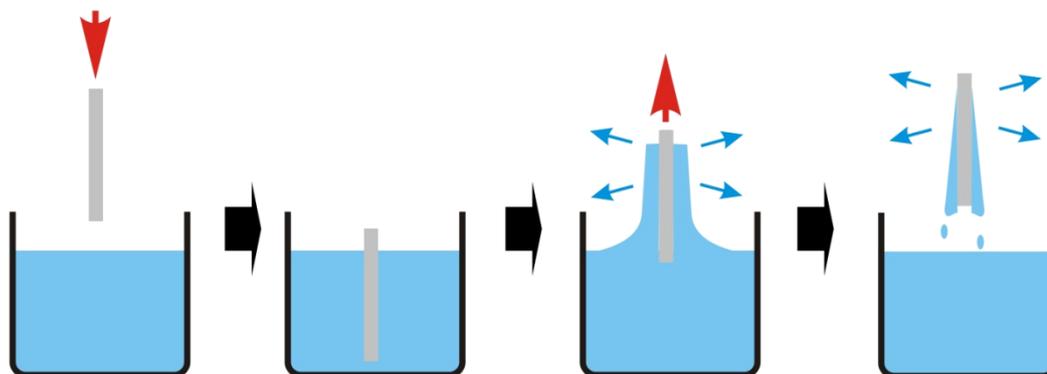


Figura 2: Esquema de obtenção de filmes pela técnica de “*dip coating*”.

O crescimento do filme pelas técnicas de “*dip e spin coating*” é regido pela lei de difusão de massas entre interface sólida e líquida, e o uso da fase líquida e/ou precursores implicam na diminuição da distância de interdifusão necessária para o equilíbrio quando comparadas com outras técnicas [10-16].

Entretanto, o processo de nucleação ocorre de maneira singular em quase todas as técnicas de deposição. Inicialmente, ocorre a condensação de átomos ou moléculas aleatoriamente sobre a superfície do substrato. As interações químicas e forças eletrostáticas são responsáveis pela aglomeração destes átomos formando núcleos. À medida que os átomos interagem, o núcleo cresce encontrando com outros núcleos dispersos na superfície do substrato. Este fenômeno é conhecido na literatura como coalescência (formação de ilhas). A continuidade da reação forma estruturas e canais que são preenchidos com novos núcleos até a formação de um filme contínuo. Por outro lado, a aderência do filme está relacionada

diretamente com a limpeza prévia dos substratos, interação química (adsorção e quimiosorção) entre interface do substrato e o material a ser depositado e a sua rugosidade [10].

A espessura do filme pode ser controlada através de variáveis como taxa de aquecimento para os processos de “*spray*” pirólise e vapores químicos, no geral. Para as técnicas de “*dip e spin coating*” a espessura do filme pode ser controlada através do número de depósitos e velocidade de deposição no “*dip*” e velocidade de rotação e número de gotas no “*spin coating*” [9-16].

Outro fator importante que altera de maneira significativa a espessura e morfologia de um filme e deve ser levado em consideração é a viscosidade da solução a ser depositada. Em soluções onde a viscosidade é baixa pode ocorrer segregação de fases onde o material a ser depositado está disperso no solvente. À medida que os núcleos se formam, estes vão sendo impedidos de interagirem entre si e de se aglomerarem (coalescência), pois se encontram distantes. Por outro lado, se a viscosidade do material é alta, pode ocasionar a formação de um filme denso, onde pode ocorrer a formação de “buracos ou quebras”, pois o solvente entrapado na rede, já com dimensões poliméricas, ao sair pode ocasionar a formação de lacunas que não são preenchidas [11].

Entre as inúmeras metodologias empregadas na obtenção de filmes, que melhor se adéquam a estes fatores, encontramos o processo Sol-Gel como uma técnica promissora, uma vez que esta permite o controle morfológico e estrutural, além do controle de parâmetros como viscosidade do material a ser depositado [18-25].

1.2 A metodologia sol-gel na obtenção de matrizes

Os avanços nas áreas de informática, robótica e tecnológica têm proporcionado a miniaturização e o aumento na eficiência de diversos componentes opticamente ativos como sensores, baterias e fibras ópticas. Entretanto, para isto, é requerido uma elevada homogeneidade em nível molecular desses componentes, o que tem sido um problema a ser superado pelas técnicas atuais. Por outro lado, a metodologia Sol-Gel é uma técnica bem versátil na elaboração de materiais com elevada homogeneidade em nível molecular com morfologia controlada, além de permitir a obtenção de uma série de materiais como cerâmicas densas, vidros, materiais lamelares, híbridos orgânico-inorgânicos e filmes finos, entre outros [26-34].

A **FIG. 3** ilustra os diferentes materiais obtidos pela metodologia Sol-Gel:

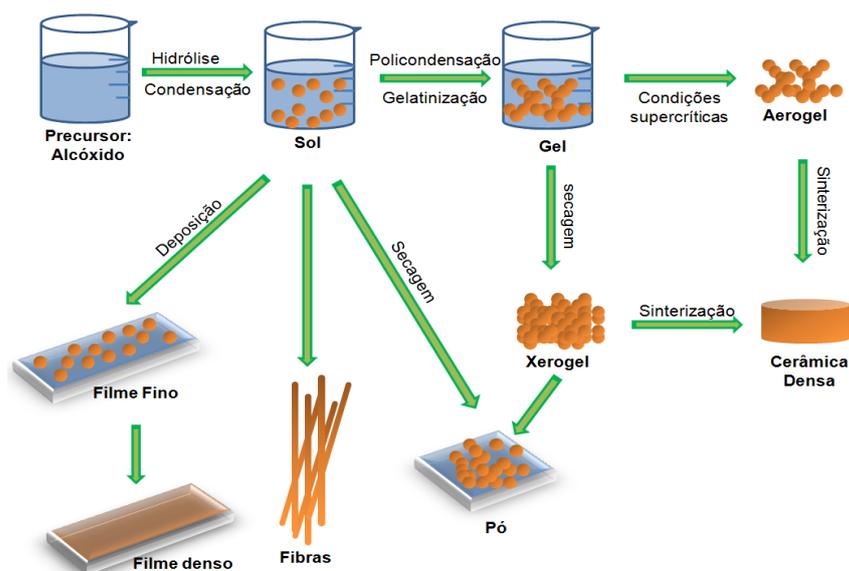
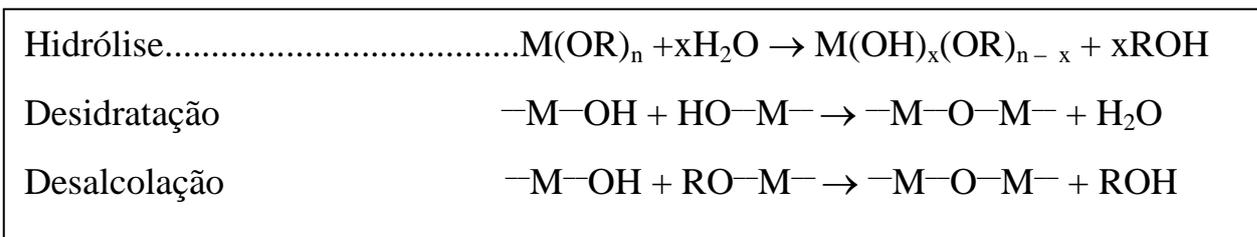


Figura 3: Ilustração dos materiais obtidos pela metodologia Sol-Gel.

Outras vantagens da utilização desta metodologia são as baixas temperaturas de síntese (<150°C) quando comparada a outros métodos, e o controle morfológico através de variáveis como pH, temperatura, catalisador, solvente e velocidade de agitação [27,32,33]. Um importante fato que tem motivado diversos pesquisadores a empregar esta metodologia para a obtenção de novos materiais é a compreensão dos mecanismos cinéticos envolvidos nas reações de hidrólise e condensação dos alcóoxidos, através do ajuste de pH [34-36].

Os processos de hidrólise e condensação (**Esquema 1**) ocorrem simultaneamente, sendo assim, durante todo o processo as moléculas de água ou álcool geradas na hidrólise serão consumidas na condensação. Embora os mecanismos reacionais de hidrólise e condensação catalisados por ácidos ou bases sejam do tipo S_{N2}, (**FIG. 4**), a distinção entre eles baseia-se na cinética reacional de cada processo [37-40].



Esquema 1: Representação do mecanismo de hidrólise e condensação de alcóoxidos metálicos e/ou semi-metálicos [37].

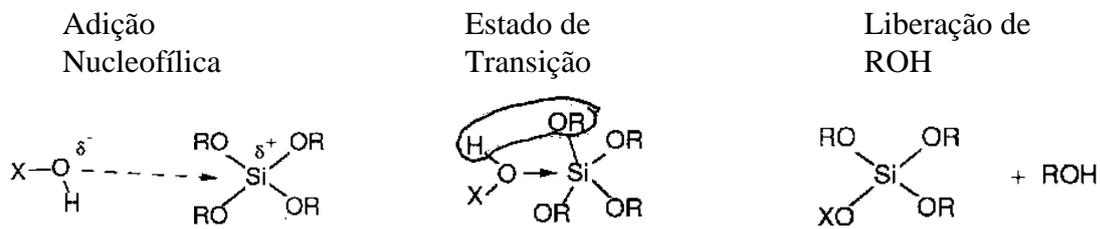


Figura 4: Mecanismos de hidrólise com formação do intermediário reacional

[37].

Os mecanismos de hidrólise e condensação catalisados em meios ácidos tendem a formação de um estado de transição carregado positivamente o que torna a hidrólise rápida e, conseqüentemente, a condensação também se dá em uma etapa rápida gerando, assim, inicialmente, a formação de uma rede aberta seguida de reações de hidrólise e condensação cruzadas. Nos mecanismos envolvendo a hidrólise e condensação em meio básico, a formação do estado de transição carregado negativamente é mais estável, formando um maior número de grupos hidrolisados que, posteriormente, se condensam em uma etapa rápida e levam a formação de partículas com um grande número de ligações cruzadas que se unem para formar o gel com poros grandes entre partículas interconectadas [35, 38-42].

A possibilidade de controle estrutural e morfológico dos materiais obtidos através do catalisador empregado, assim como a utilização de alcoóxidos organicamente modificados para obtenção de matrizes híbridas, têm atraído a atenção de diversos pesquisadores que estudam a elaboração de matrizes inorgânicas com grupos funcionais ligados e/ou incorporados a rede para o desenvolvimento de novos materiais híbridos [27, 37-45].

Entre a gama de materiais obtidos, as matrizes híbridas orgânico-inorgânicas têm chamado a atenção dos pesquisadores nas últimas décadas apresentando-se como promissoras no desenvolvimento de materiais com propriedades planejadas [33, 34, 37].

A junção das características inorgânicas, como resistência térmica e mecânica, com as características dos compostos orgânicos que apresentam alta absorvidade molar e elasticidade, gera um material com propriedades distintas, denominado híbrido orgânico-inorgânico [38].

A classificação de materiais híbridos baseia-se nas interações entre os componentes e ligações químicas envolvidas [38, 39, 42].

O híbrido, no qual a molécula orgânica é encapsulada na rede tridimensional inorgânica e a interação entre as matrizes, é de caráter predominantemente de força de Van der Waals, ligação de hidrogênio ou interações eletrostáticas sendo classificado como de classe I.

O material que apresenta ligação covalente entre as matrizes superficialmente e/ou na rede constitui a classe II [35, 38-42].

Atualmente, inúmeros são os trabalhos relacionados a matrizes híbridas na elaboração de novos materiais. Entre o grande número de publicações pode-se destacar a utilização de complexos de β -dicetonatos de íons lantanídeos entrapados e/ou ligados covalentemente à matrizes inorgânicas hospedeiras [44-49].

Comparando-se os trabalhos realizados por Nassar et al. na obtenção de partículas de sílica e sua posterior funcionalização com β -dicetonatos de európio com o trabalho desenvolvido por Edmar et al. [20, 45] que obteve matrizes híbridas de sílica contendo β -dicetonatos de íons lantanídeos em nível atômico molecular,

observam-se diferenças significativas em algumas propriedades dos complexos isolados, quando comparados às matrizes híbridas funcionalizadas e/ou incorporados como: ambos autores enfatizam o aumento da estabilidade térmica e melhora das propriedades fotoluminescentes dos materiais obtidos.

As **FIG. 5** e **6** representam as sílicas organicamente modificadas obtidas por Nassar e Edmar et al .

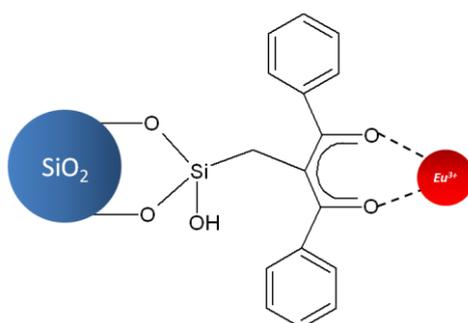


Figura 5: Representação da obtenção de sílica e sua funcionalização com β -dicetonato de európio preparada por Nassar [45].

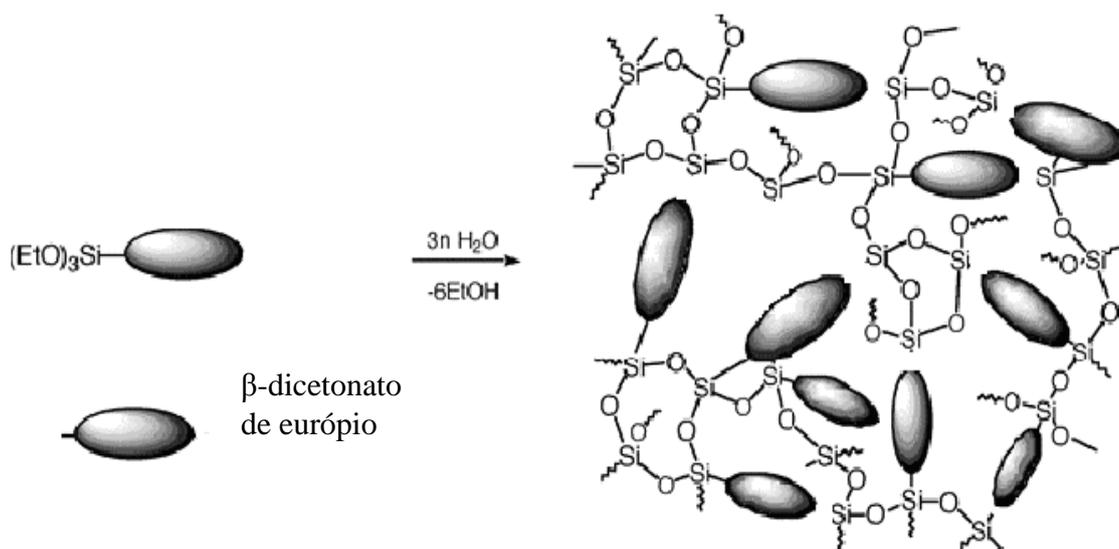


Figura 6: Representação da obtenção de sílica organicamente modificada preparada por Edmar [20, 37].

A utilização de β -dicetonatos contendo íons lantanídeos como Eu^{3+} e Tb^{3+} apresentam alta intensidade luminescente, elevada eficiência quântica e longo tempo de vida, propriedades requeridas para um bom luminóforo. Entretanto, a baixa resistência térmica limita suas aplicações, o que motivou diversos estudos sobre sua incorporação em matrizes inorgânicas para formação de híbridos, com possíveis melhorias das propriedades térmicas. Entre as matrizes empregadas pode-se citar alumina, sílica, zeólitas, argilas, sulfato de potássio, materiais mesoporosos, etc [26-32, 45, 48-51].

1.3 LUMINESCÊNCIA

A luminescência é um fenômeno de natureza física que pode ser compreendido como a emissão de radiação eletromagnética de um íon, átomo ou molécula que ao absorver um “*quantum*” de energia tem parte de seus elétrons excitados a um nível (S_1) mais energético. Esta mudança pode ser intraconfiguracional (entre as camadas mais externas do átomo) e/ou interconfiguracional (dentro da mesma camada). O retorno para seu estado fundamental ocorre através do despovoamento de (S_1) para o estado (S_0) fundamental com subsequentemente liberação do excedente de energia na forma de radiação eletromagnética luminosa, que pode ou não compreender a faixa do visível [52-58].

O fenômeno da luminescência é dividido em dois processos de emissão distintos: a fluorescência, com emissão resultante de transições entre estados de mesma multiplicidade ($\Delta S = 0$) e intervalos de tempo muito curtos após a excitação ($<10^{-8}$ s), e a fosforescência, com emissões resultantes de transições entre estados de diferentes multiplicidades ($\Delta S \neq 0$) e intervalos de tempos maiores ($>10^{-8}$ s).

⁶s) após ter cessado a fonte de excitação externa. Entretanto, para materiais contendo íons de terras raras podem ocorrer desdobramentos entre os campos cristalinos e, conseqüentemente, transições de mesma multiplicidade [37], ou seja, a transição de um elétron cujo o termo espectroscópico de seu estado excitado é 3T_1 e o retorno ao seu estado fundamental dá-se a para um estado onde o termo espectroscópico seja 3S_0 ocorre por mesma multiplicidade $^3T_1 \rightarrow ^3S_0$.

Embora o fenômeno da luminescência esteja intimamente ligado à estrutura configuracional de cada átomo, a maioria dos íons de terras raras apresentam propriedades luminescentes, o que justifica o interesse de diversos pesquisadores que estudam a utilização destes elementos na elaboração de novos dispositivos opticamente ativos [56].

1.4 TERRAS RARAS

O termo terras raras é utilizado para designar os 17 elementos químicos pertencentes ao grupo 3 da tabela periódica, que compreendem do Lantânio (La, Z= 57) ao Lutécio (Lu, Z=71), entre os quais são acrescidos ainda o escândio (Sc, Z= 21) e o ítrio (Y, Z= 39). O comportamento análogo de suas propriedades químicas e físicas dificultou o processo de separação destes elementos na época de sua descoberta, gerando a atribuição de uma terminologia errônea a expressão “rara” para estes elementos. Segundo recomendações da IUPAC, a utilização do termo Lantanídeo designa os elementos do La ao Lu, e a expressão Terras Raras quando a estes forem acrescidos o Sc e o Y [58, 59].

A abundância das terras raras (com exceção do promécio, que não ocorre na natureza), quando comparadas a outros metais encontram-se em

proporções bem significativas. Por exemplo, os elementos Túlio (0,5 ppm) e o Lutécio (0,8 ppm), que são as terras raras menos abundantes na crosta terrestre, são encontrados em proporções superiores a da prata (0,07 ppm) [60].

As propriedades ópticas e magnéticas estão intimamente relacionadas às configurações eletrônicas de cada elemento. O preenchimento gradativo dos orbitais 4f (com exceção do Lantânio), ao longo da série, apresenta-se como uma diminuição progressiva do raio atômico e iônico, resultante do aumento da carga nuclear efetiva e de um aumento no efeito de blindagem pelos elétrons 5s, 5p, 3d e 6s sob os elétrons 4f mais internos resultando em um fenômeno denominado “contração Lantanídica” [59-61].

O efeito da blindagem sob os orbitais 4f mais internos apresenta-se como uma extensão radial limitada e faz com que estes não participem das ligações, ocorrendo apenas um envolvimento muito pequeno com os orbitais ligantes, o que resulta em pequenas variações nas energias características, refletidas no espectro como finas bandas de emissão. Outra observação do efeito de blindagem é a ocorrência de transições eletrônicas proibidas entre os níveis f-f (regra de Laporte) apresentando-se com longos tempos de vida, de milisegundos a microsegundos [37, 59, 60].

Entretanto, a baixa absorvidade molar destes íons quando excitados por radiação ultravioleta limita suas aplicações em dispositivos opticamente ativos. Por outro lado, pesquisadores têm empregado moléculas orgânicas de altos coeficientes de absorvidade molar, como ligantes, para sensibilizar os íons lantanídeos através da transferência de energia do estado tripleto excitado da molécula orgânica para o íon lantanídeo emissor em um processo conhecido como “efeito antena” [55].

1.5 LIGANTES

Por definição ligante (base de Lewis) é todo átomo ou molécula que possua pares de elétrons livres e que seja capaz de se coordenar a íons metálicos e/ou semimetálicos formando complexos estáveis.

Embora a estabilidade destes complexos dependa de diversos fatores termodinâmicos e de relações intrínsecas de cada elemento como raio iônico, reatividade, geometria espacial e quantidade de heteroátomos doadores de elétrons, suas aplicações são inúmeras [61].

Uma importante classe de ligantes que tem se destacado com seu elevado número de publicações são as β -Dicetonas (**FIG. 7**) que formam complexos estáveis tanto poli quanto mononucleado com os íons lantanídeos [62-65].

O grande interesse no emprego destes ligantes coordenados a íons lantanídeos reside no fato destes possuírem alta absorvidade molar (ϵ_0) na região do ultravioleta com elevada taxa de transferência de energia para os íons lantanídeos [66].

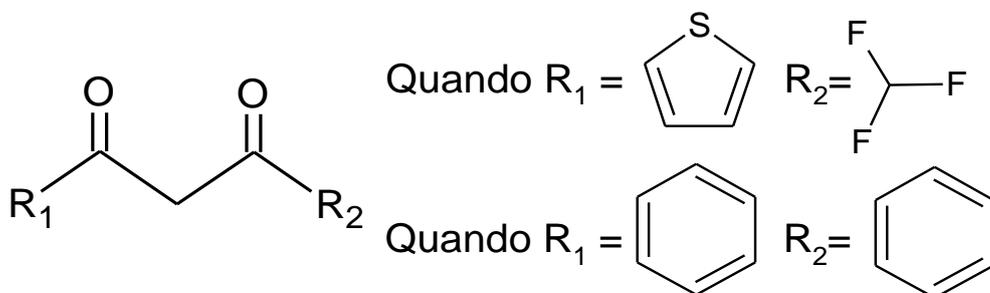


Figura 7: Representação da fórmula geral de uma β -dicetona e os respectivos substituintes do tenoiltrifluoroacetona e dibenzoilmeatano.

Em trabalhos realizados por Hermi Brito, Franville e Banet utilizando diferentes β -dicetonas, tenoiltrifluoroacetato e dibenzoilmetano na elaboração de complexos luminescentes, observa-se que a quantidade de energia absorvida na região do ultravioleta pela molécula orgânica (ϵ_0) depende dos grupos substituintes de R_1 e R_2 . Além disso, verifica-se que a inserção de heteroátomos em anéis aromáticos podem alterar de maneira significativa a geometria dos complexos permitindo a formação de estruturas planares ou tridimensionais [52, 62, 65].

