

RENATA FIGUEREDO MARTINS

**Estudos fotoluminescentes em compostos e
filmes finos transparentes de íons lantanídicos
coordenados por um derivado carbazólico ou
 β -dicetonas**

Tese apresentada a Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de
Ribeirão Preto da Universidade de São Paulo para obtenção do
título de Doutor em Ciências

Área de concentração: Química

Orientador: Prof. Dr. Osvaldo Antonio Serra

RIBEIRÃO PRETO – SP

2010

Livros Grátis

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

Milhares de livros grátis para download.

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

FICHA CATALOGRÁFICA

Elaborada pela Biblioteca Central do Campus Administrativo de Ribeirão Preto/SP

Martins, Renata Figueredo

Estudos fotoluminescentes em compostos e filmes finos transparentes de íons lantanídicos coordenados por um derivado carbazólico ou β -dicetonas. Ribeirão Preto, 2010.

134 p. : il. ; 30cm

Tese de Doutorado, apresentada à Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto/USP. Área de concentração: Química.

Orientador: Serra, Osvaldo Antonio.

1. Terras raras. 2. Luminescência. 3. Espectroscopia. 4. Sol-gel.

Renata Figueredo Martins

Estudos fotoluminescentes em compostos e filmes finos transparentes de íons lantanídicos coordenados por um derivado carbazólico ou β -dicetonas.

Tese apresentada a Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de
Ribeirão Preto da Universidade de São Paulo para obtenção do
título de Doutor em Ciências

Área de concentração: Química

Aprovado em: __/__/__

Banca Examinadora

Prof. Dr.: _____

Instituição: _____

Assinatura: _____

Prof. Dr.: _____

Instituição: _____

Assinatura: _____

Prof. Dr.: _____

Instituição: _____

Assinatura: _____

DEDICATÓRIA

“Não sei...

Se a vida é curta ou longa demais pra nós,
mas sei que nada do que vivemos tem sentido,
se não tocamos o coração das pessoas.

Muitas vezes basta ser:

colo que acolhe,
braço que envolve,
palavra que conforta,
silêncio que respeita,
alegria que contagia,
lágrima que corre,
olhar que acaricia,
desejo que sacia,
amor que promove.

E isso não é coisa de outro mundo,

É o que dá sentido à vida.

É o que faz com que ela não seja nem curta,
nem longa demais,

mas que seja intensa, verdadeira, pura...

Enquanto durar.” (Cora Coralina)

*A você Serra,
pelo carinho, apoio e incentivo em todos os momentos*

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador, pela amizade, carinho, paciência nos meus momentos de inquietude e ansiedade, pela força e por me mostrar que possibilidades existem a todo momento;

Aos meus familiares pelos momentos de amor e descontração;

Ao Rodrigo, pelo apoio, amizade e dedicação que contribuiu para a realização deste trabalho. Obrigada por tudo!

Ao Claudio, pelo auxílio no laboratório e principalmente pela amizade, alegria e companheirismo;

A Juliana, pela amizade e colaborações realizadas.

Ao Kleber, pelas inúmeras discussões científicas e auxílio no dia-a-dia de trabalho;

Aos colegas do laboratório de Bio-inorgânica: Chiko, Rodrigo, Nicholas, Adjaci e Heide;

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e a Rede de Nanotecnologia Molecular e de Interfaces (RENAMI) pelo suporte financeiro.