Em trabalhos elucidados por Horrocks e Albin utilizando diferentes β -dicetonas e outros ligantes orgânicos para quantificar a luminescência dos íons európio e térbio, correlacionando-os aos diferentes valores dos coeficientes de absorção molar em função de modificações dos grupos substituintes R_1 e R_2 dos ligantes, foi observada uma relação intrínseca entre os estados tripletos do ligante e do íon lantanídeo emissor (**FIG. 8**) na melhora das propriedades luminescentes [68].

A **FIG. 9** apresenta as estruturas das β -dicetonas utilizadas na por Horrocks e Albin.

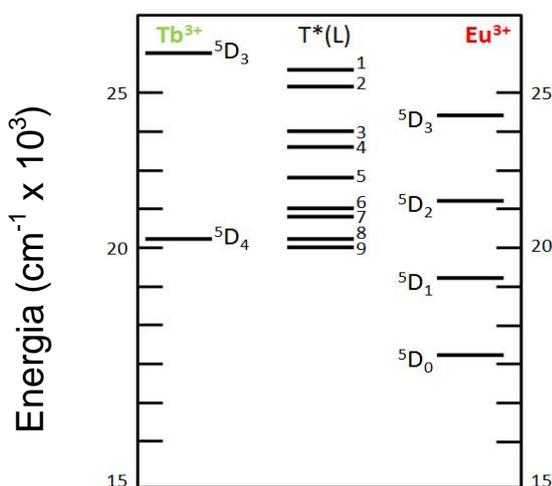


Figura 8: Relação entre os estados $T^*(L)$ dos ligantes e os estados excitados 5D_J dos íons Eu^{3+} ou Tb^{3+} : **1**, acetilacetona; **2**, ácido benzóico; **3**, ácido salicílico; **4**, trifluoro acetilacetona; **5**, hexafluoroacetilacetona; **6**, benzoilacetona; **7**, benzoiltrifluoroacteno na; **8**, dibenzoilmetano e **9**, tenoiltrifluoroa cetona [68].

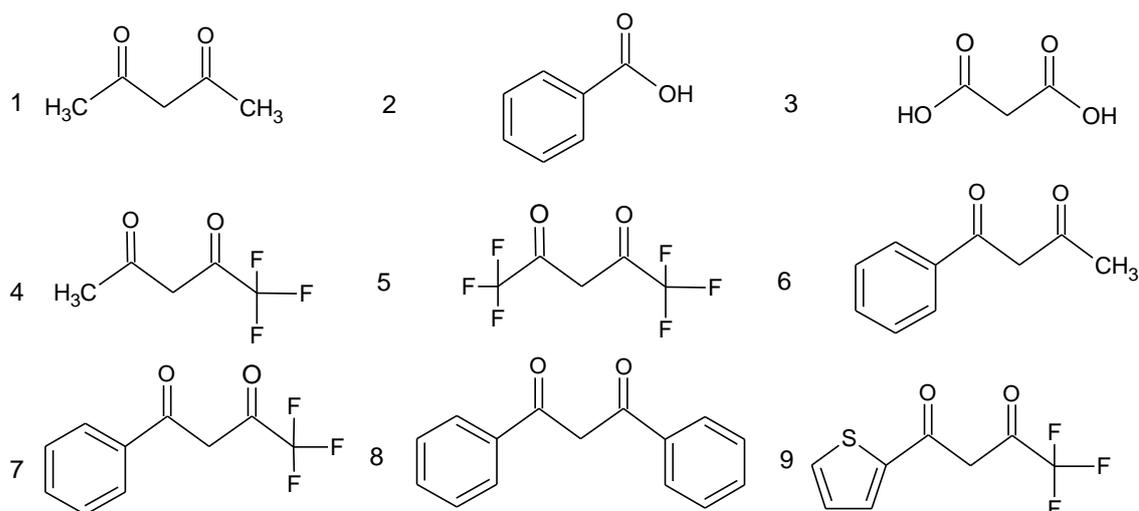


Figura 9: Estruturas utilizadas por Horrocks e Albin.

A **FIG. 8** evidencia que, embora o acetilacetona possua uma alta absorção de energia (aproximadamente $28 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$), sua taxa de transferência é eficiente apenas na sensibilização do estado 5D_3 excitado do íon térbio, possui uma energia próxima a do estado excitado do ligante, promovendo assim, uma transferência direta por conversão entre sistemas e resultando em uma alta intensidade luminescente. Por outro lado, a transferência de energia para o estado energético mais próximo do íon európio preferencialmente para o estado 5D_3 , que possui uma absorção em aproximadamente $22 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$, podendo esta ocorrer através de decaimentos vibracionais não radiativos conhecidos como supressão ou “*Quenching*” [69-72]. Sendo assim, a eficiência no processo de transferência de energia entre o ligante e o íon dependerá da adequação entre a diferença da variação de energia do estado tripleto do ligante $T^*(L)$ e o estado excitado 1^* (Ln^{3+}) do íon lantanídeo [68].

Através da **FIG. 10** é possível visualizar, de forma mais ampla, os fenômenos de excitação, transferência e desativação entre os estados tripletos do

ligante e íon lantanídeo emissor [37]. A absorção de um “*quantum*” de energia por uma molécula que esteja em seu estado fundamental S_0 a promove a um estado singlete eletronicamente excitado S_1 , sendo que, geralmente, ocorre um relaxamento vibracional entre estados de mesma multiplicidade na molécula (S_1 singlete excitado para S_1 singlete de menor energia) sem emissão de radiação eletromagnética. No nível S_1 a molécula pode ainda entrar em um estado altamente excitado possuindo a mesma energia de S_1 . Este processo é conhecido como conversão interna (CI) [37, 38, 59, 60, 73]. Por outro lado, se a molécula decair de um estado singlete excitado S_1 para um estado vibracional excitado T_1 ocorre um processo conhecido como conversão intersistema (CIS) [74].

Conversões de energia entre sistemas de mesma multiplicidade ($T_1 \rightarrow S_1$) ocasionam o fenômeno conhecido como fluorescência e transições entre estados de multiplicidades diferentes ($T_1 \rightarrow S_0$) a fosforescência. Embora as transições de fluorescência e fosforescência possam terminar em qualquer etapa isto dependerá da molécula e de fenômenos de relação não radiativos representados pelas setas sinuosas [60, 73].

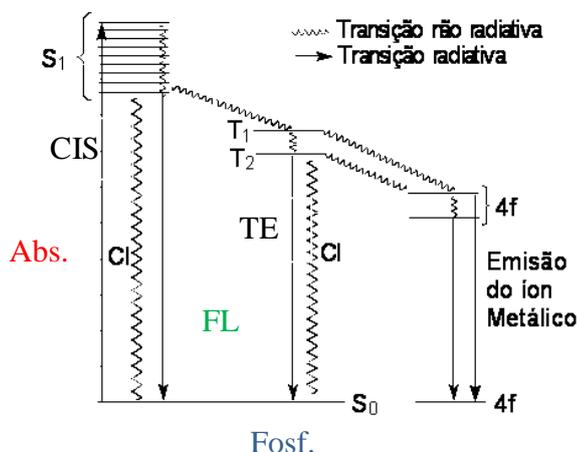


Figura 10: Representa esquematicamente o efeito antena de um ligante orgânico para um íon metálico TR emissor. **CI:** conversão interna (conversão não radiativa permitida por spin), **CIS:** conversão intersistema (conversão não radiativa proibida por spin), **TE:** Transferência de energia. **Abs:** Absorção. **FL:** Fluorescência. **Fosf:** Fosforescência [37].

Os relaxamentos não radiativos ocasionam uma redução da luminescência por perdas vibracionais (osciladores, perdas energéticas por mudança de spin, relaxação cruzada, entre outras) entre estados energéticos de diferentes multiplicidades.

A utilização de ligantes orgânicos relativamente grandes (alta massa molar e/ou geometrias complexas) como, por exemplo, cita-se o Dibenzoilmetano que pode ocasionar o impedimento estérico do íon (devido à repulsão das nuvens eletrônicas), alterando assim, a sua segunda esfera de coordenação, com um aumento no número de coordenação de moléculas de água, reduzindo a emissão através de osciladores (OH) da água (relaxamentos não radiativos) [37, 59, 60, 73, 74].

A transferência de energia entre o ligante e o íon emissor pode ocorrer através de relaxamentos radiativos quando o estado excitado do íon é próximo ao nível tripleto do ligante e/ou ocorrerem por relaxação não radiativa, quando o estado excitado do íon e do ligante encontra-se distante.

A razão entre o número de fótons emitidos por um certo estado excitado e o número de fótons absorvidos pelo sistema como um todo, é denominado rendimento quântico (ϕ), quando a excitação ocorre no estado emissor e, eficiência quântica, quando a excitação é através do ligante e pode ser calculado pela relação: [37].

$$\phi = A_r / (A_r + A_{nr}) \quad \text{(equação 1)}$$

Onde A_r e A_{nr} são as taxas (ou probabilidades) de decaimento radiativo e não radiativo, respectivamente. A taxa de decaimento radiativo (A_r) é representada

pela somatória das taxas de decaimento radiativo ($A_r = \sum A_{0J}$) para cada transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ ($J = 0-4$) do Eu^{3+} , por exemplo, sendo calculada pela relação: [37].

$$A_r = (A_{01} E_{01}) / I_{01} \sum (I_{0J} / E_{0J}) \quad (0 \leq J \leq 4) \quad (\text{equação 2})$$

Onde E_{0J} é o número de onda do baricentro da banda (em cm^{-1}) e I_{0J} a intensidade integrada (área) da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$, respectivamente.

O fato da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ ser permitida somente por dipolo magnético, sofrendo pouca influência do campo cristalino, possibilita seu uso como referência, sendo a taxa A_{01} estimada em 50 s^{-1} [37].

As taxas de decaimento não-radiativos (A_{nr}) são estimadas a partir da taxa radiativa (A_r) calculada e do tempo de vida (τ) obtido experimentalmente.

$$\tau^{-1} = A_r + A_{nr} \quad (\text{equação 3})$$

Portanto:

$$\phi = A_r \tau \quad (\text{equação 4})$$

O tempo de vida da luminescência dos íons lantanídeos tem sido estudado nos mais diferentes materiais. Horrocks e col. estabeleceram que a velocidade dos processos não radiativos é, também, proporcional ao número de moléculas de água na primeira esfera de coordenação e propuseram uma fórmula para calcular o número de moléculas de água coordenadas (q):

$$q = k (1/\tau_{\text{H}_2\text{O}} - 1/\tau_{\text{D}_2\text{O}}) - 0,31, \quad (\text{equação 5})$$

com a constante empírica $k = 1,11$ para Eu^{3+} e $4,2$ para Tb^{3+} .

O valor $\tau_{\text{H}_2\text{O}}$ (tempo de vida do estado excitado em água) é medido experimentalmente e o de $1/\tau_{\text{D}_2\text{O}}$ (taxa do decaimento radiativo, A_r) pode ser calculado (equação 2) para Eu^{3+} , e para o Tb^{3+} foi estimado por Lis, com sendo aproximadamente $0,3 \text{ ms}^{-1}$ [37].

2 JUSFICATIVA E RELEVÂNCIA DO TEMA

O desenvolvimento acelerado de novas tecnologias baseadas em filmes finos e recobrimento de superfícies capazes de emitir ondas eletromagnéticas sob a forma de radiação luminosa têm abrangido as mais diversas áreas da ciência como: a química, a física e a biologia, com potenciais aplicações em diagnósticos clínicos, processamento de informações, transmissão de dados e elaboração de dispositivos moleculares conversores de luz (DMCLs).

Entre as mais novas tecnologias disponíveis no mercado encontramos a utilização de filmes finos em diversos sistemas como gravação de dados em 2 ou 3D (onde é possível um armazenamento maior de dados em um menor espaço de disco, fato este relacionado aos diferentes comprimentos de onda onde as informações são gravadas) em lasers e guias planares de onda.

Entretanto, um grande desafio para a melhoria da eficiência destes componentes está relacionada ao processamento e a morfologia do filme, sendo necessárias uma alta homogeneidade e dispersão em nível molecular, além de um recobrimento linear homogêneo da superfície “ideal”, evitando-se assim, possíveis atenuações ou perdas de sinais.

Por outro lado, a metodologia Sol-Gel apresenta-se como uma rota versátil a ser explorada industrialmente, devido aos custos reduzidos de síntese, possibilidade de obtenção de sóis homogêneos que podem ser facilmente depositados por diversas técnicas como “*dip* e *spin coating*” e com controle morfológico do material a ser depositado.

Outra vantagem na elaboração de sóis por esta metodologia e seu posterior processamento sob a forma de filmes é o emprego de matrizes híbridas

orgânica-inorgânicas que possuem propriedades únicas. A mistura de ambos os componentes orgânicos e inorgânicos em uma única matriz permite a obtenção de um novo material com propriedades intermediária às de seus constituintes, sendo em muitos casos observadas melhoras das propriedades térmicas e luminescentes.

3 OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho concentra-se, fundamentalmente, no estudo e preparação de filmes finos luminescentes pelas técnicas de “*spin* e *dip coating*” assim como, a caracterização das suas propriedades espectroscópicas e morfológicas. Desta forma o trabalho baseia-se nas seguintes etapas:

- Preparar os sóis de dibenzoilmetanoato e tenoiltrifluoroacetato de európio, depositando-os sob a forma de filmes.
- Estudar e ajustar os diferentes fatores na preparação dos filmes, tais como: velocidade de rotação e número de gotas depositadas pela técnica de “*spin coating*” e velocidade de deposição e número de depósitos pela técnica de “*dip coating*”.
- Caracterizar os filmes obtidos por espectroscopia de absorção na região do ultravioleta visível (UV-Vís), espectrofotometria de luminescência e microscopia eletrônica de varredura (MEV).
- Caracterizar os xerogéis obtidos após o envelhecimento do sóis utilizados na síntese dos filmes por espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho.

4 MATERIAIS E REAGENTES UTILIZADOS

4.1 Reagentes e Solventes

Tetraetilortosilano (TEOS – 98%, Aldrich).

3-Cloropropiltrimetoxilano (95%, Aldrich).

Dibenzoilmetano (dbm – 98%, Aldrich).

Tenoiltrifluoroacetona (tta – 99% Acros).

Sódio Metálico (Na – 99,5%, Riedel-de Haën).

Etanol Absoluto PA (EtOH – Merck).

Metanol PA (MetOH – Merck).

Gás Argônio (Ar).

4.2 Equipamentos Utilizados

- Espectroscopia vibracional de absorção na Região do Infravermelho – Bomem/ModeloMB-102 em pastilhas de KBr. Departamento de Química, USP/Ribeirão Preto.

- Espectrofluorímetro SPEX Fluorolog III Triax 550. Departamento de Química, USP/Ribeirão Preto.

- Microscopia Eletrônica de Varredura – (MEV), Zeiss Evo 50. Microscópio Eletrônico de Varredura. Departamento de Química, USP/Ribeirão

- Espectroscopia UV-Vis – Hewlett-Parck 8453, Diode Array, acoplado a um microcomputador HP KAYAK-XA, UNIFRAN.

- Controlador Microprocessado MQCTL2000-MP, UNIFRAN.

- Spin Coater Modelo P6700, UNIFRAN.

5 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

5.1 Obtenção dos Cloretos de Európio(III)

O cloreto de európio(III) foi obtido pela adição gradativa de ácido clorídrico concentrado aos respectivos óxidos.

O excesso de ácido foi removido pela adição lenta de água, que foi, posteriormente, removida com a adição de pequenas frações de metanol, obtendo-se assim, o respectivo cloreto em meio metanólico.

5.2 Obtenção dos β -dicetonatos de Sódio

Para a preparação dos sais de sódio das β -dicetonas dibenzoilmetano e tenoiltrifluoroacetona, inicialmente dissolveu-se 0,7 g de sódio metálico em 30 mL de etanol sob atmosfera inerte de Argônio (Ar) e agitação constante para a formação do etóxido de sódio.

Após a reação completa do sódio metálico foram adicionados 3 mmol das respectivas β -dicetonas tenoiltrifluoroacetilacetona e dibenzoilmetano.

Após 30 min. de agitação foram adicionados 50 mL de éter anidro a suspensões sendo estas mantidas em frasco escuro por 12 horas a 5°C.

Os sólidos obtidos foram filtrados a baixa pressão e armazenados em fracos escuros no dessecador.

As amostras receberam as seguintes siglas: dbm-Na (dibenzoilmetanoato de sódio) e tta-Na (tenoiltrifluoroacetato de sódio).

5.3 Limpeza das Lâminas

As lâminas de vidro para a deposição dos filmes foram previamente tratadas em solução 7:3 de ácido sulfúrico concentrado e peróxido de hidrogênio 30% por 2 horas.

Decorrido o tempo, as lâminas foram lavadas uma a uma em água corrente, seguindo-se uma segunda lavagem com água destilada e seca sob ar quente.

5.4 Obtenção da Matriz para Depósito dos Filmes

A matriz híbrida foi preparada pela dissolução de 3 mmol dos respectivos sais orgânicos dbm-Na e tta-Na em 50 mL de metanol anidro sob atmosfera inerte e agitação constante.

Após a dissolução dos sais acrescentou-se 3-Cloropropiltriétoxissilano, na proporção 1:1, mantendo a reação a 50°C por 24 horas [20].

Os sóis obtidos foram fracionados em 3 partes iguais, e a cada uma foram adicionados 0,45 mL TEOS (Tetraetilortosilicato) e cloreto de európio(III) nas seguintes proporções íon:ligante 1:1, 1:3 e 1:10.

A **FIG. 11** apresenta o fluxograma resumido da parte experimental:

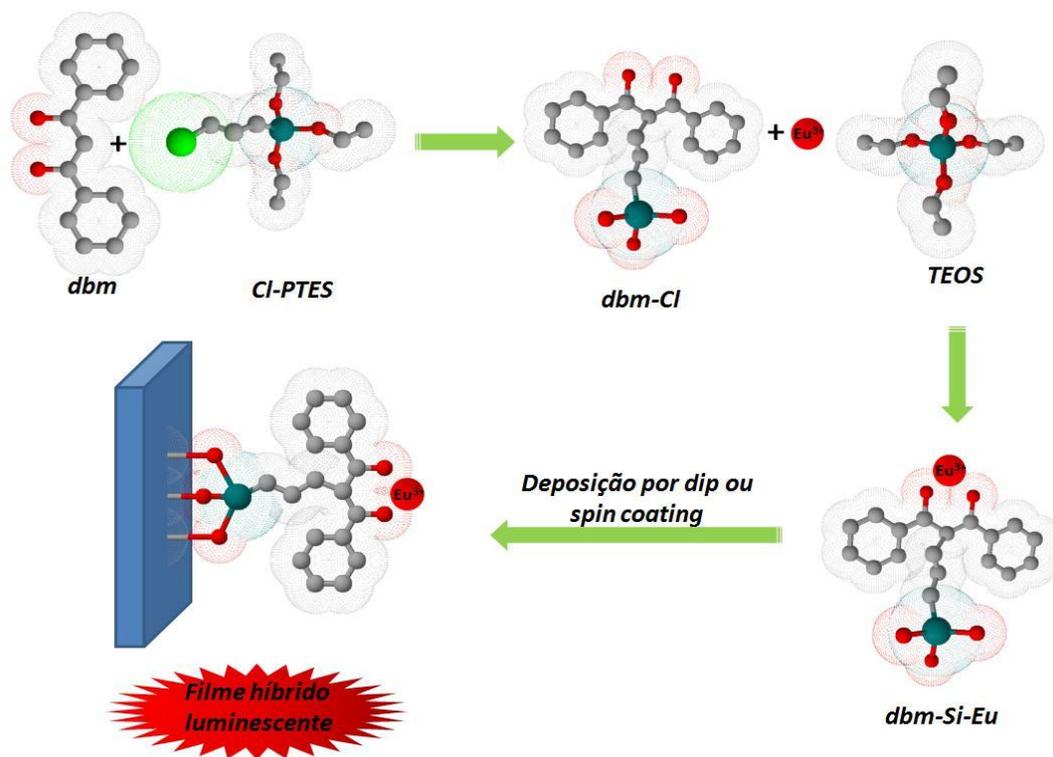


Figura 11: Fluxograma da parte experimental.

5.5 Obtenção dos Filmes

Os filmes foram depositados em substrato de vidro (Precion Glass Line 26x76 mm com espessura de aproximadamente 1,0 mm pelas técnicas de “*spin* e *dip coating*”.

Para a deposição dos filmes pela técnica de “*spin coating*” utilizou-se um spin coater modelo P6700.

Os parâmetros de deposição são apresentados na **Tabela 1**:

Tabela 1 Representação das rampas, velocidades e tempo de rotação na obtenção dos filmes pela técnica de “*spin coating*”

Número de rampas	Velocidade (rpm)	Tempo por rampa (s)
1	1000	12
2	2000	24
3	3500	36
4	4500	60

Os filmes obtidos pela técnica de “*dip coating*” tiveram seus parâmetros de processamento ajustados em um controlador microprocessado MQCTL2000-MP com velocidades de 300 e 30 mm/min e número de imersões variando de 1 a 5.

5.6 Xerogel

Os sóis de Dibenzoilmetanoato e 3-Cloropropiltriétoxisilano (dbm-Cl), Dibenzoilmatanoato-3-Cloropropiltriétoxisilano-Tetraetilortosilicato e Cloreto de európio(III) (dbm-Si-Eu), tenoiltrifluoroacetato e 3-Cloropropiltriétoxisilano (tta-Cl) e tenoiltrifluoroacetato- 3-Cloropropiltriétoxisilano-Tetraetilortosilicato e cloreto de európio(III) (tta-Si-Eu) foram secos à temperatura ambiente obtendo-se os respectivos xerogéis que tiveram suas propriedades estudadas por espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho.

5.7 Caracterização das Amostras

Os espectros de absorção na região do ultravioleta visível (UV/Vis) das respectivas β -dicetonas dissolvidas em metanol foram obtidos utilizando uma cubeta de quartzo em um espectrofotômetro UV-Vis – Hewlett-Parck. E os espectros dos filmes depositados em lâminas de vidro foram obtidos utilizando-se como branco uma lâmina previamente tratada.

A espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho foi utilizada para a caracterização dos xerogeis. Para isto as análises foram realizadas em um espectrofotômetro Bomem/modelo MB-102 com os seguintes parâmetros: 16 scans de varredura e resolução de 2 cm^{-1} em pastilhas de KBr.

Os espectros de luminescência (excitação e emissão) dos filmes obtidos pelas técnicas de “*spin* e *dip coating*” de proporção íon-ligante 1:1, 1:3 e 1:10 foram obtidos no Espectrofluorímetro SPEX Fluorolog III Triax 550.

As medidas foram realizadas a temperatura ambiente ($\sim 300\text{ K}$), com suporte para filmes. As fendas de excitação (f_{exc}) e de emissão (f_{em}) utilizadas são indicadas na legenda de cada espectro.

Os seguintes parâmetros foram empregados na obtenção dos espectros dos filmes de dbm-Si-Eu: fendas de 2 mm incremento de 0,5 mm filtro de saída menor que 550 nm e para os filmes de tta-Si-Eu, e fendas de 1mm incremento de 1 mm filtro menor de saída menor que 550 nm. A obtenção dos tempos de vida foram obtidos utilizando-se uma fonte pulsada com lâmpada de Xenônio.

As micrografias eletrônicas de varredura dos filmes foram obtidas em um aparelho Zeis Evo50 em duas posições distintas.

Inicialmente, os filmes foram fixados ao porta amostras, com fita dupla face, em duas posições: horizontal e vertical e submetidos à metalização com ouro.

Desta forma, o filme posicionado verticalmente ao detector de elétrons secundários permitirá a visualização da interface entre o substrato e os filmes e sua espessura. Por outro lado, os filmes posicionados horizontalmente (perpendicular ao detector de elétrons) possibilitarão a visualização da morfologia dos mesmos.

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 Espectros de Absorção na Região do Ultravioleta-Visível dbm-Na e do Filme dbm-Si-Eu

A **FIG. 12** apresenta os espectros de absorção na região do ultravioleta visível para as amostras de dibenzoilmetanoato de sódio (dbm-Na) dissolvido em metanol e do filme dbm-Si-Eu de proporção íon-ligante 1:10.

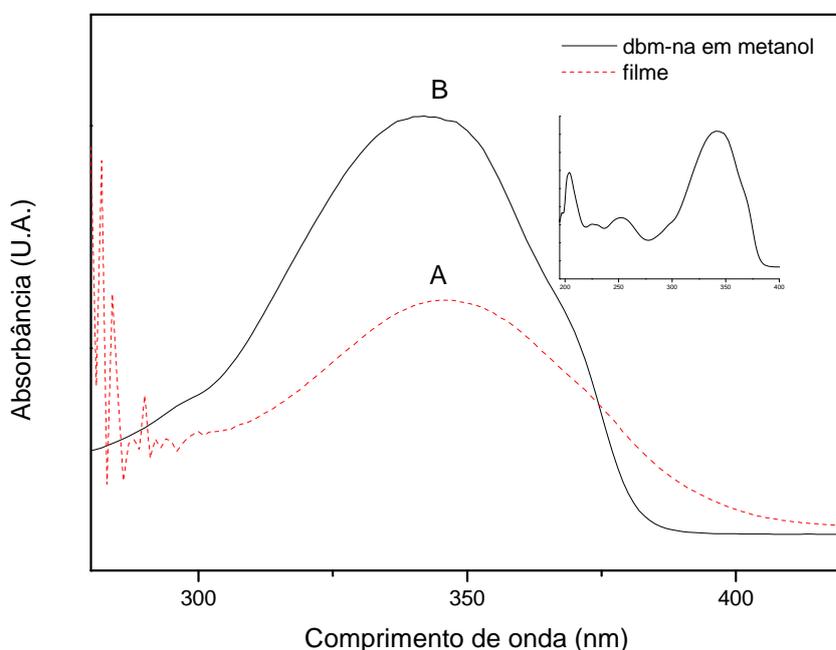


Figura 12: Espectro de absorção na região do ultravioleta Visível (UV-Vis). A) dibenzoilmetanoato de sódio dissolvido em metanol e B) filme dbm-Si-Eu de proporção íon-ligante 1:10 depositado sob a forma de filme pela técnica de “*spin coating*” e 2 gotas de depósito.

O espectro de dbm-Na **FIG. 12A** dissolvido em metanol apresenta a banda do dibenzoilmetano com absorção característica em 342 nm atribuída à forma transição π - π^* do dibenzoilmetano [18-20, 45, 50].

A presença da banda deslocada para máximo de absorção em 350 nm no filme pode ser observada na **FIG. 12B**, sendo esta atribuída na literatura à formação do filme [45, 48, 50, 52, 75-77].

Outro fato observado na **FIG. 12B** é a diminuição na intensidade relativa de absorção entre a solução e o filme fato este atribuído à quantidade de material depositado sob a forma de filme.

6.2 Espectroscopia Vibracional de Absorção na Região do Infravermelho do Xerogel

A espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho por transmitância foi utilizada como evidência da obtenção da matriz híbrida luminescente e os espectros de absorção das amostras de dibenzoilmetano e seus respectivos xerogéis dbm-Cl e dbm-Si-Eu são apresentadas nas **FIG. 13 e 14**. As **Tabelas 2 e 3** apresentam as vibrações da dbm-Na, dbm-Cl e dbm-Si-Eu.

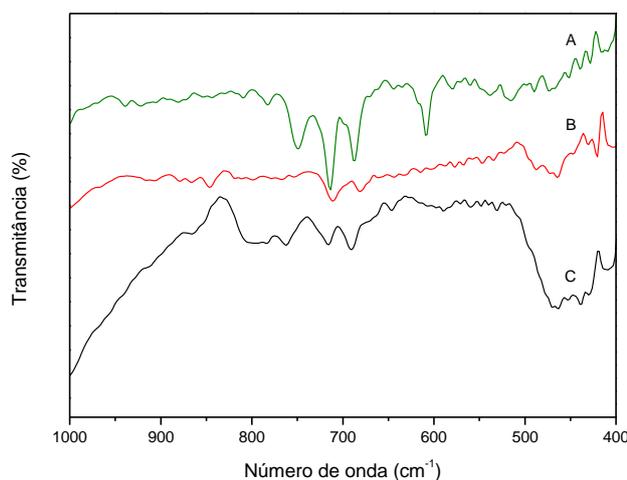


Tabela 2 Atribuições das vibrações na região do infravermelho da dbm-Na, dbm-Cl e dbm-Si-Eu

dbm	dbm-Cl	dbm-Si-Eu	Vibrações
-----	466	466	δ Si-O-Si
607	-----	-----	ν C-CH
-----	679	691	ν -C-CO-C-CO-C
750	-----	768	ν C-Cl
-----	795	795	δ Si-O-Si
-----	1070	1070	δ Si-OH
-----	466	466	δ Si-O-Si
607	-----	-----	ν C-CH

Figura 13: Espectros de absorção na região do infravermelho de 1000 a 400 cm^{-1} das amostras: A) dbm(—), B) dbm-Cl(—) e C) dbm-Si-Eu (—).

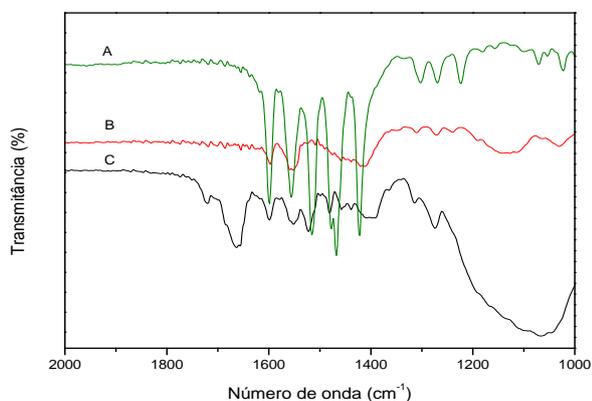


Tabela 3 Atribuições das vibrações na região do infravermelho da dbm-Na, dbm-Cl e dbm-Si-Eu

dbm	dbm-Cl	dbm-Si-Eu	Vibrações
-----	1070	1070	δ Si-OH
-----	-----	1719	ν -C-CO-C-CO-C
-----	-----	1663	ν -C-CO-C-CO-C
1598	1598	1598	δ ou ν C=O; C-H
1555	1555	1555	δ ou ν C=O; C-H
1514	1514	1514	δ ou ν C=O; C-H
1479	1479	1479	δ ou ν C=O; C-H
1468	1468	1468	δ ou ν C=O; C-H

Figura 14: Espectros de absorção na região do infravermelho de 2000 a 1000 cm^{-1} das amostras: A) dbm(—), B) dbm-Cl(—) e C) dbm-Si-Eu (—).

Ao se comparar a molécula de dbm e a matriz dbm-Si-Eu observa-se um deslocamento da banda em 750 cm^{-1} da matriz de dbm para 768 cm^{-1} na matriz de dbm-Si-Eu referente as vibração assimétricas C-H do anel quelato, podendo ser atribuída a reação entre a β -dicetona e a matriz inorgânica 3-cloropropiltriétoxissilano, evidenciando assim, a possível obtenção da matriz híbrida.

Outro fato que corrobora a formação da matriz híbrida luminescente pode ser evidenciado pela presença de uma banda deslocada de 679 cm^{-1} do precursor de dbm-Cl para 691 cm^{-1} na matriz de dbm-Si-Eu atribuídas na literatura [75, 76] à formação do quelato entre a β -dicetona e o íon európio [75-77]. A formação do complexo pode ser observada através das bandas em 1719 e 1663 cm^{-1} presentes na matriz dbm-Si-Eu [18, 19, 20, 75].

A confirmação da dbm na matriz pode ser evidenciada com as absorções características da dbm em 1598, 1555, 1514 1479 e 1468 cm^{-1} atribuídas as vibrações simétricas C=O ou estiramentos assimétricos C-H [18, 19, 50, 52, 75].

Em 795 e 466 cm^{-1} são observadas as vibrações simétricas referentes a Si-O-Si e os estiramentos vibracionais Si-O-Si, a banda larga em 1070 cm^{-1} foi atribuída aos estiramentos assimétricos e simétricos do grupo siloxano [20].

6.3 Fotoluminescência dos Filmes dbm-Si-Eu obtidos pela Técnica de “*Spin Coating*”

Os espectros dos filmes dbm-Si-Eu de proporção íon-ligante 1:1, 1:3 e 1:10 obtidos com números de gotas fixas (2, 4 e 6) foram comparados analisando-se as possíveis diferenças nos espectros obtidos ao longo de uma série de iguais concentrações e, posteriormente, comparando-se as séries de concentrações diferentes.

Os espectros de excitação dos filmes dbm-Si-Eu de proporção íon-ligante (1:1, 1:3 e 1:10) depositados sob a forma de filmes pela técnica de “*spin coating*” e número de gotas variando de 2 a 6 são apresentados nas **FIG. 15, 16 e 17**.

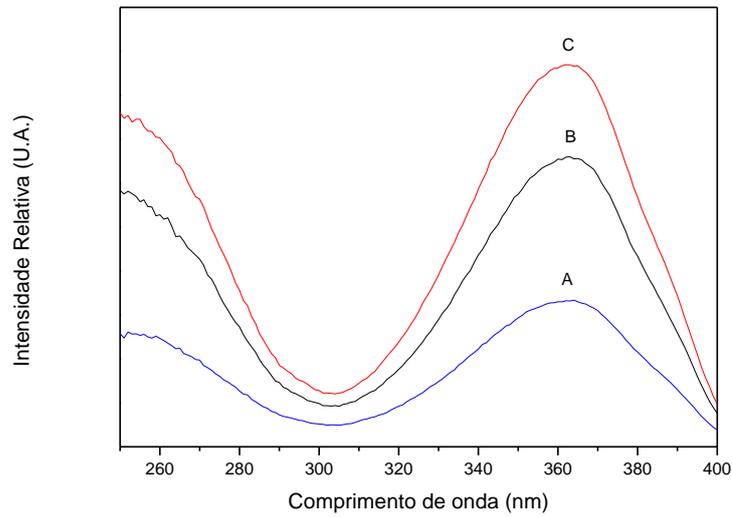


Figura 15: Espectros de excitação ($\lambda_{em} = 612 \text{ nm}$) dos filmes dbm-Si-Eu de proporção íon ligante (1:1) depositados pela técnica de “*spin coating*” a partir dos seguintes números de gotas do sol A) 2 B) 4 e C) 6.

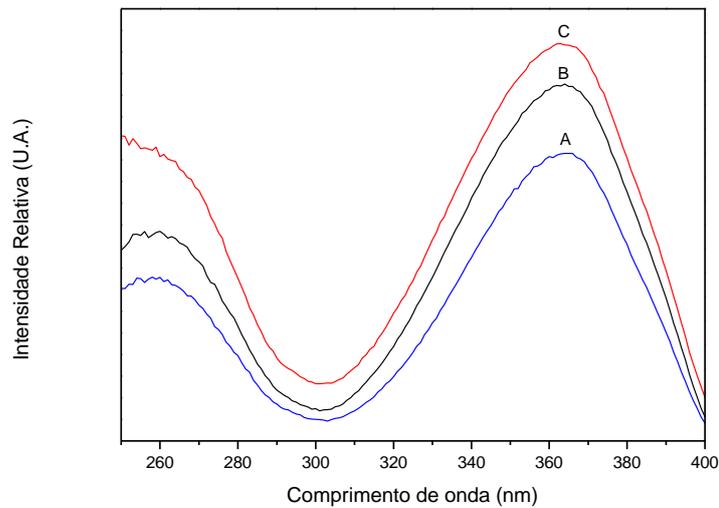


Figura 16: Espectros de excitação ($\lambda_{em} = 612 \text{ nm}$) dos filmes dbm-Si-Eu de proporção íon ligante (1:3) depositados pela técnica de “*spin coating*” a partir dos seguintes números de gotas do sol A) 2 B) 4 e C) 6.

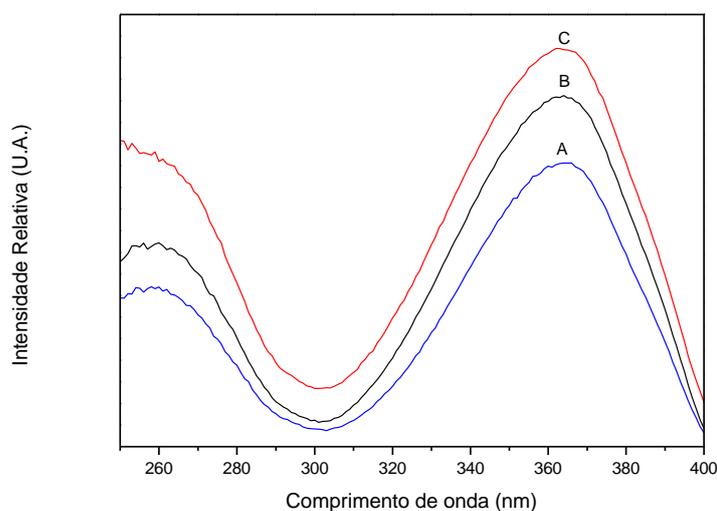


Figura 17: Espectros de excitação ($\lambda_{em} = 612 \text{ nm}$) dos filmes dbm-Si-Eu de proporção íon ligante (1:10) depositados pela técnica de “*spin coating*” a partir dos seguintes números de gotas do sol A) 2 B) 4 e C) 6.

Os espectros de excitação dos filmes dbm-Si-Eu de proporção íon-ligante (1:1, 1:3 e 1:10) apresentaram-se similares quando comparados em séries de iguais concentrações e em séries de concentrações diferentes com bandas de excitação centrados em 260 e 360 nm.

A banda larga com um máximo de excitação em 260 nm pode ser atribuída às transições $\pi\text{-}\pi^*$ da molécula de dibenzoilmetano e, a banda larga com máximo de excitação em 360 nm foi atribuída aos processos de transferência de energia intramolecular do ligante dibenzoilmetano para o íon európio.

Ao se comparar os espectros dos filmes dbm-Si-Eu obtidos com séries de iguais proporções (1:1, 1:3 ou 1:10) com número de gotas variando de 2 a 6 observa-se um pequeno aumento em suas intensidades relativas atribuídos ao aumento de material depositado sob a forma de filme.

Os espectros de emissão dos filmes dbm-Si-Eu de proporção íon-ligante (1:1, 1:3 e 1:10) depositados sob a forma de filmes pela técnica de “*spin coating*” e número de gotas variando de 2 a 6 são apresentados nas **FIG. 18, 19 e 20**.

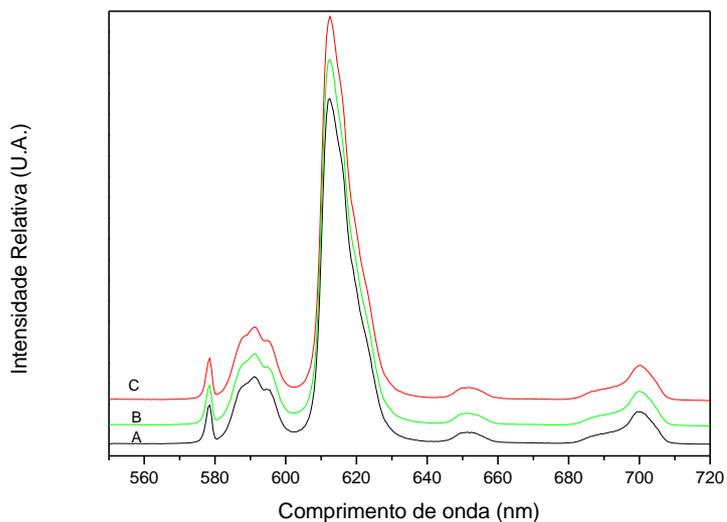


Figura 18: Espectros de emissão ($\lambda_{exc} = 360$ nm) dos filmes dbm-Si-Eu de proporção íon-ligante (1:1) depositados pela técnica de “*spin coating*” a partir dos seguintes números de gotas do sol A) 2 B) 4 e C) 6.

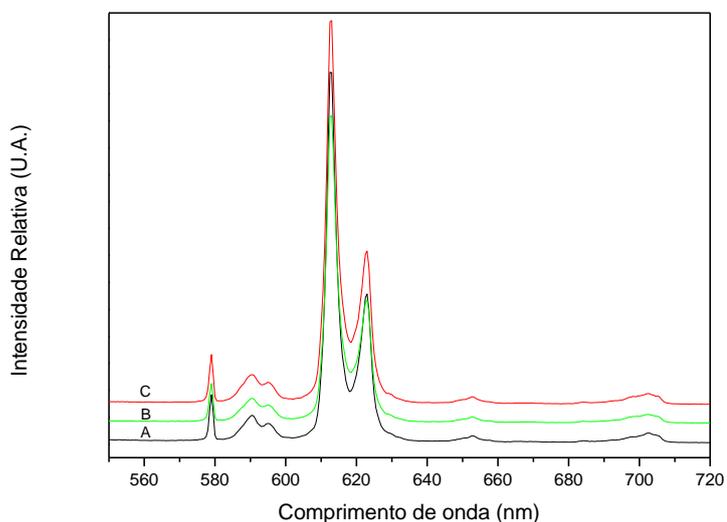


Figura 19: Espectros de emissão ($\lambda_{exc} = 360$ nm) dos filmes dbm-Si-Eu de proporção íon-ligante (1:3) depositados pela técnica de “*spin coating*” a partir dos seguintes números de gotas do sol A) 2 B) 4 e C) 6.

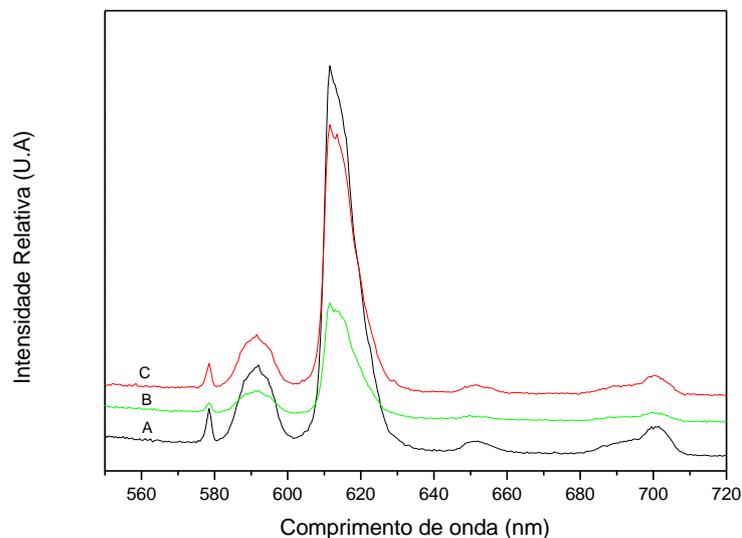


Figura 20: Espectros de emissão ($\lambda_{exc} = 360$ nm) dos filmes dbm-Si-Eu de proporção íon ligante (1:10) depositados pela técnica de “*spin coating*” a partir dos seguintes números de gotas do sol A) 2 B) 4 e C) 6.

Os espectros de emissão dos filmes dbm-Si-Eu de proporção íon-ligante (1:1, 1:3 e 1:10) obtidos pela técnica de “*spin coating*” apresentaram as linhas espectrais de emissão características do íon Eu^{3+} referentes às transições do estado excitado $^5\text{D}_0$ para o estado fundamental $^7\text{F}_J$ ($J= 0, 1, 2, 3$ e 4).

Ao se comparar os filmes dbm-Si-Eu de proporção íon-ligante 1:1, 1:3 e 1:10 obtidos dentro de uma mesma série de iguais concentrações não foram observadas mudanças significativas na transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ com máximos de emissão centrados em 579 nm. Indicando uma possível simetria similar para os filmes obtidos em iguais concentrações. Entretanto, ao se comparar os filmes de proporções diferentes, verifica-se que no filme dbm-Si-Eu de proporção íon-ligante 1:3 a intensidade da transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ apresenta-se mais intensa que a transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ evidenciando assim, uma possível mudança na simetria do íon.

A presença de uma banda referente à transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ relativamente forte e alargada indica a existência de sítios sem centros de inversão ocupados pelo íon, podendo ser confirmado pela presença da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$, que deveriam desaparecer em ambientes com centro de inversão [1, 18-20 45-52, 75,76].

As transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ e ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ presentes nos espectros de emissão dos filmes são de caráter de dipolo elétrico, sendo suas transições 4f-4f proibidas pela regra de seleção de Laporte, tanto em sítio centro-simétricos como no íon livre. Embora essas transições sejam proibidas pela regra de Laporte, suas relaxações podem ocorrer tanto por dipolo elétrico como por dipolo magnético. Para transições de dipolo elétrico a intensidade dependerá do ambiente químico em que se encontram, visto que algumas delas são bem sensíveis a vizinhança (transições hipersensitivas) [1, 20, 38, 78, 77].

A transição (hipersensitiva) ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ dos filmes dbm-Si-Eu de proporção íon-ligante 1:1 e 1:10 apresentam-se mais intensas que as transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$. Observa-se também, uma uniformidade para os filmes obtidos em uma mesma série. Entretanto, ao se analisar as intensidades relativas dos filmes dbm-Si-Eu com proporção íon-ligante 1:3, verifica-se um desdobramento de suas linhas espectrais com máximos de emissão centrados em 613 e 623nm respectivamente. A alta intensidade relativa à transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ é um indicativo de que o íon Eu^{3+} esta ocupando sítios de baixa simetria.

O desdobramento da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ (**FIG. 21**) pode ser relacionado à formação de diferentes complexos nos filmes, provavelmente os filmes dbm-Si-Eu de proporção íon-ligante 1:1 podem estar formando complexos $\text{Eu}(\text{dbm})_2$ enquanto o filme dbm-Si-Eu de proporção íon-ligante 1:3 formam complexos $\text{Eu}(\text{dbm})_3$ e os

filmes de dbm-Si-Eu de proporção íon-ligante 1:10 formam uma mistura de ambos os complexos.

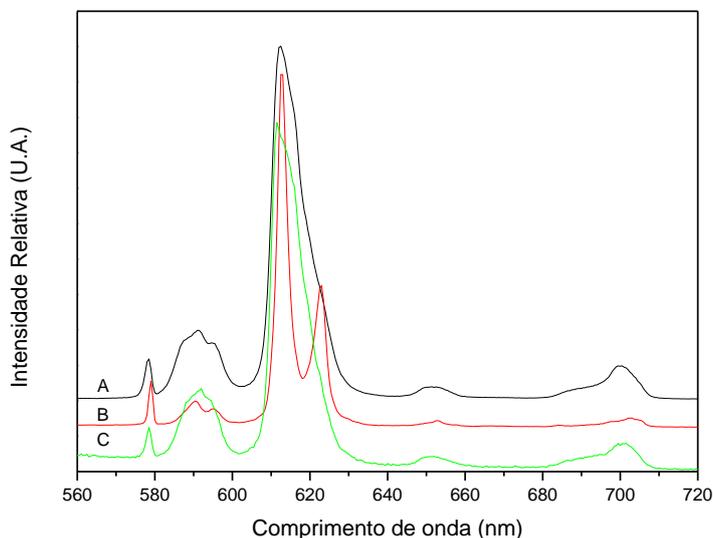


Figura 21: Espectros de emissão ($\lambda_{exc} = 360$ nm) dos filmes dbm-Si-Eu 2 gotas depositados pela técnica de “*spin coating*” a partir das seguintes proporções sol A) dbm-Si-Eu(1:1) B) dbm-Si-Eu(1:3) e C) dbm-Si-Eu(1:10).

As transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ dos filmes dbm-Si-Eu apresentam-se uniformes dentro de uma mesma série de proporção fixa (1:1, 1:3 e 1:10). Entretanto, ao se comparar os filmes de proporções 1:1 e 1:3, observa-se um desdobramento de suas linhas espectrais com máximos de emissão centrados em 590 e 595 nm respectivamente.

A presença de duas bandas referentes à transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ é permitida pelo desdobramento do campo cristalino ($2J+1$) podendo esta apresentar até três bandas. Contudo, a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ é permitida por dipolo magnético, sendo desta forma pouco influenciada pelo ambiente químico onde se encontra o íon, portanto, ela pode ser tomada como um padrão para medir as intensidades relativas das outras bandas do espectro de emissão. A relação entre as áreas das bandas

${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ e ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ em relação a ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ permite obter informações valiosas a respeito da mudança ocorridas no ambiente químico do íon [38].

Analisando as relações das áreas apresentada na **Tabela 4** para os filmes dbm-Si-Eu de proporção íon-ligante 1:1, 1:3 e 1:10 pode-se observar que em uma mesma série os filmes não apresentam variações significativas em suas áreas relativas às transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2 / {}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$, fato este que indica que o ambiente onde o íon se encontra é semelhante para os diferentes filmes dentro da série. No entanto, ao se comparar os filmes obtidos com proporções diferentes observou-se uma variação nas áreas relativas às transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2 / {}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ indicado a formação de diferentes simetrias para o íon. A **Tabela 4** apresenta os valores das áreas relativas às transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0 / {}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ e ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2 / {}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ assim como, os valores de número de moléculas de água coordenada q_1 , q_2 obtidos pela fórmula do “*Coefficiente de Einstein*”. Os tempos de vida τ_1 e τ_2 dos filmes obtidos por “*spin coating*” foram calculados com o auxílio de um “*software*” gráfico (ORIGIN) e integram a **Tabela 4**.

Devido à similaridade das curvas de decaimento radiativo do estado excitado do íon európio para os filmes dbm-Si-Eu de proporções íon-ligante 1:1, 1:3 e 1:10, frente ao ajustes matemáticos para curvas biexponenciais são apresentadas apenas as curvas dos filmes dbm-Si-Eu com maior número de gotas para a técnica de “*spin coating*”. As **FIG. 22, 23 e 24** apresentam as curvas de decaimento radiativo do íon európio para os filmes dbm-Si-Eu de proporção íon ligante 1:1, 1:3 e 1:10 obtidos pela técnica de “*spin coating*”.

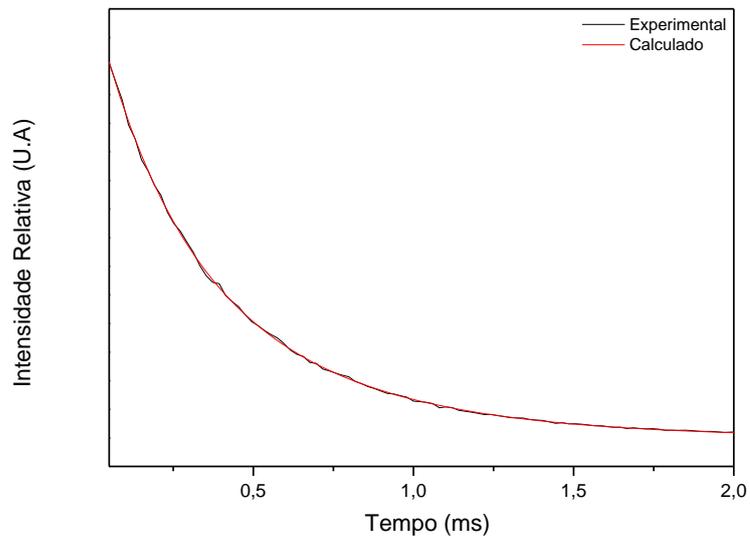


Figura 22: Curva de decaimento radiativo do filme dbm-Si-Eu de proporção íon-ligante 1:1 e 6 gotas de deposição com $\lambda_{exc} = 360$ nm e $\lambda_{em} = 612$ nm.

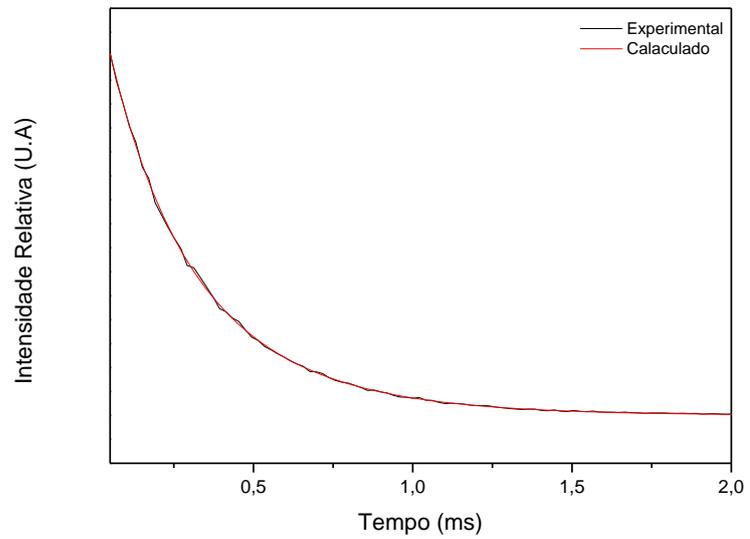


Figura 23: Curva de decaimento radiativo do filme dbm-Si-Eu de proporção íon-ligante 1:3 e 6 gotas de deposição com $\lambda_{exc} = 360$ nm e $\lambda_{em} = 612$ nm.

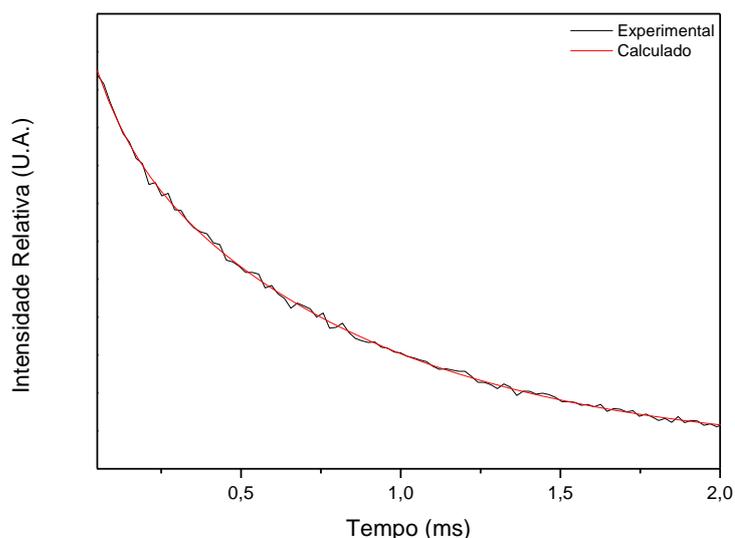


Figura 24: Curva de decaimento radiativo do filme dbm-Si-Eu de proporção íon-ligante 1:10 e 6 gotas de deposição com $\lambda_{exc} = 360$ nm e $\lambda_{em} = 612$ nm.

Tabela 4 - Valores das áreas relativas às transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$, ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$, ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$, ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$, número de moléculas de água coordenadas q_1 , q_2 , tempo de vida τ_1 e τ_2 e rendimento quântico de emissão Φ_1 e Φ_2 referentes aos filmes dbm-Si-Eu de proporção íon-ligante 1:1, 1:3 e 1:10 obtidos por “*spin coating*” com número de gotas variando de 2 a 6.

Identificação	$\frac{{}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0}{{}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1}$	$\frac{{}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2}{{}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1}$	q_1	q_2	τ_1 (ms)	τ_2 (ms)	Φ_1 (%)	Φ_2 (%)
dbm-Si-Eu (1:1) 2 gotas	0,12	4,4	6	2	0,18	0,42	5,7	14,0
dbm-Si-Eu (1:1) 4 gotas	0,12	4,5	5	2	0,20	0,48	6,4	16,0
dbm-Si-Eu (1:1) 6 gotas	0,12	4,4	4	2	0,23	0,51	7,0	16,0
dbm-Si-Eu (1:3) 2 gotas	0,30	7,9	3	2	0,32	0,58	17,0	30,0
dbm-Si-Eu (1:3) 4 gotas	0,27	7,5	6	3	0,16	0,36	8,0	24,0
dbm-Si-Eu (1:3) 6 gotas	0,27	7,3	6	3	0,18	0,35	8,6	17,0
dbm-Si-Eu (1:10) 2 gotas	0,15	3,7	4	2	0,23	0,51	7,2	17,0
dbm-Si-Eu (1:10) 4 gotas	0,20	2,8	6	1	0,18	0,99	9,4	35,0
dbm-Si-Eu (1:10) 6 gotas	0,15	3,5	10	1	0,11	0,81	2,3	29,0

Analisando as relações das áreas apresentadas na **Tabela 4** para os filmes dbm-Si-Eu de proporção íon-ligante 1:1, 1:3 e 1:10 obtidos pela técnica de “*spin e coating*” observar-se que os filmes depositados em uma mesma série de iguais concentrações não apresentam variações significativas em suas áreas relativas às transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ / ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ e ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ / ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ com o aumento no número de gotas, evidenciado assim, que o ambiente químico onde o íon encontra-se é semelhante para os diferentes filmes dentro da mesma série. No entanto, ao se comparar os filmes dbm-Si-Eu de proporção íon-ligante 1:3 com os filmes de proporção íon-ligante 1:1 e 1:10 observa-se uma variação nas áreas relativas às transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ / ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ e ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ / ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ indicado a formação de diferentes simetrias para o íon.

Os filmes dbm-Si-Eu de proporção íon-ligante 1:1 podem estar formando complexos SiEu(dbm) e/ou o íon pode encontrar-se coordenado aos íons cloreto. Em ambos os casos pode ocorrer a formação de complexos de simetria C_{2v} sem centro de inversão confirmada pela presença da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$. Por outro lado, os filmes dbm-Si-Eu de proporção íon-ligante 1:3 podem estar formando complexos SiEu(dbm)₃ de simetrias D_3 menor que a simetria encontrada para os filmes dbm-Si-Eu de proporção íon-ligante 1:1. Podendo ser confirmada pelo aumento na relação das áreas referentes às transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ / ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ e ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ / ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$.

Os filmes dbm-Si-Eu de proporção íon-ligante 1:10, entretanto podem estar formando uma mistura de ambos os complexos.

Ao se comparar o filme dbm-Si-Eu de proporção íon-ligante 1:1, dentro de uma mesma série, observa-se uma diminuição no número de moléculas de água coordenadas ao íon európio com o aumento no número de gotas depositadas.

Provavelmente, o aumento no número de gotas favoreça a obtenção de um maior número de complexos SiEu(dbm) diminuindo assim, o número de moléculas de água coordenadas ao íon. Como consequência observa-se uma pequena variação na contribuição dos tempos de vida do estado excitado do íon, onde os filmes que apresentam redução em seus valores de q_1 e q_2 têm como consequência um aumento nos valores de τ_1 e τ_2 e nos rendimentos quânticos de emissão Φ_1 e Φ_2 . Entretanto, os filmes dbm-Si-Eu de proporção íon-ligante 1:10 apresentam áreas relativas às transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ / ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ e ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ / ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ muito próximas aos valores das áreas dos filmes dbm-Si-Eu de proporção íon-ligante 1:1 indicando um provável ambiente químico muito similar, com a possível formação de um maior número de complexos SiEu(dbm). Entretanto, não apresentam o mesmo comportamento quanto ao número de moléculas de água coordenadas ao íon európio. Este fato pode ser explicado pela formação de complexos SiEu(dbm) e SiEu(dbm)₃ que resultam em uma mistura de complexos de diferentes simetrias.

Ao se comparar a variação no número de moléculas de água q_1 e q_2 , coordenadas ao íon európio, é possível verificar também, uma variação nos valores dos tempos de vida τ_1 e τ_2 indicando a formação de mais de um sítio emissor para o íon. Uma comparação entre os filmes dbm-Si-Eu de proporção íon-ligante 1:1 e 2 gotas de depósito com o filme dbm-Si-Eu proporção íon-ligante 1:10 e 4 gotas de depósito observa-se que ambos possuem o aproximadamente o mesmo número de moléculas de água coordenadas em q_1 e mesmo valores de τ_1 . Entretanto seus rendimentos quânticos de emissão Φ_1 diferem-se consideravelmente. O mesmo comportamento é observado para estes dois filmes quando comparamos seus valores de τ_2 e Φ_2 onde são observadas variações significativas em seus valores indicando assim, uma possível diferença na sua formação.

Por outro lado, os filmes dbm-Si-Eu de proporção íon-ligante 1:3 apresentam uma variação das áreas relativa à transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ / ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ e ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ / ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ quando comparados aos filmes dbm-Si-Eu de proporção íon-ligante 1:1 e 1:10, evidenciando uma possível alteração no ambiente químico onde o íon encontra-se. Este fato pode ser explicado pela formação de complexos $\text{Eu}(\text{dbm})_3$ de simetria D_3 que são diferentes da simetria encontrada para os filmes dbm-Si-Eu de proporção 1:1 C_{2v} ou para a mistura de ambas as simetrias nos complexos 1:3.

O número de moléculas de água coordenadas ao íon európio nos filmes dbm-Si-Eu 1:3 apresentam um aumento nos valores de q_1 e q_2 com uma diminuição nos valores de τ_1 e τ_2 . Entretanto, os valores dos rendimentos quânticos de emissão aumentam em comparação com os filmes dbm-Si-Eu 1:1, sendo este fato explicado devido a diferença da simetria entre os dois filmes.

6.4 Fotoluminescência dos Filmes dbm-Si-Eu obtidos pela Técnica de “*Dip Coating*”

Os espectros de excitação dos filmes dbm-Si-Eu de proporção íon-ligante 1:1, 1:3 e 1:10 depositados pela técnica de “*dip coating*”, com velocidade de deposição de 30 e 300 mm/min e imersões variando de 1 a 5, são apresentados nas **FIG. 25, 26 e 27** e seus espectros foram comparados analisando as possíveis diferenças em relação a velocidade de deposição.

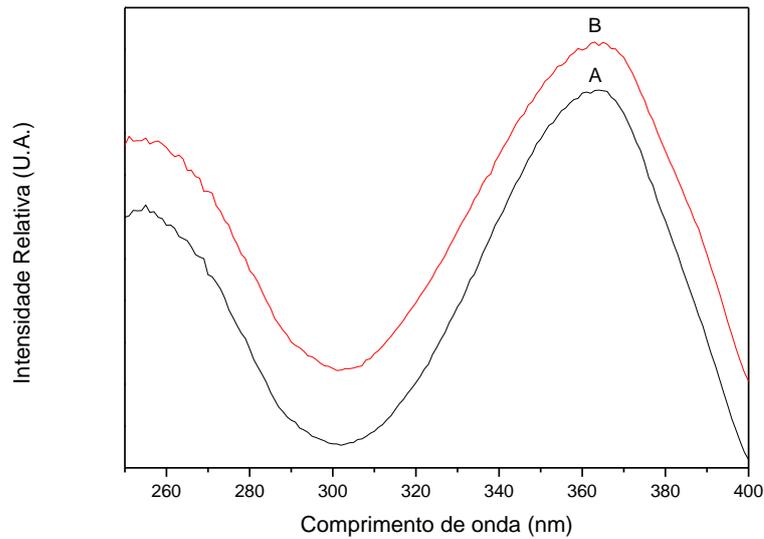


Figura 25: Espectros de excitação ($\lambda_{em} = 612 \text{ nm}$) dos filmes dbm-Si-Eu de proporção íon ligante (1:1) depositados pela técnica de “*dip coating*” com seguintes números de imersões A) 1 B) 5.

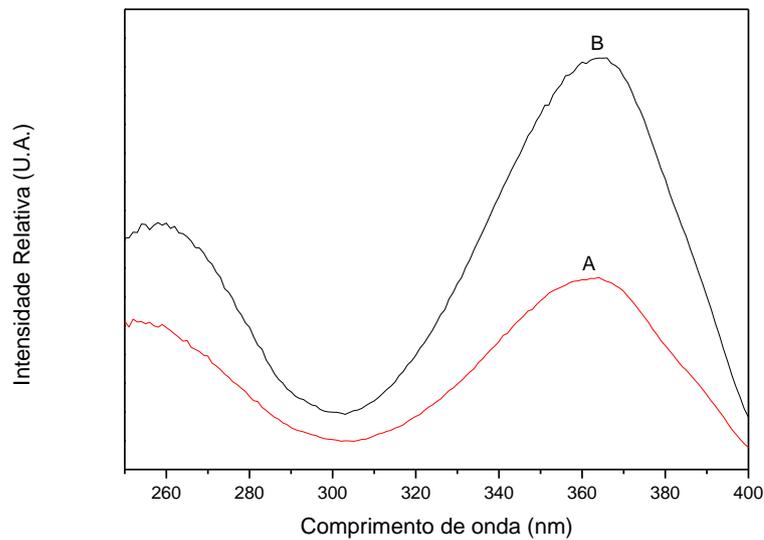


Figura 26: Espectros de excitação ($\lambda_{em} = 612 \text{ nm}$) dos filmes dbm-Si-Eu de proporção íon ligante (1:3) depositados pela técnica de “*dip coating*” com os seguintes números de imersões A) 1 B) 5.

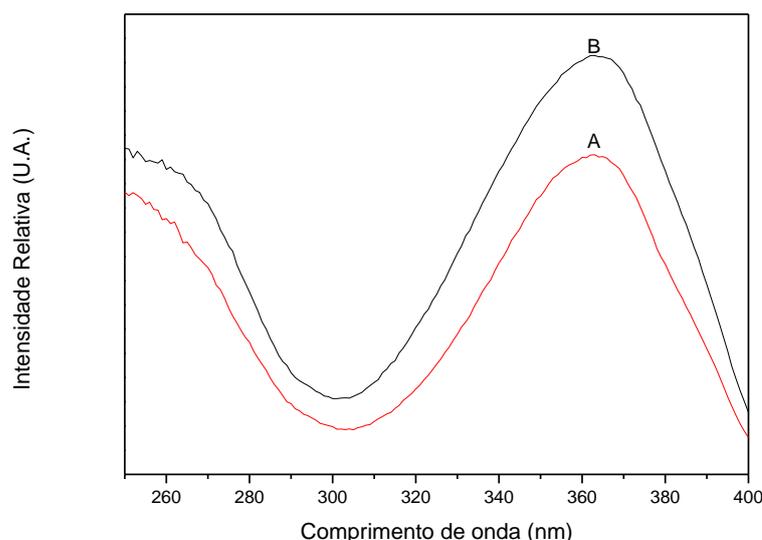


Figura 27: Espectros de excitação ($\lambda_{em} = 612 \text{ nm}$) dos filmes dbm-Si-Eu de proporção íon ligante (1:10) depositados pela técnica de “*dip coating*” a com os seguintes números de imersões A) 1 B) 5.

Os espectros de excitação dos filmes dbm-Si-Eu de proporções íon-ligante (1:1, 1:3 e 1:10) apresentaram as bandas de excitação características do dibenzoilmetano com máximos em 260 e 360 nm. A banda larga em 260 nm foi atribuída as transições $\pi-\pi^*$ do ligante e a banda larga com máximo de excitação em 360nm foi atribuída aos processos de transferência de energia intramolecular do ligante para o íon európio [19-20, 42, 45, 50,52, 75-77].

Os espectros de emissão dos filmes dbm-Si-Eu de proporção íon-ligante (1:1, 1:3 e 1:10) depositados sob a forma de filmes pela técnica de “*dip coating*” e velocidades de 300 e 30 mm/min e número de imersões variando de 1 a 5 são apresentados nas **FIG. 28, 29 e 30**.

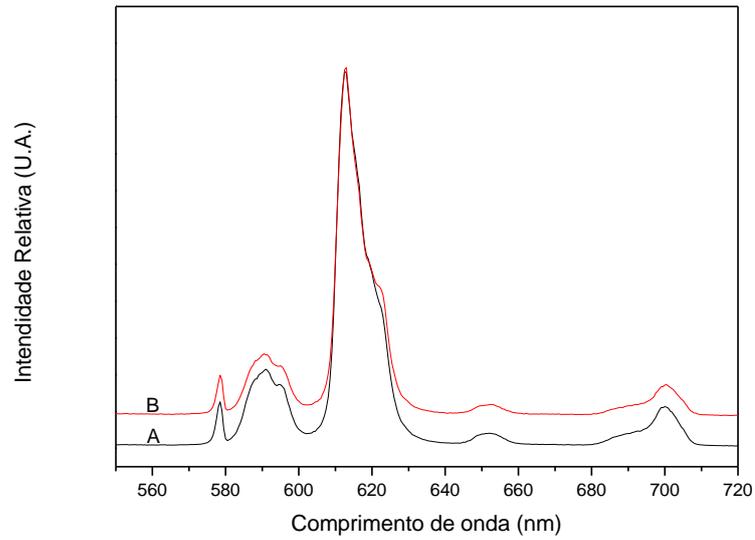


Figura 28: Espectros de emissão ($\lambda_{exc} = 360 \text{ nm}$) dos filmes dbm-Si-Eu de proporção íon ligante (1:1) depositados pela técnica de “*dip coating*” a partir dos seguintes números de imersões A) 1 B) 5.

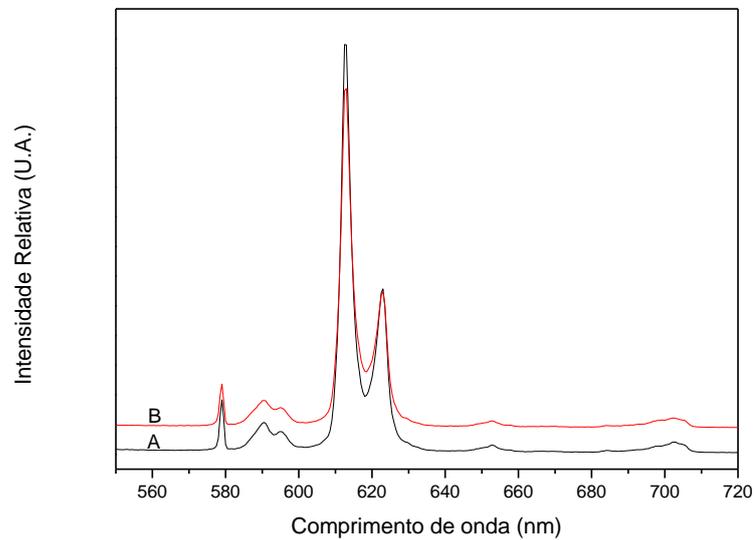


Figura 29: Espectros de emissão ($\lambda_{exc} = 360 \text{ nm}$) dos filmes dbm-Si-Eu de proporção íon ligante (1:3) depositados pela técnica de “*dip coating*” a partir dos seguintes números de imersões A) 1 B) 5.

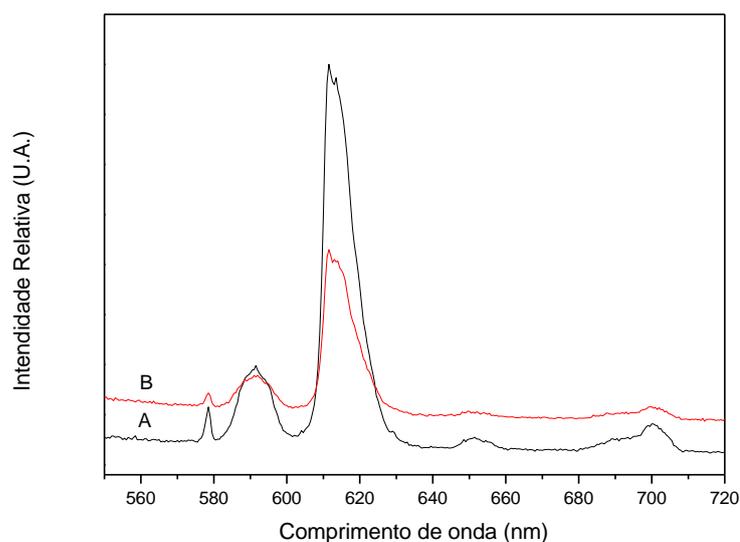


Figura 30: Espectros de emissão ($\lambda_{exc} = 360$ nm) dos filmes dbm-Si-Eu de proporção íon ligante (1:10) depositados pela técnica de “*dip coating*” a partir dos seguintes números de imersões A) 1 B) 5.

Os espectros de emissão dos filmes dbm-Si-Eu de proporção íon-ligante (1:1, 1:3 e 1:10) obtidos pela técnica de “*dip coating*” apresentaram as linhas espectrais de emissão características do íon Eu^{3+} referentes às transições do estado excitado $^5\text{D}_0$ para o estado fundamental $^7\text{F}_J$ ($J= 0, 1, 2, 3$ e 4).

Ao se comparar os filmes dbm-Si-Eu de proporção íon-ligante 1:1, 1:3 e 1:10 obtidos dentro de uma mesma série de iguais proporções não foram observadas mudanças significativas na transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ com máximos de emissão centrados em 579 nm, indicando uma possível simetria similar para os filmes obtidos em iguais proporções. Entretanto, ao se comparar os filmes de proporções diferentes, verifica-se que no filme dbm-Si-Eu de proporção íon-ligante 1:3 a transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ apresenta-se mais intensa que a transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$, evidenciando assim uma possível mudança na simetria do íon.

A presença de uma banda referente à transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ relativamente forte e alargada indica a existência de sítios sem centros de inversão ocupados pelo

íon, podendo ser confirmado pela presença da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$, que deveriam desaparecer em ambientes com centro de inversão [1, 18-20, 45-52, 75, 76].

Assim como, nos filmes obtidos pela técnica de “*spin coating*” também são observados nos filmes dbm-Si-Eu de proporção íon-ligante 1:1 e 1:10 a presença das transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ mais intensas que a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ (**FIG. 31**) o que indica uma similaridade no ambiente químico onde o íon se encontra. Entretanto, ao se comparar os filmes dbm-Si-Eu de proporção 1:1 obtidos pela técnica de “*spin coating*” com 2, 4 e 6 gotas com os filmes dbm-Si-Eu de proporção íon-ligante 1:1 5 deposições obtido por “*dip coating*” é possível verificar a formação de um desdobramento de sua linha espectral referente a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ com máximo em 612 nm, sendo este fato relacionado a possível formação de diferentes complexos.

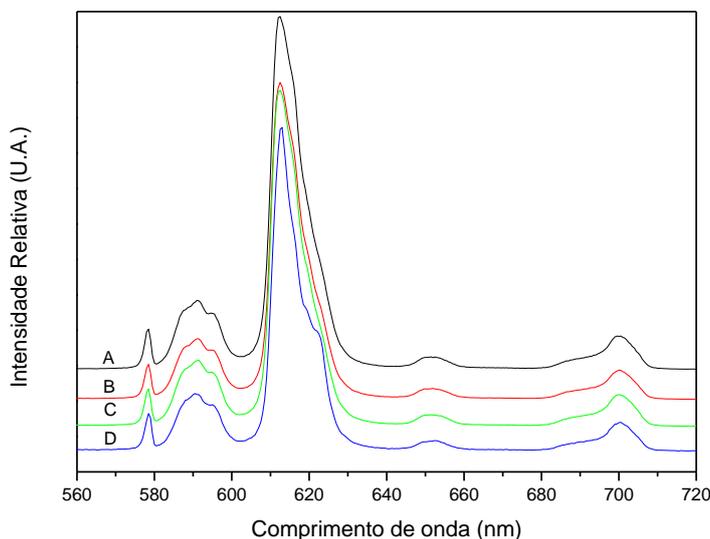


Figura 31: Comparação entre os espectros de emissão ($\lambda_{\text{exc}} = 360 \text{ nm}$) dos filmes dbm-Si-Eu de proporção íon ligante (1:1) 5 depósitos obtidos pela técnica de “*dip coating*” com os espectros dos filmes dbm-Si-Eu de proporção íon-ligante (1:1) com 2, 4 e 6 gotas depositadas pela técnica de “*spin coating*” A) dbm-Si-Eu (1:1) 2gotas. B) dbm-Si-Eu (1:1) 4gotas. C) dbm-Si-Eu (1:1) 6gotas D) dbm-Si-Eu (1:1) 5 dep.

Embora os filmes tenham sido depositados por técnicas diferentes, o comportamento das demais transições nos espectros obtidos dos filmes dbm-Si-Eu de proporção íon-ligante 1:3 pela técnica de “*dip coating*” é similar aos dos obtidos por “*spin coating*”.

Como exposto anteriormente, devido à similaridade das curvas de decaimento radiativo do estado excitado do íon európio dos filmes dbm-Si-Eu de proporção íon-ligante 1:1, 1:3 e 1:10, frente ao ajustes matemáticos para curvas biexponenciais são apresentadas apenas as curvas dos filmes dbm-Si-Eu com maior número de imersões para a técnica de “*dip coating*”.

Os valores referentes à transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$, ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ e ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$, ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$, tempo de vida, número de moléculas de água coordenadas e rendimento quântico de emissão foram calculados empregando-se os mesmos parâmetros utilizados para os filmes dbm-Si-Eu obtidos pela técnica de “*spin coating*”, sendo seus valores apresentados na **Tabela 5**.

As **FIG. 32, 33 e 34** apresentam as curvas de decaimento radioativo do íon európio para os filmes dbm-Si-Eu de proporção íon ligante 1:1, 1:3 e 1:10 obtidos pela técnica de “*dip coating*”.

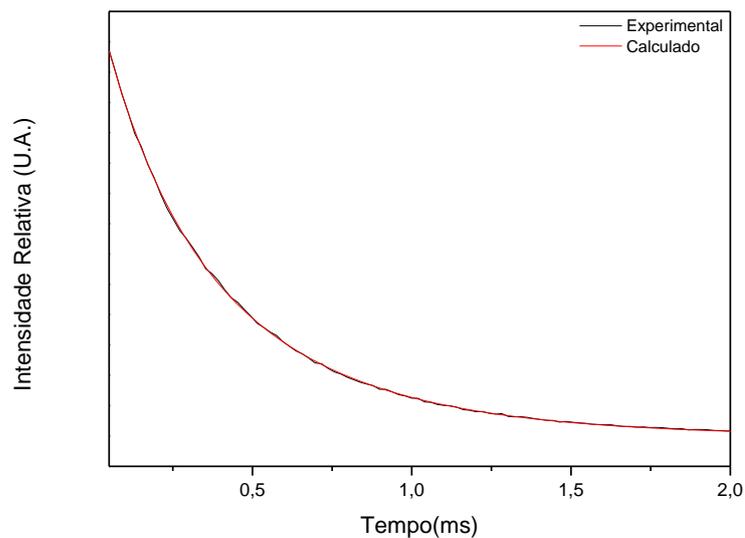


Figura 32: Curva de decaimento radiativo do filme dbm-Si-Eu de proporção íon-ligante 1:1 e 5 imersões com $\lambda_{exc} = 360$ nm e $\lambda_{em} = 612$ nm.

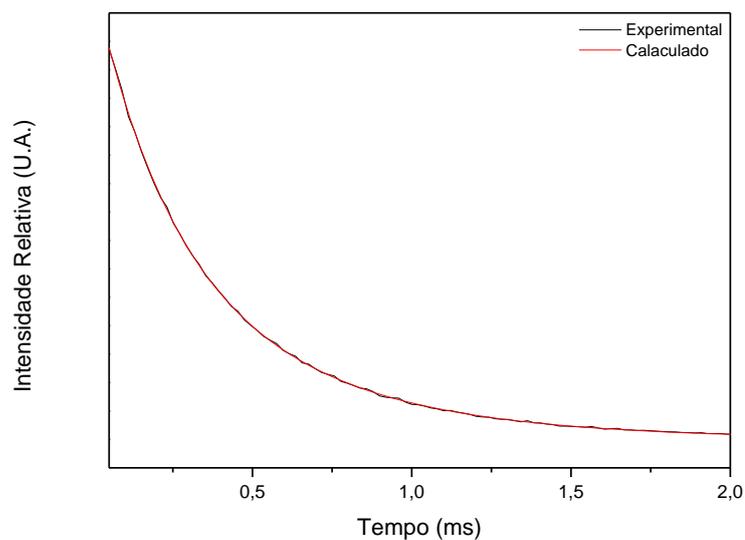


Figura 33: Curva de decaimento radiativo do filme dbm-Si-Eu de proporção íon-ligante 1:3 e 5 imersões com $\lambda_{exc} = 360$ nm e $\lambda_{em} = 612$ nm.

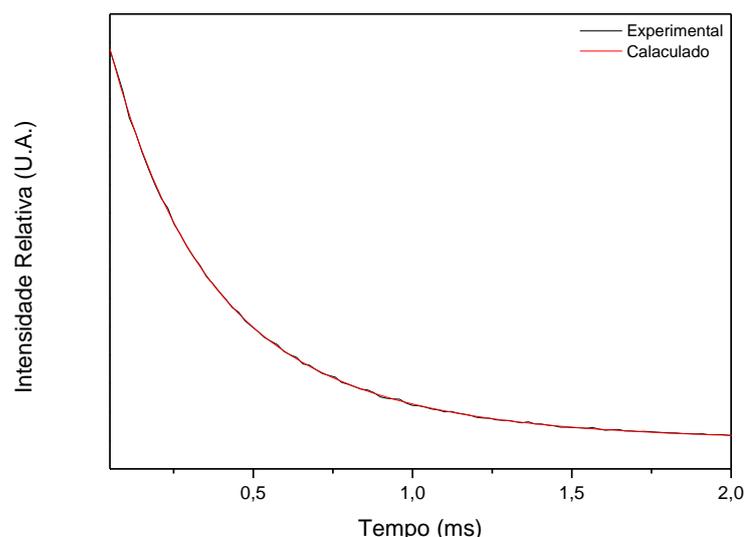


Figura 34: Curva de decaimento radiativo do filme dbm-Si-Eu de proporção íon-ligante 1:10 e 5 imersões com $\lambda_{exc} = 360$ nm e $\lambda_{em} = 612$ nm.

Tabela 5 Valores das áreas relativas às transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$, ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$, ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$, ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$, número de moléculas de água coordenadas q_1 , q_2 , tempo de vida τ_1 e τ_2 e rendimento quântico de emissão Φ_1 e Φ_2 referentes aos filmes dbm-Si-Eu de proporção íon-ligante 1:1, 1:3 e 1:10 obtidos por “*dip coating*” com número imersões variando de 1 e 5.

Identificação	$\frac{{}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0}{{}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1}$	$\frac{{}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2}{{}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1}$	q_1	q_2	τ_1 (ms)	τ_2 (ms)	Φ_1 (%)	Φ_2 (%)
dbm-Si-Eu (1:1) 1Dep.	0,12	4,1	4	2	0,23	0,53	7,4	17,0
dbm-Si-Eu (1:1) 5Dep.	0,14	4,4	7	2	0,16	0,50	8,0	23,0
dbm-Si-Eu (1:3) 1Dep.	0,27	7,5	5	2	0,16	0,36	6,4	16,0
dbm-Si-Eu (1:3) 5Dep.	0,27	7,2	6	3	0,17	0,36	8,0	24,0
dbm-Si-Eu (1:10) 1Dep.	0,15	3,7	4	2	0,21	0,53	7,0	16,0
dbm-Si-Eu (1:10) 5Dep.	0,20	2,8	10	1	0,11	0,81	3,0	29,0

Ao se analisar as áreas relativas às transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$, ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ e ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$, ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ dos filmes dbm-Si-Eu obtidos por “*dip coating*” observa-se uma variação em suas áreas análoga aos filmes dbm-Si-Eu obtidos por “*spin coating*”, ou

seja, não são observadas dentro de uma mesma série de iguais proporções variações significativas.

Este fato é mais um indício da similaridade no ambiente químico onde se encontra o íon.

Ao se comparar os valores do número de moléculas de água coordenadas ao íon q_1 e q_2 nos filmes dbm-Si-Eu de proporção íon-ligante 1:1 e 1:10 podemos observar um aumento significativo nos valores de q_1 quando comparados em séries de iguais proporções e/ou em séries de proporções diferentes.

Este fato deve estar relacionado à técnica empregada, pois o maior tempo de contato entre a superfície do substrato e o sol a ser depositado pode ter acarretado uma maior interação entre as moléculas do solvente e/ou água com o filme aumentando assim, o número de moléculas de água coordenadas.

O aumento nos valores de q_1 ocasiona uma redução nos valores de τ_1 e Φ_1 sendo o mesmo comportamento observado em relação aos filmes dbm-Si-Eu 1:10.

Entretanto, ao se comparar o número de moléculas de água entre os filmes dbm-Si-Eu de proporção íon-ligante 1:1 e 1:10 observa-se uma redução nos valores de q_2 com o aumento no número de imersões, sendo este fato relacionado à formação de diferentes complexos para os filmes, podendo ser confirmado por diferentes tempos de vida.

6.5 Comparação entre a Fotoluminescência dos Filmes dbm-Si-Eu obtidos pelas Técnicas de “*Spin e Dip Coating*”

Ao compararem-se os espectros de excitação dos filmes dbm-Si-Eu de proporção íon-ligante 1:1, 1:3 e 1:10 não se verifica distinções entre aqueles relativos aos filmes obtidos pelas técnicas de “*spin e dip coating*” com bandas de excitação características do dibenzoilmetano com máximos de excitação em 260 e 350 nm.

O mesmo comportamento pode ser observado ao se comparar os espectros de emissão dos filmes dbm-Si-Eu de proporção íon-ligante 1:1, 1:3 e 1:10 obtidos por “*spin e dip coating*” onde não foram verificadas variações entre as técnicas.

Entretanto, ao se analisar os resultados obtidos nas **Tabelas 4 e 5** podemos observar uma variação significativa no número de moléculas de água coordenadas ao íon q_1 e q_2 , para os filmes dbm-Si-Eu de proporção íon ligante 1:1.

Ao se comparar o aumento no número de gotas 2 a 6 nos filmes dbm-Si-Eu de proporção íon-ligante 1:1 obtidos pela técnica de “*spin coating*” com os filmes obtidos pela técnica de “*dip coating*” e número de depósitos variando de 1 a 5, verifica-se um aumento no número de moléculas de águas coordenadas, sendo este fato explicado pelos diferentes processos de obtenção dos filmes.

O aumento no número de imersões pela técnica de “*dip coating*” resulta em um maior tempo de interação entre o substrato e o sol a ser depositado possibilitando uma maior interação entre as moléculas do solvente e/ou água com o filme.

Por outro lado, na obtenção de filmes pela técnica de “*spin coating*” a gota depositada sofre um processo de centrifugação sendo espalhada pelo substrato

diminuindo, sua área de interação, o que resulta em uma eliminação mais rápida do solvente.

Desta forma o tempo de interação entre a superfície do substrato e do sol a ser depositado é menor podendo resultar em uma diminuição no número de moléculas de água coordenadas.

6.6 Microscopia Eletrônica de Varredura dos Filmes obtidos a partir da Matriz Luminescente dbm-Si-Eu

Nas **FIG. 35, 36, 37 e 38** são apresentadas as micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) com ampliações de 500, 10000 e 50000 vezes.

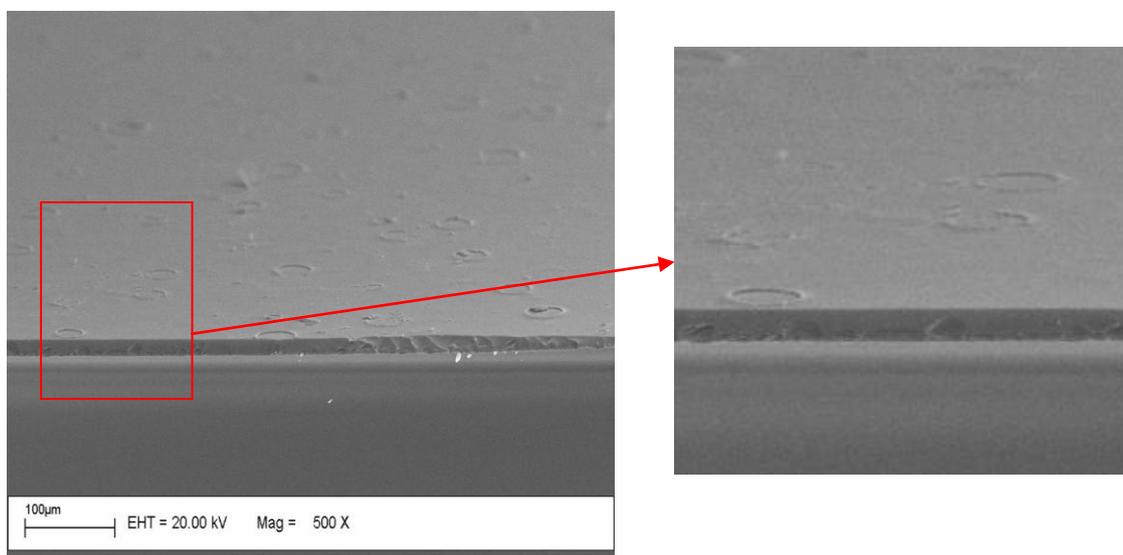


Figura 35: Micrografia do filme dbm-Si-Eu (1:3) com 5 deposição e velocidade de 300 mm/min obtido pela técnica de "*dip coating*" com ampliação de 500vezes.

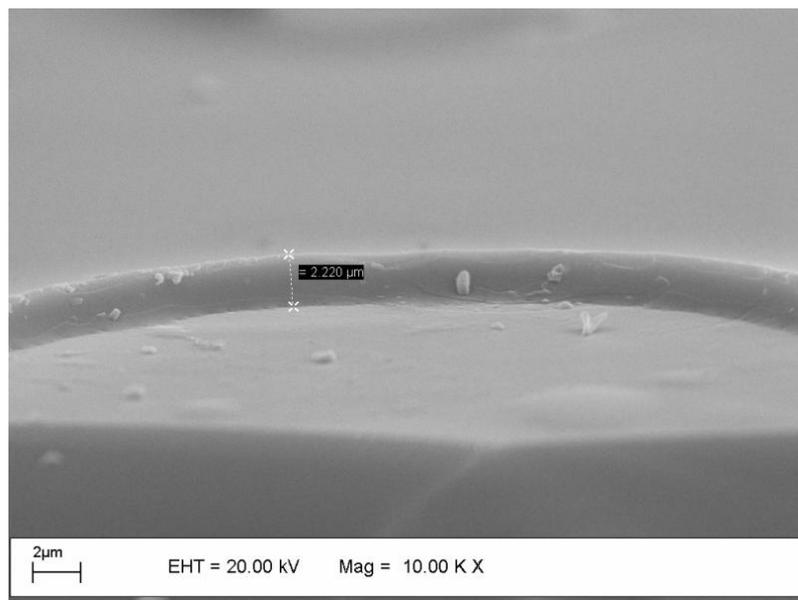


Figura 36: Micrografia do filme dbm-Si-Eu (1:3) com 1 deposições e velocidade de 300 mm/min obtido pela técnica de “*dip coating*” com ampliação de 10000vezes

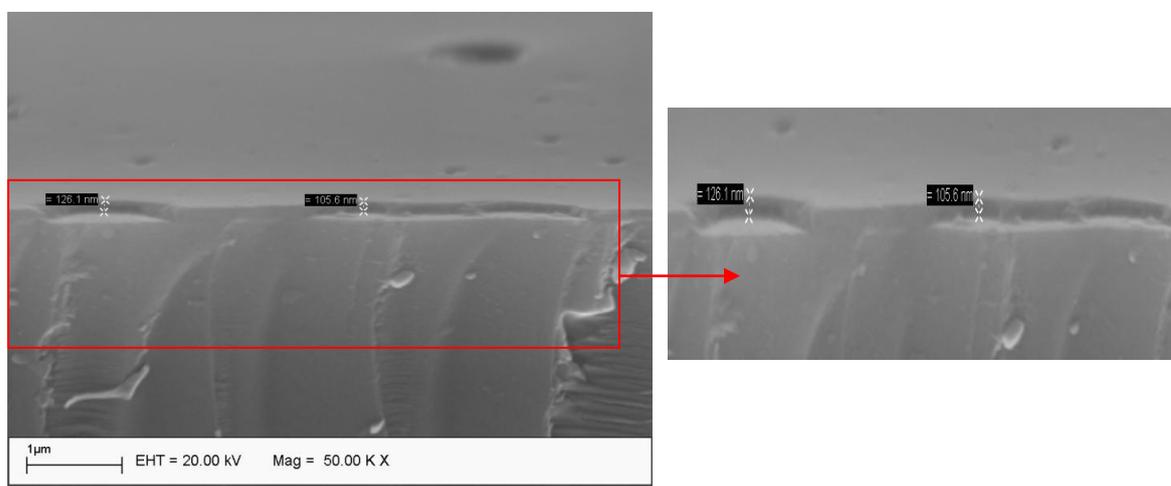


Figura 37: Micrografia do filme dbm-Si-Eu (1:3) com 5 deposições e velocidade de 300 mm/min obtido pela técnica de “*dip coating*” com ampliação de 50000vezes.

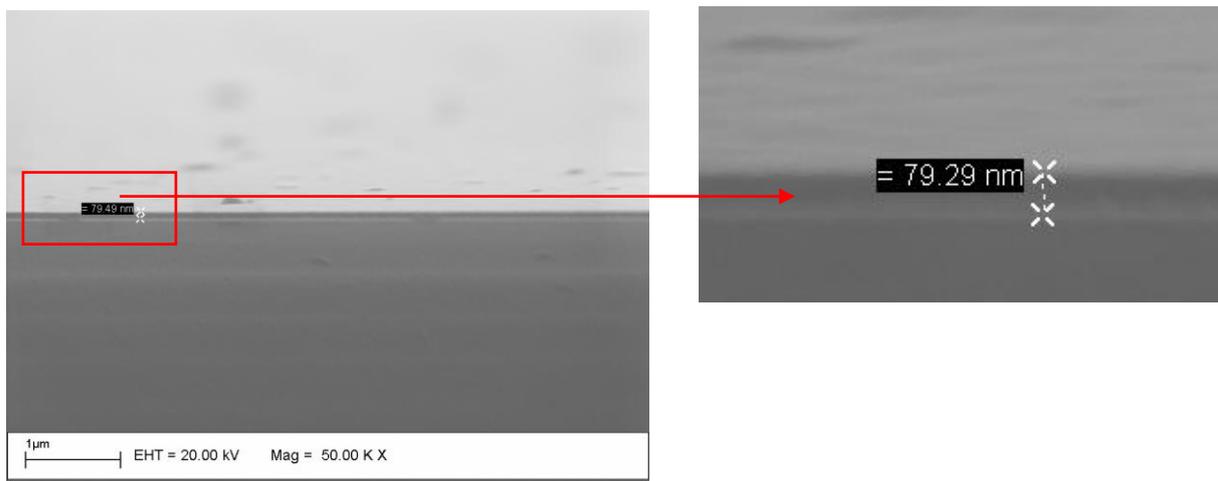


Figura 38: Micrografia do filme dbm-Si-Eu (1:10) com 1 deposições e velocidade de 30 mm/min obtido pela técnica de “*dip coating*” com ampliação de 50000vezes.

A micrografia do filme (1:3) com 5 deposição e velocidade de 300 mm/min **FIG. 35** apresenta a formação de núcleos isolados (ilhas). Embora haja a formação de um filme contínuo a presença de núcleos isolados evidencia que os processos de interdifusão entre a interface sólida-liquida do filme não foi favorecida, provavelmente a quantidade de material depositado não permitiu uma cinética rápida entre os núcleos [9, 10, 12].

O tamanho dos núcleos isolados foi determinado na **FIG. 36** apresentando-se com espessuras de aproximadamente 2 μm . Embora a espessura do núcleo seja maior que a do filme, este fato é aceitável, uma vez que a densificação de material em núcleos isolados ocasiona um aumento na rugosidade do filme. Entretanto, se núcleos dispersos interagem entre si a rugosidade diminui com o aumento da interação por área dispersa, resultando em uma diminuição no tamanho dos núcleos [9, 10].

A espessura para o filme dbm-Si-Eu (1:3) com 5 deposições e velocidade de 300 mm/min é apresentada na **FIG. 37**, sendo que o valor médio

determinado varia entre 105 e 125 nm. Por aproximações teóricas e levando-se em consideração a formação de um filme contínuo, pôde-se inferir que o valor médio da espessura entre camadas oscila entre 21 e 25 nm [7-16, 31, 42, 50, 52]. Infelizmente não foi possível a realização de medidas de espessura dos filmes obtidos na mesma velocidade com número de emersões menores nem a realização de medidas dos filmes obtidos pela técnica de “*spin coating*” devido aos baixos valores das espessuras, não sendo possível a distinção entre a interface do filme e o substrato.

A **FIG. 38** apresenta a micrografia do filme dbm-Si-Eu (1:10) 1 deposição e velocidade de 30 mm/min. A espessura para o filme foi estimada em aproximadamente 79 nm. Verifica-se que o emprego de baixas velocidades de deposição para técnica de “*dip coating*” ocasiona a formação de filmes mais espessos, provavelmente deve ocorrer um favorecimento entre as interações de núcleos dispersos [12-14].

6.7 Espectroscopia de Absorção na Região do Ultravioleta Visível (UV-Vís) dos Filmes tta-Si-Eu

Nas **FIG. 39 A e B** são apresentados os espectros de absorção na região do ultravioleta visível do tenoiltrifluoroacetato de sódio dissolvido em metanol e do filme tta-Si-Eu de proporção íon-ligante 1:10.

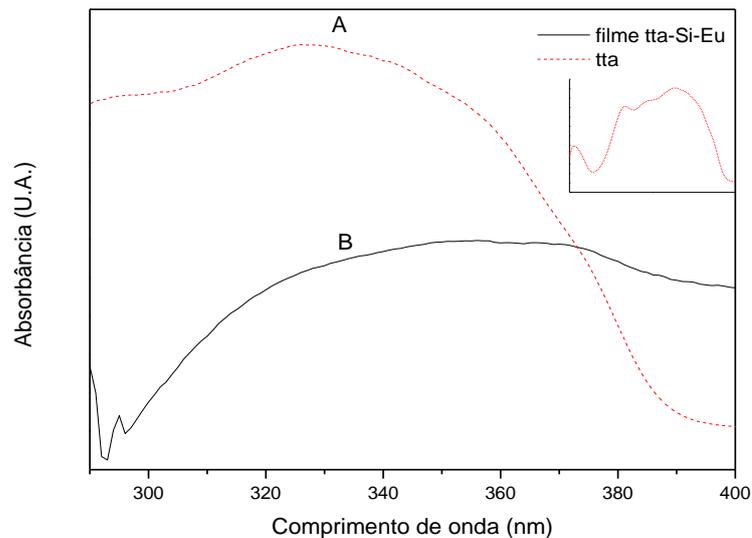


Figura 39: Espectros de absorção na região do Ultravioleta Visível (UV-Vis): A) tenoitrifluoroacetato de sódio dissolvido em metanol e B) filme tta-Si-Eu de proporção íon ligante 1:10 depositado sob a forma de filme pela técnica de “*spin coating*” e 2 gotas de depósito.

O espectro de absorção na região do UV-Vís do tenoitrifluoroacetato de sódio dissolvido em metanol (**FIG. 39A**) apresenta uma larga banda de absorção característica do tenoitrifluoroacetato com máximo centrado em 330 nm atribuídos as transições π - π^* do ligante, conforme relatado na literatura [77-80].

A presença do tenoitrifluoroacetato no filme pode ser confirmada através da banda larga compreendida entre 300 e 395 nm (**FIG. 39B**).

6.8 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho da Matriz Luminescente tta-Si-Eu

A espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho foi utilizada como evidência na obtenção da matriz híbrida luminescente, e os

espectros de absorção das amostras tta-na, tta-Cl e tta-Si-Eu são apresentado nas **FIG. 40 e 41.**

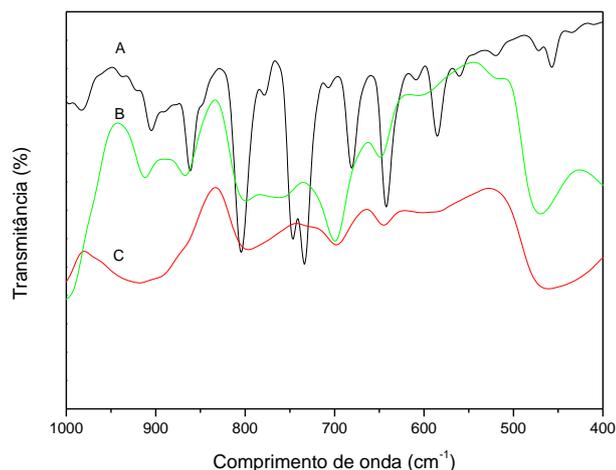


Tabela 6 Absorções vibracionais na região do infravermelho da tta-Na, tta-Cl e tta-Si-Eu.

tta	tta-Cl	tta-Si-Eu	Vibrações
580	-----	-----	δ C=C e C=O
640	645	649	ν C-Cl
680	691	699	ν C-CF ₃
735	-----	-----	δ C-S
745	-----	-----	δ C-S
800	800	800	δ C-S
858	869	-----	δ C-S
1065	-----	-----	δ C-S

Figura 40: Espectros vibracionais de absorção na região do infravermelho de 1000 a 400 cm⁻¹ das amostras: A) tta (—), B) tta-Cl (—) e C) tta-Si-Eu (—).

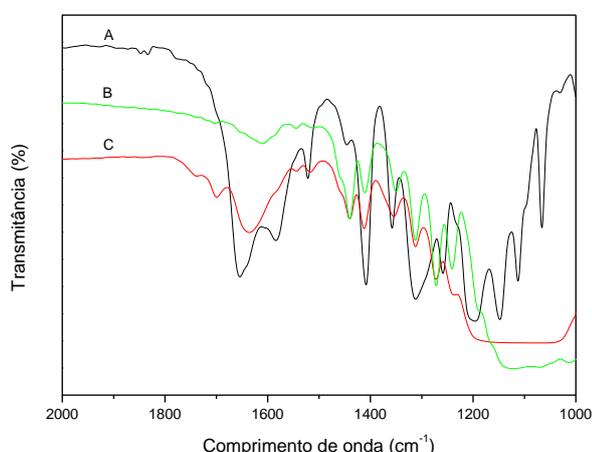


Tabela 7 Absorções vibracionais na região do infravermelho da tta-Na, tta-Cl e tta-Si-Eu.

Tta	tta-Cl	tta-Si-Eu	Vibrações
-----	-----	1700	δ C-CO-CO-C
-----	-----	1735	δ C-CO-CO-C
1656	1610	1634	δ C-CO-CO-C

Figura 41: Espectros vibracionais de absorção na região do infravermelho de 2000 a 1000 cm⁻¹ das amostras: A) tta (—), B) tta-Cl (—) e C) tta-Si-Eu (—).

Ao se analisar o espectro de tta-Na observa-se a presença das bandas características do tenoiltrifluoroacetato de sódio com bandas de absorção características em 735 e 745 cm^{-1} atribuídas às deformações vibracionais HC=C e banda em 1065 cm^{-1} atribuída à vibração C-S presentes no anel tiofênico. Outras bandas referentes às vibrações do anel tiofênico podem ser observadas em 678, 800 e 858 cm^{-1} atribuídas às deformações dentro e fora do plano da ligação C-H [64].

As bandas 680 e 640 cm^{-1} do tenoiltrifluoroacetato de sódio foram atribuídas às vibrações assimétricas -C-F₃. O equilíbrio ceto-enólico do anel quelato da β -dicetona pode ser observado com bandas de absorções em 580, 1522, 1582, 1649 e 3114 cm^{-1} atribuídas às deformações vibracionais da conjugação C=C e C=O do anel quelato [1, 64, 77].

O deslocamento das bandas em 680, 860 e 904 cm^{-1} para números de ondas maiores na amostra tta-Cl e o desaparecimento da banda em 558 cm^{-1} quando comparada com a amostra tta-Na podem ser atribuídos à formação do híbrido tta-Cl.

O aparecimento das bandas em 1700 e 1735 cm^{-1} para a matriz de tta-Si-Eu e o deslocamento da banda em 1656 cm^{-1} da amostra tta-Na para 1634 cm^{-1} na matriz tta-Si-Eu foram atribuídos à presença do anel quelato da β -dicetona e sua coordenação do metal [1, 64 77].

A obtenção da matriz luminescente tta-Si-Eu pode ser observada pela presença da banda deslocada de 3114 cm^{-1} tta-Na para 2955 cm^{-1} na matriz tta-Si-Eu atribuída à coordenação do anel quelato ao íon európio [64].

O desaparecimento da banda em 580 cm^{-1} da amostra de tta-Na, não sendo observada nos espectros tta-Cl e tta-Si-Eu foi atribuída à reação entre o 3-

cloropropiltriétoxisilano e a tta-Na. As bandas em 3434 e 3114 cm^{-1} foram atribuídas respectivamente às vibrações assimétricas de grupamentos OH e/ou moléculas de água adsorvidas ao tenoiltrifluoroacetato e aos estiramentos vibracionais =C-H do anel tiofênico [1, 64].

6.9 Espectroscopia de Fotoluminescência dos Filmes tta-Si-Eu

Devido à similaridade dos espectros de excitação e de emissão dos filmes tta-Si-Eu de proporção íon-ligante 1:1, 1:3 e 1:10 obtidos pelas técnicas de “*spin e dip coating*” são apresentados apenas os espectros com maior número de gotas e imersões de proporção íon-ligante 1:10. As **FIG. 42 e 43** apresentam os espectros de excitação dos filmes tta-Si-Eu de proporção íon-ligante 1:10 e 6 gotas depositadas sob a forma de filme fino.

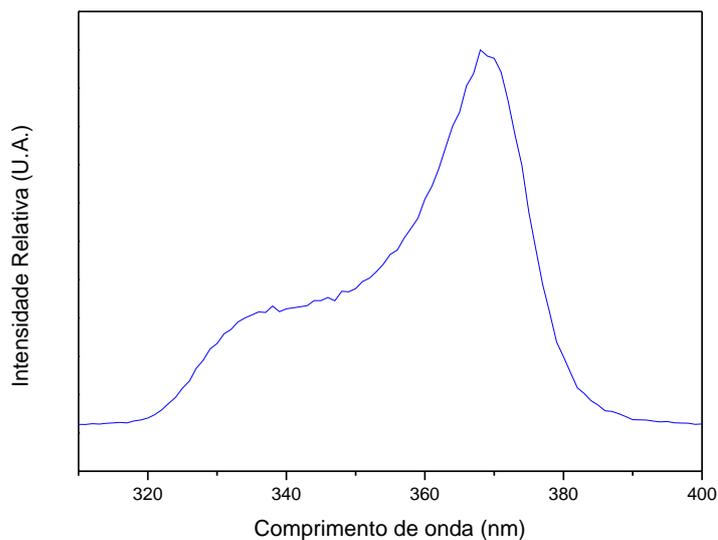


Figura 42: Espectro de excitação ($\lambda_{em} = 612 \text{ nm}$) obtidos do filme tta-Si-Eu de proporção íon-ligante 1:10 e 6 gotas depositados sob a forma de filme pela técnica de “*spin coating*”.

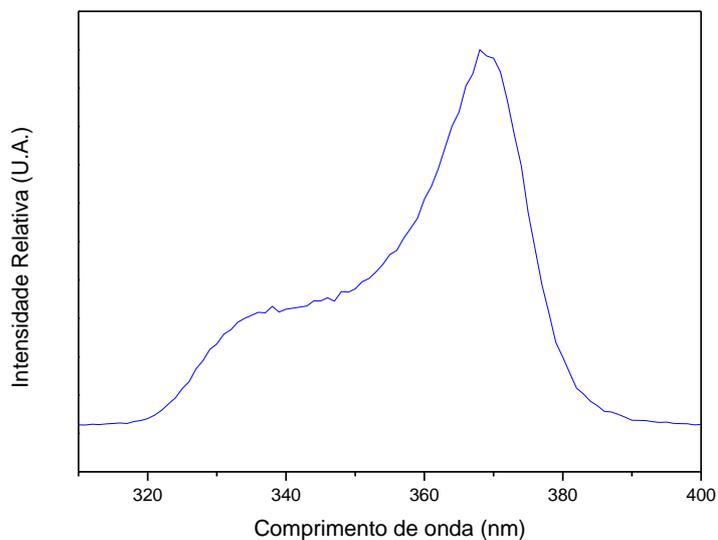


Figura 43: Espectro de excitação ($\lambda_{em} = 612 \text{ nm}$) obtidos do filme tta-Si-Eu de proporção íon-ligante 1:10 e 5 imersões depositada sob a forma de filme pela técnica de “*dip coating*”.

Os espectros de excitação dos filmes tta-Si-Eu de proporção íon-ligante 1:1, 1:3 e 1:10 obtidos pelas técnicas de “*spin e dip coating*” apresentaram máximos centrados em 369 nm atribuído à transferência de energia do ligante para o

íon európio, a presença da banda confirma a obtenção do filme. Nas **FIG. 44** e **45** são apresentados os espectros de emissão dos filmes tta-Si-Eu de proporção 1:10 depositas sob a forma de filme pelas técnicas de “*spin* e *dip coating*”.

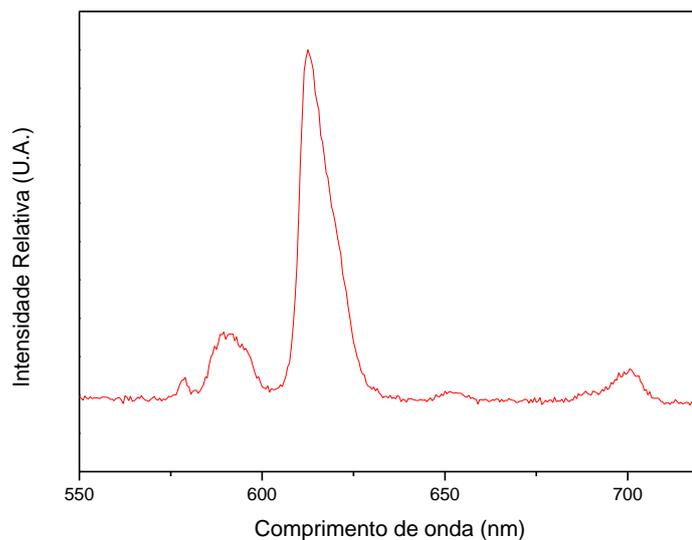


Figura 44: Espectro de emissão $\lambda_{\text{ex}} = 370$ nm obtidos do filme tta-Si-Eu de proporção íon-ligante 1:10 6 gotas depositado sob a forma de filme pela técnica de “*spin coating*”.

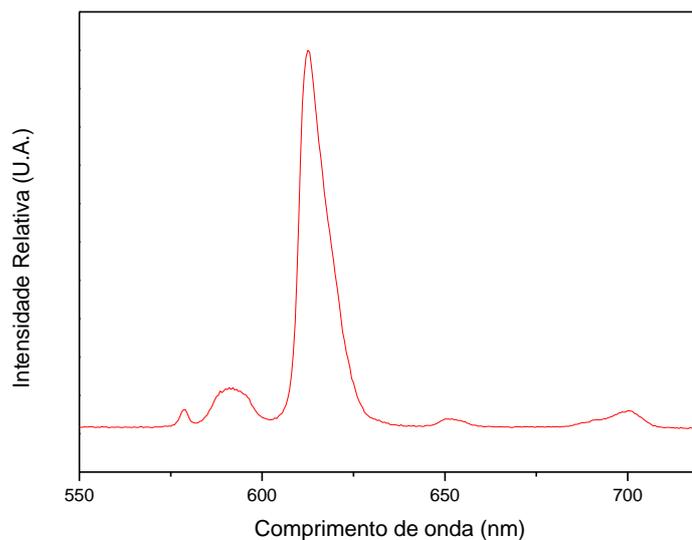


Figura 45: Espectro de emissão $\lambda_{\text{ex}} = 370$ nm obtidos do filme tta-Si-Eu de proporção íon-ligante 1:10 e 5 imersões depositado sob a forma de filme pela técnica de “*dip coating*”.

Os espectros de emissão dos filmes obtidos por “*spin e dip coating*” apresentaram as linhas de emissão características do íon Eu^{3+} referentes às transições do estado excitado ${}^5\text{D}_0$ para o estado fundamental ${}^7\text{F}_J$ ($J= 0, 1, 2, 3$ e 4).

Ao se analisar os espectros dos filmes obtidos pelas técnicas de “*spin e dip coating*” não foram observadas mudanças significativas nos espectros quando estes foram submetidos a variações de concentração íon-ligante (1:1, 1:3 e 1:10) nem ao aumento no número de gotas e imersões ou quando analisados em séries de concentrações diferentes.

Entretanto, assim como nos filmes de dbm-Si-Eu observou-se a presença de uma banda referente à transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ relativamente forte e alargada como máximo centrado em 579 nm, sugerindo a existência de sítios sem centros de inversão ocupados pelo íon, podendo ser confirmado pela presença da transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$, que deveriam desaparecer em ambientes com centro de inversão.

A transição hipersentiva ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ dos filmes tta-Si-Eu apresenta-se intensa para os filmes obtidos por ambas as técnicas “*spin e dip coating*” indicando que o íon encontra-se em um ambiente de baixa simetria. Entretanto, ao se comparar os filmes da matriz dbm-Si-Eu (1:3) obtidos por “*spin e dip coating*” com os filmes da matriz tta-Si-Eu de igual concentração não são observados desdobramentos em suas linhas espectrais. Este fato pode estar relacionado a ocupação dos planos equatoriais e axiais por um diferente número de ligantes. A geometria planar e simétrica da molécula de dbm possivelmente, ocasionam um maior impedimento estérico de seus planos axiais que são coordenados por moléculas de água. Entretanto, a molécula de tta por possuir uma simetria menor e três átomos capazes de se coordenar ao íon európio pode estar ocupando os planos axiais, diminuindo o

número de moléculas de água e, conseqüentemente, a simetria. Outro fato que corrobora com esta evidencia é a diminuição dos valores de q_1 e q_2 quando comparados com a matriz de dbm-Si-Eu. A **Tabela 8** apresenta os valores das áreas relativas às transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$, ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ e ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ / ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ além dos valores q_1 e q_2 e os tempos de vida dos filmes tta-Si-Eu obtidos por “*spin e dip coating*”. Devido à similaridade das curvas de decaimento radiativo dos filmes tta-Si-Eu de proporção íon-ligante 1:1, 1:3 e 1:10 frente ao ajuste matemático para curvas de decaimento de 2º ordem são apresentadas nas **FIG. 46 a 51** apenas as curvas de decaimento com maior número de gotas para a técnica de “*spin coating*” e maior número de imersões para a técnica de “*dip coating*”. Os valores de τ_1 e τ_2 referentes aos filmes foram calculados com o auxílio de um “*software*” gráfico (ORIGIN) e são apresentados na **Tabela 8**. A quantificação do número de moléculas de água (q_1 e q_2) foram realizadas empregando-se a fórmula “*coeficiente de Einstein*” e seus valores integram a **Tabela 8** [1, 18, 20, 50, 52, 64, 75, 80- 83].

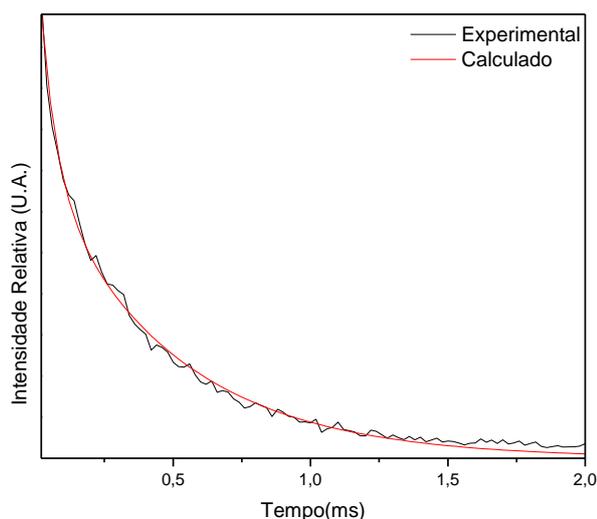


Figura 46: Curva de decaimento radiativo do filme tta-Si-Eu de proporção íon-ligante 1:1 e 6 gotas com $\lambda_{ex} = 370$ nm $\lambda_{em} = 612$ nm depositada sob a forma de filme pela técnica de “*spin coating*”.

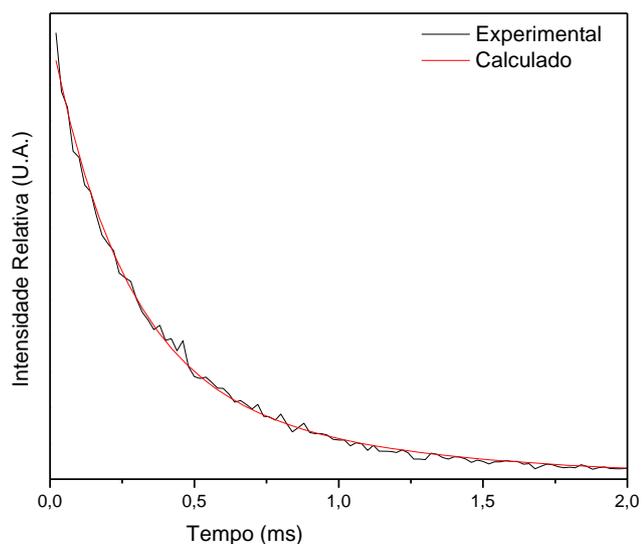


Figura 47: Curva de decaimento radioativo do filme tta-Si-Eu de proporção íon-ligante 1:3 e 6 gotas com $\lambda_{ex} = 370 \text{ nm}$ $\lambda_{em} = 612 \text{ nm}$ depositada sob a forma de filme pela técnica de “*spin coating*”.

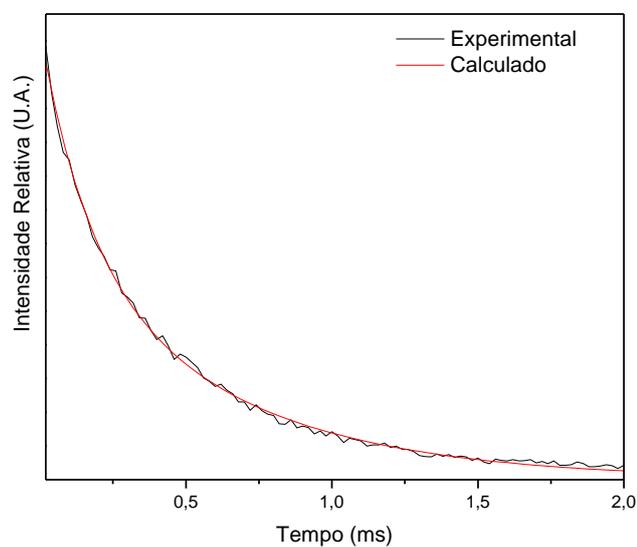


Figura 48: Curva de decaimento radioativo do filme tta-Si-Eu de proporção íon-ligante 1:10 e 6 gotas com $\lambda_{ex} = 370 \text{ nm}$ $\lambda_{em} = 612 \text{ nm}$ depositada sob a forma de filme pela técnica de “*spin coating*”.

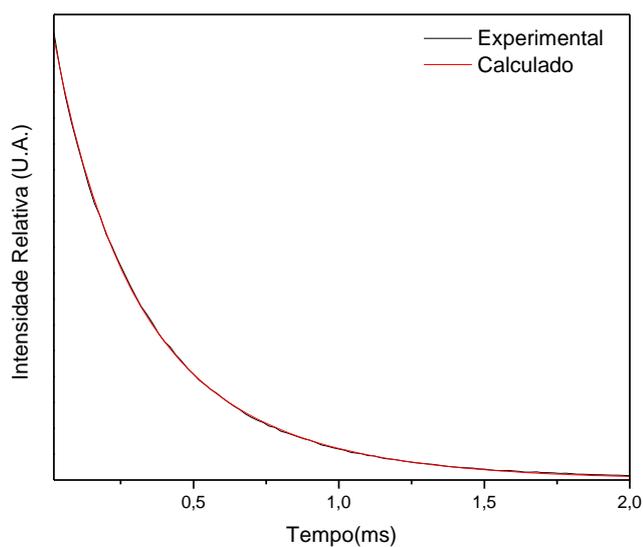


Figura 49: Curva de decaimento radiativo do filme tta-Si-Eu de proporção íon-ligante 1:1 e 5 deposições com $\lambda_{ex} = 370$ nm $\lambda_{em} = 612$ nm depositada sob a forma de filme pela técnica de “*dip coating*”.

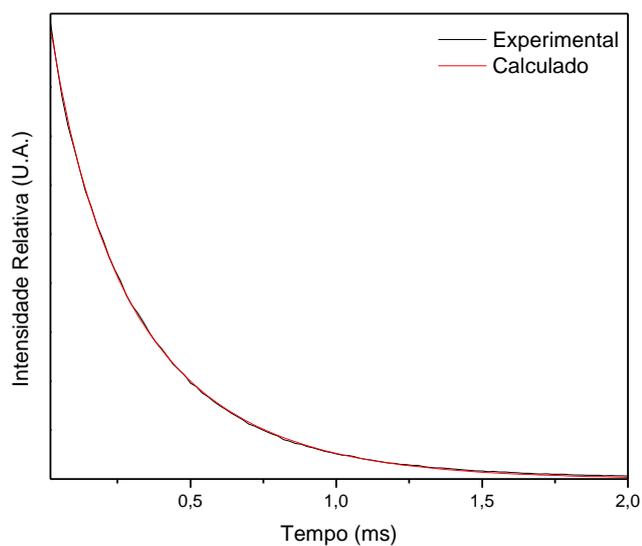


Figura 50: Curva de decaimento radiativo do filme tta-Si-Eu de proporção íon-ligante 1:3 e 5 imersões com $\lambda_{ex} = 370$ nm $\lambda_{em} = 612$ nm depositada sob a forma de filme pela técnica de “*dip coating*”.

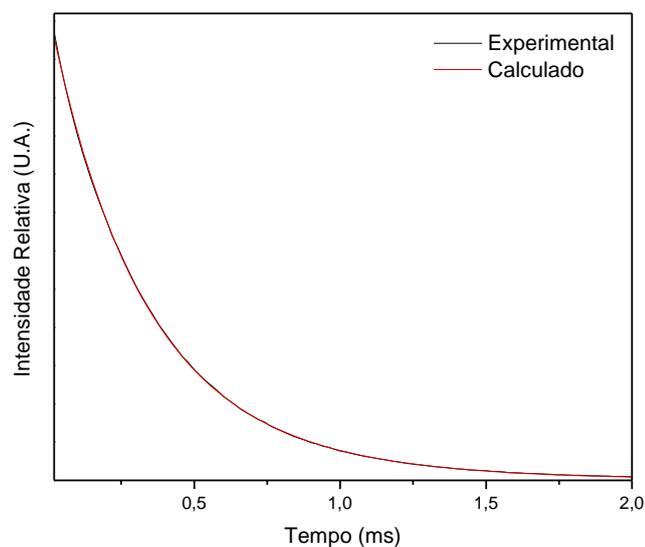


Figura 51: Curva de decaimento radiativo do filme tta-Si-Eu de proporção íon-ligante 1:10 e 5 imersões com $\lambda_{ex} = 370$ nm $\lambda_{em} = 612$ nm depositada sob a forma de filme pela técnica de “*dip coating*”.

Tabela 8: Valores referentes as áreas relativas às transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ / ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$, ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ / ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$, número de moléculas de água coordenadas q_1 , q_2 , tempo de vida do estado excitado do íon európio τ_1 e τ_2 e rendimento quântico de emissão Φ_1 e Φ_2 .

Identificação	${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ / ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$	${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ / ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$	q_1	q_2	τ_1 (ms)	τ_2 (ms)	Φ_1 (%)	Φ_2 (%)
tta-Si-Eu(1:1) 6gotas	0,22	3,06	1	2	0,57	0,47	15,71	13,0
tta-Si-Eu(1:3) 6gotas	0,23	3,01	4	1	0,26	0,88	7,16	24,7
tta-Si-Eu(1:10) 6gotas	0,19	3,53	6	2	0,16	0,60	4,84	18,0
tta-Si-Eu(1:1) 5deposições	0,18	7,28	5	2	0,20	0,46	9,33	22,0
tta-Si-Eu(1:3) 5deposições	0,14	6,47	4	2	0,24	0,47	10,4	20,5
tta-Si-Eu(1:10) 5deposições	0,16	6,89	3	2	0,30	0,55	13,6	25,2

Analisando as relações das áreas apresentadas na **Tabela 8** observa-se um comportamento análogo aos filmes de dbm-Si-Eu, onde a área referente à transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0 / {}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ e ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2 / {}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ dentro de uma mesma série, não sofre variação significativa, indicando a existência de um ambiente similar para os diferentes filmes obtidos dentro da mesma série.

Entretanto, o mesmo comportamento não é observado quando os filmes são comparados com séries de proporções diferentes indicando a provável existência de diferentes simetrias para ambos os filmes.

Ao analisar os valores de q_1 e q_2 **Tabela 8**, para os filmes obtidos pela técnica de “*spin coating*” com concentrações diferentes, verifica-se um aumento significativo nos valores de q_1 e uma redução em q_2 ao longo da série. Como consequência pode-se observar uma diminuição dos valores de τ_1 , Φ_1 e aumento de τ_2 e Φ_2 .

Entretanto, este comportamento não ocorre nos filmes obtidos pela técnica de “*dip coating*” onde é observada uma redução dos valores de q_1 e q_2 e aumento de Φ_1 e Φ_2 . Estes dados estão coerentes com os tempos de vida experimentais, onde quanto maior os valores de q_1 e q_2 menores os valores de τ_1 e τ_2 .

Ao se comparar os valores de q_1 e q_2 das matrizes dbm-Si-Eu e tta-Si-Eu podemos observar similaridade no comportamento quanto às variações entre estes valores, o que pode ser um indicativo de que a formação do filme tenha se processado de igual forma.

7 COMPARAÇÃO ENTRE OS FILMES DBM-SI-EU E TTA-SI-EU E MATERIAIS PREPARADOS NA LITERATURA

Ao se comparar os filmes de dbm-Si-Eu de proporção íon-ligante 1:1, 1:3 e 1:10 com filmes híbridos mesoestruturados funcionalizados com DBM, para novos sensores de BF_3 [50], é possível verificar a presença do dibenzoilmetano no filme através da espectroscopia de absorção na região do ultravioleta visível com bandas de absorção características do dibenzoilmetano em 250 e 340 nm referentes ao tautomerismo ceto-enólico do dibenzoilmetano.

Por outro lado, ao compararmos os espectros de emissão obtidos dos filmes dbm-Si-Eu de proporções íon-ligante 1:1, 1:3 e 1:10 com os resultados publicados por Nassar et al. no estudo das propriedades fotofísicas de Eu^{3+} e Tb^{3+} imobilizados em sílica gel funcionalizadas com β -dicetonas [45] observamos um comportamento similar referentes às áreas relativas às transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0 / ^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ e $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2 / ^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ onde o aumento na relação de área referente à transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2 / ^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ pode ser atribuído à diminuição da simetria ao redor do íon. Entretanto, ao compararmos a relação do número de moléculas de água (q_1 e q_2) dos filmes dbm-Si-Eu com trabalhos publicados por Nassar et al. e Edmar et al. [20, 45] podemos observar um aumento no número de moléculas de água coordenadas de 3 e 4 para os materiais de Nassar e Edmar, para 3 a 6 moléculas nos filmes de proporção íon-ligante 1:3. Este fato pode estar relacionado à formação de diferentes simetrias para os complexos formados nas matrizes de Nassar, Edmar e nos filmes.

Contudo, ao compararmos os tempos de vida do estado excitado do íon (τ_1 e τ_2) obtidos dos filmes dbm-Si-Eu com os trabalhos de Nassar e Edmar et al. observamos uma similaridade em seus valores de τ_1 e τ_2 . Embora os filmes apresentem um maior número de moléculas de água coordenadas, os diferentes

tempos de vida indicam a formação de mais de um sítio emissor, o que pode estar contribuindo para a ocorrência de tempos de vida muito próximos aos encontrados por Nassar e Edmar et al.

Ao se comparar os valores do número de moléculas de água coordenadas, tempo de vida do estado excitado do íon e o rendimento quântico de emissão dos filmes dbm-Si-Eu com trabalhos publicados por Xianmin [19] é possível observar um melhor desempenho dos filmes dbm-Si-Eu com diminuição no número de moléculas de água coordenadas de 6 para 3 e/ou 4 nos filmes com proporção íon-ligante 1:3. Os tempos de vida obtidos por Xianmin apresentam 17 ms, enquanto os filmes de proporção 1:3 apresentam tempos de vida de aproximadamente 23 ms e as contribuições de rendimentos quânticos de emissão apresentam uma melhora de 8,2% para 30% nos filmes de proporção 1:3.

Este fato pode ser explicado devido ao fato de o trabalho de Xianmin apresentar tempos de vida monoexponencial e os filmes apresentarem-se biexponencial. Sendo assim, as contribuições do rendimento quântico de emissão e tempo de vida são maiores.

Entretanto, os filmes tta-Si-Eu de proporção íon-ligante 1:1, 1:3 e 1:10 quando comparados com os filmes obtidos por Kai [1] e Parra [6] apresentaram-se inferior aos encontrados na literatura.

Os materiais apresentados por Kai e Parra apresentam rendimentos quânticos de emissão em torno de 50% a 29%. Já os filmes tta-Si-Eu apresentaram rendimentos quânticos, em média, de 20% de eficiência. Este fato pode ser explicado devido à diferença na preparação das matrizes.

8 CONCLUSÃO

A obtenção de filmes finos luminescentes constitui uma importante área de pesquisa com potenciais aplicações em guias de onda planares, sistemas de gravação em 2 e 3D, informática, robótica e nanorobótica. Entretanto, para isto faz-se necessário o desenvolvimento de novas tecnologias e ou metodologias capazes de conferir aos novos dispositivos uma homogeneidade em nível molecular e alta performance a um custo acessível.

Pelo método Sol-Gel foi possível a obtenção de matrizes híbridas luminescentes precursoras que foram depositadas sob a forma de filmes finos empregando-se como técnicas de deposição “*spin e dip coating*”, cujas vantagens são custos operacionais reduzidos e o recobrimento de diversos materiais de tamanhos e formas diferentes.

Através do estudo das variáveis de depósito foi observado que o aumento no número de imersões ou gotas dentro de uma série de mesma concentração não há alteração dos espectros de emissão ou de excitação. Entretanto, pode-se observar que os filmes de dbm-Si-Eu 1:3 apresentaram espectros mais resolvidos que os de concentrações 1:1 e 1:10.

O mesmo comportamento não foi observado para os filmes de tta-Si-Eu de concentrações diferentes onde os espectros apresentaram-se similares, dentro da mesma série, ou quando comparados com filmes de concentrações diferentes.

A espectroscopia de absorção na região do ultravioleta visível apresentou evidências da formação dos filmes de dbm-Si-Eu e tta-Si-Eu com bandas

referentes às β -dicetonas utilizadas, demonstrando-se uma potencial técnica a ser empregada na análise qualitativa dos filmes.

A espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho revelou informações importantes quanto à formação da matriz precursora utilizada para depósito dos filmes, evidenciado a formação desta através do deslocamento das bandas características das β -dicetonas.

A espectroscopia de fluorescência foi utilizada para confirmar a presença dos precursores depositados sob a forma de filmes finos, cálculo do rendimento quântico e caracterização do ambiente químico do íon frente às variações de concentrações e número de imersões e gotas.

As microscopias eletrônicas de varredura foram empregadas para a elucidação morfológica dos filmes e evidenciaram a formação de filmes finos contínuos de espessura variável de 106 a 126 nm para os filmes depositados com 5 imersões e 79 nm para os filmes com 1 depósito. Através desta técnica foi possível também, a visualização da formação do fenômeno de coalescência dos filmes indicando que a última camada do filme não está sendo totalmente recoberta, provavelmente em decorrência dos rápidos processos de interdifusão dos filmes.

Em sùmula, o estudo efetuado permitiu a obtenção de matrizes híbridas precursoras para a deposição de filmes finos luminescentes a partir da metodologia Sol-Gel, com custos operacionais relativamente inferiores aos métodos empregados, atualmente, com homogeneidade em escala nanométrica.

9 REFERÊNCIAS

- [1] Pesquisa FAPESP. jul. **(2009)**;161: p. 72-3.
- [2] Kai J, Parra DF, Brito HFJ. Mater. Chem., **(2008)**; 18: 4549-54.
- [3] Zheng Y, Lin J, Liang Y, Lin Q, Yu Y, Guo C, Wang S, Zhang H, Mater Letters, **(2002)**; 54: 424-29.
- [4] Viana CCB, Paes Jr, HR, Cerâmica, **(2005)**; 51: 24-9.
- [5] Yu M, Lin J, Zhou H, Wang SB, Zhang HJ, J. Mater. Chem., **(2002)**; 12: 86-91.
- [6] Parra DF, Mucciolo A, Brito HF, Thompson LC, J. Solid State Chem., **(2003)**: 171, 412-19.
- [7] Hernandez R, Franville AC, Minoofar P, Dunn B, Zink JI, J. Am. Chem. Soc., **(2001)**; 123: 1248-49.
- [8] Alves OL, Ronconi CM, Quim. Nova, **(2002)**, 25, 69-77.
- [9] Minassian-Saraga, L. Pure and Appl. Chem., **(1994)**; 66: 1667-1738.
- [10] Everett, DH. Inter. Union Pure and Applied Chem., **(2001)**; 1:1-76.
- [11] Niyama E, Alencar AC, Vila LD, Stucchi EB, Davolos MR. Quím. Nova, **(2004)**, 27: 183-87.
- [12] Nassar EJ, Ciuffi KJ, Gonçalves RR, Messadadeq Y, Ribeiro SJL. Quím. Nova, **(2003)**, 26, 674-77.
- [13] Disponível em: <http://www.ccs.unicamp.br/cursos/fee107/download/cap11.pdf>, ultimo acesso em: 15 jul. 2009.
- [14] Faria EH, Marcal AL, Nassar EJ, Ciuffi KJ, Calefi PS. Mater. Res., **(2007)**; 10: 413-17.
- [15] Usami KI, Sugahara S, Kobayashi M, Sumimura K, Hattori T, Matsumura M. J. Non-Cryst. Solids, **(1999)**; 260: 199-207.
- [16] De Souza J, Paes Jr, HR. Rev. Matéria, **(2007)**; 12: 39-43.
- [17] Liu F, Fu L, Wang J, Liu Z, Li H, Zhang H, Thin Solid Films, **(2002)**; 419: 178-182.
- [18] Yu X, Song H, Zhao H, Su Q, J. Mole. Stru., **(2002)**; 611: 65-71.

- [19] Guo X, Guo H, Fu L, Zhang H, Carlos LD, Deng R, Yu J. J.PhotoChem. and Photobio., (2008); 200: 318-24.
- [20] DeOliveira E, Neri CR, Serra OA, Prado AGS. Chem. Mater., (2007); 19: 5437-42.
- [21] Rogachev AY, Mironov AV, Troyanov SI, Kuzmina NP, Nemukhin AV. J.Mole. Stru., (2006); 789: 187-194.
- [22] Franville, A.C.; Zambon, D.; Mahiou, R.; Chou, S.; Troin, Y.; Cousseins, J.C.; J. Alloys Comp., (1998) ; 275 : 831-34.
- [23] Wang, QM, Yan B, J. Photochem. And Photobio., (2005) ; 175 : 159-64.
- [24] Biju S, Reddy MLP, Freire RO. Inor. Chem. Comm., (2007); 10: 393-96.
- [25] Escribano P, Julian-Lopes B, Planelles-Aragó J, Cordoncillo E, Viana B, Sanchez C. J. Mater. Chem.; (2008); 18: 23-40.
- [26] Brinker CJ, Hurd AJ, J. Phys. III France, (1994); 4 : 1231-242.
- [27] Han Y, Lin J, Zhang H, Mater. Letters, (2002); 54 : 389-96.
- [28] Luo Y, Han Y, Lin, J. J. Luminescence, (2007) ; 122 : 83-7.
- [29] Carrington NA, Xue ZL. Am. Chem. Soc., (2007); 40: 343-50.
- [30] Silversmith AJ, Boye DM, Anderman RE, Brewer KS. J. Luminescence, (2001); 94: 275-78.
- [31] Song X, Wang X, Wang H, Zhong W, Du, Q. Mater. Chem. Phys., (2008); 109: 143-47.
- [32] Boy DM, Valdes TS, Nolen JH, Silversmith AJ, Brewer KS, Anderman RE, Meltzer RS, J. Luminescence, (2004); 108: 43-7.
- [33] Martín IR, Méndez-Ramos J, Delgado F, Lavín V, Rodríguez-Mendoza UR, Rodríguez VD, Yanes AC. J. Alloys and Comp., (2001); 323: 773-77.
- [34] Nassar EJ, Ávila LR, Pereira PFS, Nassor ECOC, Ciuffi KJ, Calefi PS. Quím. Nova, (2007); 7: 1567-72.
- [35] Airoidi C. Quím. Nova, (2004); 27: 84-8.
- [36] Chang KC, Chen YK, Chen H. Surface Coat. Tech., (2008); 202: 3822-21.
- [37] Calefi PS. Tese de Doutorado, Síntese Pelo Processo Sol-Gel, Carecterização e Estudo Espectroscópio de Silicatos Híbridos de Eu^{3+} e Tb^{3+} , (2003), Universidade de São Paulo.

- [38] Cestari, A. Dissertação de Mestrado, Preparação e Caracterização de Cálcio-Fluoroaluminossilicato pelos Métodos Sol-Gel Não Hidrolítico e Hidrolítico, (2009), Universidade de Franca.
- [39] Brinker CJ, Scherer GW. Academic Press, I.nc, (1990);1: 1-870.
- [40] Klein LC, Pope EJA. Ceramic Transactions, (1997); 8: 3-374.
- [41] Hench LL. Noyes Publications, (1998); 1: 1-168.
- [42] José NM. Quím. Nova, (2005); 28: 281-288.
- [43] Franville AC, Mahiou R, Zambon D, Cousseins JC Solid State Science, (2001); 3: 211-22.
- [44] Yan B, Wang Q. J. Photochem. and Photobio., (2008); 197: 213-19.
- [45] Nassar EJ, Serra OA. Quím. Nova, (2000); 23: 16-19.
- [46] Lima PP, Ferreira RAS, Júnior AS, Malta OL, Carlos LD. J. Photochem. and Photobio., (2009); 201: 214-21.
- [47] Basu BBJ, Vasantharajan N. J. Luminescence, (2008) ; 128 : 1701-08.
- [48] Yan B, Zhou B, J. Photochem. and Photobio., (2008); 195: 314-22.
- [49] Braga SS, Coelho AC, Gonçalves IS, Santos G, Fonseca FJ, Andrade AM, Peres M, Simões W, Monteiro T, Pereira L, J. Non-Crys. Solid, (2008); 354: 2736-39.
- [50] Banet P, Legagneux L, Hesemann P, Moreau JJE, Nicole L, Quach A, Sanchez C, Tran-Thi TH. Sensors and Actu., (2008); 130: 1-8.
- [51] Serra O, Rosa ILV, Nassar EJ, Calefi OS, Cardoso PC. J. Alloys and Comp. (1997); 249: 178-80.
- [52] Meng QG, Boutinaud P, Franville AC, Zhang HJ, Mahiou HJ. Microporous and Mesoporous Mater., (2003); 65: 127-36.
- [53] Yan B, Zhao LM, Mater. Letters, (2005); 59: 795-99.
- [54] Albertin R, Ariibas MAG, Bastos EL, Röpke S, Saki PN, Sanches MM, Stevani CV, Umezeu IS, Yu J, Baader WJ. Quím. Nova, (1998), 21, 772-79.
- [55] Bünzli JCG, Piguet C. Chem. Soc., (2005); 34: 1048-77.
- [56] Blasse G, Grabmaier BC. Library of Congress Cataloging-in-Publication, (1994); 620: 1-232.
- [57] Ropp RC. Elsevier. 2. ed. (2004): 1-731.

- [58] Ávila LR. Dissertação de Mestrado, Estudo e Preparação de Híbridos Orgânicos-Inorgânicos através do Método Sol-Gel Contendo Íons Opticamente Ativos (**2007**), Universidade de Franca.
- [59] Pereira PFS. Dissertação de Mestrado, Síntese e Propriedades Luminescentes da Matriz YAG Dopada com Íons Terras Raras (**2007**), Universidade de Franca.
- [60] Puche RS, Cascales C, Porcher P, Maestro P. Invest. Quím., (**2000**); 2: 11-26.
- [61] Lee JD. Química Inorgânica não tão conciso. 5. ed. Edgard Bücher, (1996):1-526.
- [62] Binnemans K. Handbok Phys. and Chem. Rare Earths. Elsevier, (**2005**); 35:107-272.
- [63] Nassar EJ, Serra AO, Calefi OS, Manso CMP, Neri CR. Mater. Research.; (**2001**); 4: 18-22.
- [64] Benetollo F, Bombieri G, Fonda KK., Vallarino LM Polyhedron, (**1997**); 11: 1907-19.
- [65] Quirino WG, Legnani C, dos Santos RMB, Teixeira KC. Cremona M Guedes MA Britto HF Thin Solid Films, (**2008**); 517: 1096-1100.
- [66] Brück S, Hilder M, Junk PC, Kynast UH. Inorg. Chem. Comm., (**2000**); 3: 666-670.
- [67].Binnemans K. Chem. Rev., (**2009**); 109: 4283-374.
- [68] Yan YS, Gong YY, Li YY, Lei HY, Wu SL. J. Alloys and Comp., (**1994**); 207: 112-14.
- [69] Marciniak B, Hung GL. Coordination Chem., (**1997**); 159: 55-74.
- [70] Yu JA, Lessard RB, Bowman LE, Nocera DG. Chem. Phys. Letters, (**1991**); 187: 263-68.
- [71] Supkowski RM, Dew W, Horrocks Jr. Inorg. Chimica Acta, (**2002**); 340: 44-8.
- [72] Wu SL, Yang YS. J. Alloys and Comp., (**1992**); 180: 403-408.
- [73] Sabadini E. Atvars TDZ. Quím. Nova, (**1989**); 12: 318-24.
- [74] Andrade RHS. Dissertação de Mestrado, (**2007**), Universidade Federal de Pernambuco.
- [76] Santos G, Fonseca FJ, Andrade AM, Deichmann AL, Braga SS, Coelho AC, Gonçalves IS, Peres M, Simões W, Monteiro T, Pereira L. J. No-Crys. Solids, (**2008**); 354: 2897-900.

- [77] Nakagawa FT. de Sá Luiz JEM, Felinto MCFC. Brito HF. Teotônio S. 17^o CBECIMat, (2006), 15 a 19 nov.
- [78] Rino L, Simões W, Santos G, Fonseca FJ, Andrade AM. Deichamann VAF, Akcelrud L, Pereira L J. Non-Crys. Solids, (2008); 354: 5326-27.
- [79] Hussien GAM, Ismail HM. Power Tecn., (1995), 85, 185-90.
- [80] Volpe M, Bombieri G, Clemente DA, Foresti E, Grillone MD. J. Alloys and Comp., (2004); 374: 382-386.
- [81] Fryzuk MD, Haddad TS, Berg DJ. Coord. Chem., (1990), 99, 137-212.
- [82] Liss IB, Boss WG. J. Inor. Chem., (1997), 39, 443-47.
- [83] Voloshin AI, Shavaleev NM, Kazakov VP. J. Luminescence, (2001), 93, 115-18.

Alex Lemes Marçal
Curriculum Vitae

Janeiro/2010

Alex Lemes Marçal

Curriculum Vitae

Dados Pessoais

Nome Alex Lemes Marçal
Nome em citações bibliográficas MARCAL, A.L.
Sexo masculino
Filiação Joel Florentino Marcal e Valdeli Lemes Marcal
Nascimento 23/01/1987 - Monte Santo de Minas/MG - Brasil
Carteira de Identidade MG13185901 SSP/MG - MG - 25/08/2000
CPF 07282380635

Endereço residencial Atilio Bressan
Centro - Monte Santo de Minas
37959000, MG - Brasil
Telefone: 35 35916136

Endereço profissional

- Franca
SP - Brasil

Endereço eletrônico

e-mail para contato : al.marcal@bol.com.br
e-mail alternativo : al_marcal@hotmail.com

Formação Acadêmica/Titulação

- 2008** Mestrado em Programa de Pós-Graduação em Ciências - Universidade de Franca.
Universidade de Franca, UNIFRAN, Franca, Brasil
Título: B- dixetonas Filmes finos de europio incorporaodos em matrizes inorganicas
Orientador: Paulo Sergio Calefi
Bolsista do(a): Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior
- 2005 - 2007** Graduação em Química Licenciatura.
Universidade de Franca, UNIFRAN, Franca, Brasil

Formação complementar

- 2007 - 2007** Extensão universitária em Reciclagem do Papel.
Universidade de Franca, UNIFRAN, Franca, Brasil
Palavras-chave: Reciclagem, Reciclagem do Papele como fonte de renda
- 2007 - 2007** Extensão universitária em Desenvolvendo Talentos e Habilidades Pessoais.
Universidade de Franca, UNIFRAN, Franca, Brasil
Palavras-chave: Desenvolvendo talentos, Habilidades Pessoais, Seus Talentos Pessoais como desenvolve-los, Suas Habilidades Pessoais como Trabalha-las
- 2007 - 2007** Extensão universitária em Confecção de material pedagogico alternativo.
Universidade de Franca, UNIFRAN, Franca, Brasil
Palavras-chave: Aulas Alternativas, Aprendizagem atraves da pratica

2007 - 2007	Extensão universitária em Experimento de Ciências. Universidade de Franca, UNIFRAN, Franca, Brasil <i>Palavras-chave: Aprendizagem através da prática, Aulas Alternativas</i>
2006 - 2006	Extensão universitária em XXII Jornada da Química. Universidade de Franca, UNIFRAN, Franca, Brasil <i>Palavras-chave: química, jornadas em química</i>
2006 - 2006	Extensão universitária em Filme Ilha das Flores. Universidade de Franca, UNIFRAN, Franca, Brasil
2006 - 2006	Extensão universitária em Preparo de Soluções. Universidade de Franca, UNIFRAN, Franca, Brasil <i>Palavras-chave: Soluções, Preparo de Soluções</i>
2006 - 2006	Extensão universitária em filme morte e vida severina. Universidade de Franca, UNIFRAN, Franca, Brasil
2006 - 2006	Extensão universitária em Bioprospecção de Substâncias antiparasitárias. Universidade de Franca, UNIFRAN, Franca, Brasil <i>Palavras-chave: bioprospecção, substâncias antibacterianas, substâncias antiparasitárias</i>
2006 - 2006	Extensão universitária em cryca-fitoquímica de cryptocaryas e casearias. Universidade de Franca, UNIFRAN, Franca, Brasil <i>Palavras-chave: fitoquímica</i>
2005 - 2005	Extensão universitária em XXI Jornada de Química e Engenharia Química. Universidade de Franca, UNIFRAN, Franca, Brasil <i>Palavras-chave: química, jornadas em química</i>
2005 - 2005	Extensão universitária em Filme Vulcoes a Furia da natureza. Universidade de Franca, UNIFRAN, Franca, Brasil <i>Palavras-chave: natureza e sua furia</i>
2005 - 2005	Extensão universitária em Filme Big - Bang as origens do universo. Universidade de Franca, UNIFRAN, Franca, Brasil <i>Palavras-chave: origem do universo, big - bang</i>

Atuação profissional

1. Universidade de Franca - UNIFRAN

Vínculo institucional

2008 - Atual	Vínculo: Livre , Enquadramento funcional: Mestrando , Carga horária: 40, Regime: Dedicção Exclusiva
2006 - 2007	Vínculo: Iniciação Científica , Enquadramento funcional: Estudante (estagiario) , Carga horária: 36, Regime: Dedicção Exclusiva

Atividades

02/2006 - Atual	Pesquisa e Desenvolvimento, Reitoria/Laboratório de Pesquisa em Química Labquim <i>Linhas de Pesquisa: Obtenção de Filmes Híbridos Luminescentes via Sol - Gel.</i>
------------------------	--

Linhas de pesquisa

1. Obtenção de Filmes Híbridos Luminescentes via Sol - Gel.

Objetivos: Esta linha de pesquisa tem buscado a obtenção de novas matérias, que combinem as características orgânicas e inorgânicas em um só componente.

Prêmios e títulos

- 2008** Prêmio Lavoisier concedido ao melhor aluno do curso de Licenciatura em Química., SBQ
- 2007** Diploma de Honra ao Mérito concedido ao melhor aluno do curso de Licenciatura em Química., Universidade de Franca
- 2006** Diploma de Honra ao Mérito, conferido ao mesmo com o melhor trabalho na área de Ciências Matemáticas e Naturais do 4º Encontro de Iniciação Científica e de Professores Pesquisadores, UNIFRAN

Produção em C, T& A

Produção bibliográfica

Artigos completos publicados em periódicos

1. FARIA, E. H., MARCAL, A.L., NASSAR, E. J., CIUFFI, K. J., CALEFI, P. S.
Sol-Gel TiO₂ Thin Films sensitized with the blackberry pigment cyanidin. *Materials Research* , v.10, p.413 - 417, 2007.

Trabalhos publicados em anais de eventos (resumo)

1. MARCAL, A.L., CALEFI, P. S., CIUFFI, K. J., NASSAR, E. J.
Eu³⁺ B-diketonate-based Organic- Inorganic Silicate as High Luminescence Hybrid Thin Films
In: VII Encontro da SBPMat 2008, 2008, Guarujá.
VII Encontro da SBPMat , 2008.
Palavras-chave: Filmes Finos, Filmes Híbridos, Luminescencia, sol-gel
2. FARIA, E. H., MARCAL, A.L., CALEFI, P. S., CIUFFI, K. J., NASSAR, E. J., SILVA, G. M.
Caracterização de uma argila de Bmabuí, centro-oeste mineiro In: XXI Encontro Regional da Sociedade Brasileira de Química - MG, 2007, Uberlândia.
XXI Encontro Regional da Sociedade Brasileira de Química - MG. Uberlândia: , 2007.
3. MARCAL, A.L., FARIA, E. H., CALEFI, P. S., CIUFFI, K. J., NASSAR, E. J.
Filmes Híbridos Luminescentes obtidos pelo processo sol-gel In: I FORUM DE ESTUDOS MULTIDISCIPLINARES VIII ENCONTRO DE PESQUISADORES I CONGRESSO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA, 2007, Franca.
I FORUM DE ESTUDOS MULTIDISCIPLINARES VIII ENCONTRO DE PESQUISADORES I CONGRESSO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA. Franca: , 2007.
4. MARCAL, A.L., FARIA, E. H., CALEFI, P. S., CIUFFI, K. J., NASSAR, E. J.

High luminescent hybrid films obtained by sol-gel method In: IV ISCNCS, 2007, Aracajú.
IV ISCNCS, 2007.

5. FARIA, E. H., MARCAL, A.L., CALEFI, P. S., CIUFFI, K. J., NASSAR, E. J.
Filmes de TiO₂ funcionalizados com cianidina de extrato bruto de Amora (Morus Nigra) obtidos via Sol-Gel. In: 4º Encontro de Iniciação Científica e de Professores Pesquisadores, 2006, Franca.

4º Encontro de Iniciação Científica e de Professores Pesquisadores. Franca: , 2006.

Apresentação de Trabalho

1. MARCAL, A.L., NASSAR, E. J., CIUFFI, K. J., CALEFI, P. S.
Luminescência do Acetilacetato de Tb³⁺ em recobrimentos finos, 2009.
(Congresso, Apresentação de Trabalho)

Palavras-chave: Filmes Finos, Filmes Híbridos, Luminescência, sol-gel

2. MARCAL, A.L., NASSAR, E. J., FARIA, E. H., CIUFFI, K. J., CALEFI, P. S.
Filmes Híbridos Luminescentes Obtidos Pelo Processo Sol-Gel, 2007.
(Congresso, Apresentação de Trabalho)

3. MARCAL, A.L., FARIA, E. H., CALEFI, P. S., NASSAR, E. J., CIUFFI, K. J.
Filmes Híbridos Luminescentes Obtidos Pelo Processo Sol-Gel, 2006.
(Congresso, Apresentação de Trabalho)

Eventos

Participação em eventos

1. Apresentação (Outras Formas) no(a) **32º Reunião da Sociedade Brasileira de Química**, 2009. (Outra)
Workshop SBQ/SBPMat: Materiais para o desenvolvimento sustentável.

2. Apresentação de Poster / Painel no(a) **5º Encontro de Iniciação Científica e Professores Pesquisadores**, 2008. (Congresso)
Eu 3+ B - Dicetonas - Baseadas em Silicatos Orgânicos - Inorgânicos Alta Luminescência de Filmes Finos.

3. Apresentação de Poster / Painel no(a) **VII Encontro da Sociedade Brasileira de Materiais**, 2008. (Congresso)
"Eu³⁺ B-kiketonate - based Organic - inorganic Silicate as High Luminescence Hybrid Thin Film" (A517).

4. Apresentação (Outras Formas) no(a) **VII Encontro da Sociedade Brasileira de Materiais**, 2008. (Congresso)
Minicurso " Mev para principiantes (2,5h)".

5. Apresentação (Outras Formas) no(a) **VII Encontro da Sociedade Brasileira de Materiais**, 2008. (Congresso)
Minicurso "Microanálise no Mev para principiantes (1,5h)".

6. Apresentação (Outras Formas) no(a) **VII Encontro da Sociedade Brasileira de Materiais**, 2008. (Congresso)
VII Encontro da Sociedade Brasileira de Materiais.

7. **31º Reunião da Sociedade Brasileira de Química**, 2008. (Congresso)

8. **Escola de Inverno: EXAFES e XANES**, 2008. (Congresso)

9. Apresentação de Poster / Painel no(a) **XXI Encontro Regional da Sociedade Brasileira de Química - MG**, 2007. (Congresso)
Caracterização de uma argila de Bambuí, centro-oeste mineiro.
10. Apresentação Oral no(a) **1º Congresso de Iniciação Científica**, 2007. (Congresso)
Filmes Híbridos Luminescentes Obtidos Pelo Processo Sol-Gel.
11. Apresentação de Poster / Painel no(a) **IV ISCNCS**, 2007. (Congresso)
High luminescent hybrid films obtained by sol-gel method.
12. **III Encontro Regional dos usuários de técnicas termanalíticas**, 2007. (Encontro)
.
13. Apresentação de Poster / Painel no(a) **4º Encontro de Iniciação Científica e de Professores Pesquisadores**, 2006. (Encontro)
Filmes de TiO₂ funcionalizados com cianidina de extrato bruto de Amora (*Morus Nigra*) obtidos via Sol-Gel.
14. Apresentação de Poster / Painel no(a) **1º Encontro Regional de Materiais**, 2006. (Congresso)
Filmes Híbridos Luminescentes Obtidos Pelo Processo Sol-Gel.
15. Apresentação de Poster / Painel no(a) **4º Encontro de Iniciação Científica de Professores Pesquisadores**, 2006. (Congresso)
Filmes híbridos Luminescentes Obtidos Pelo Processo Sol-Gel.

Totais de produção

Produção bibliográfica

Artigos	completos	publicado	em
periódico.....			1
Trabalhos	publicados	em	de
eventos.....			5
Apresentações	de		Trabalhos
(Congresso).....			3

Eventos

Participações	em	eventos
(congresso).....		12
Participações	em	eventos
(encontro).....		2
Participações	em	eventos
(outra).....		1

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)