SUMÁRIO

1. Introdução	19
1.1. Terras raras	19
1.2. Fotoluminescência dos íons Eu^{3+} e Tb^{3+} [8,9].....	21
1.2.1. Fotoluminescência dos compostos de Eu^{3+}	24
1.2.2. Fotoluminescência dos compostos de Tb^{3+}	26
1.2.3. Fosforescência dos compostos de Gd^{3+}	27
1.3. Efeito Antena.....	27
1.4. Tempo de Vida	29
1.5. Complexos de Terras Raras	31
1.5.1. Complexos β -dicetonatos de TR^{3+} [29].....	31
1.5.2. Derivados carbazólicos.....	33
1.6. Luminescência - Luminofóros contendo terras raras	34
1.7. Diagrama de Cromaticidade CIE.....	35
1.8. Processo sol-gel e materiais híbridos	36
1.9. Síntese de ZnO pelo processo sol-gel não-alcóxido.....	39
2. Parte Experimental	41
2.1. Reagentes.....	41
2.2. Preparação e padronização das soluções dos cloretos de terras raras.....	42
2.3. Síntese do ácido 4-(9H-carbazol-9-il) benzóico (p-Hczb)	43
2.3.1. Síntese do 4-(9H-carbazol-9-il) benzaldeído.....	43
2.3.2. Síntese do ácido 4-(9H-carbazol-9-il) benzóico.....	43
2.4. Preparação dos compostos $[\text{TR}(\text{p-czb})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ e $[\text{Eu}(\text{ttfa})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$	44
2.4.1. $[\text{TR}(\text{p-czb})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$	44
2.4.2. $[\text{Eu}(\text{ttfa})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$	44
2.5. Preparação dos sóis via metodologia sol-gel.....	45
2.6. Obtenção dos filmes por <i>dip-coating</i> e <i>spin-coating</i>	46
2.7. Medidas instrumentais.....	47
2.7.1. Caracterização das amostras na forma de pó.....	47
2.7.1.1. Análise Elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio (CHN)	47
2.7.1.2. Análise Termogravimétrica (DTA - TGA).....	47
2.7.1.3. Espectroscopia de fotoluminescência (PL).....	48
2.7.1.4. Coordenadas de Cromaticidade	48
2.7.1.5. Ressonância Magnética Nuclear (RMN).....	48
2.7.2. Caracterização das amostras na forma de filmes.....	49
2.7.2.1. Difratomia de Raios X (DRX)	49
2.7.2.2. Espectroscopia na região do UV-Visível (UV-Vis)	49
2.7.2.3. Espectroscopia de Fotoluminescência (PL).....	49
2.7.2.4. Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM).....	49
2.7.2.5. Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM).....	50
2.7.2.6. Coordenadas de Cromaticidade	50
3. Ligante p-Hczb e complexos de $[\text{TR}(\text{p-czb})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ ($\text{TR} = \text{Gd}^{3+}, \text{Eu}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$)	52
3.1. Ligante p-Hczb	52
3.2. Complexo de $[\text{Gd}(\text{p-czb})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$	61
3.2.1. Análise Termogravimétrica (TGA)	61
3.2.2. Espectroscopia de Fotoluminescência (PL).....	62

3.2.3. Tempo de vida	67
3.2. Complexo de [Eu(p-czb) ₃ (H ₂ O) ₂].....	69
3.2.1. Análise Termogravimétrica (TGA)	69
3.2.2. Espectroscopia de Fotoluminescência (PL).....	70
3.2.3. Tempos de vida.....	74
3.3. Complexo de [Tb(p-czb) ₃ (H ₂ O) ₂].....	75
3.3.1. Análise Elementar de Carbono, Hidrogênio e Nitrogênio (CHN).....	75
3.3.2. Análise Termogravimétrica (TGA)	76
3.3.3. Espectroscopia de Fotoluminescência (PL).....	76
3.3.4. Tempos de vida.....	82
3.4. Coordenadas de Cromaticidade	84
4. Caracterização dos filmes de FZn²⁺/p-czb e FZn²⁺:TR³⁺/p-czb (TR = Gd, Eu, Tb)...	87
4.1. Espectroscopia na região do UV-Vis.....	87
4.2. Filmes de FZn ²⁺ /p-czb	90
4.2.1. Espectroscopia de Fotoluminescência (PL).....	90
4.2.2. Tempo de Vida	92
4.3. Filmes de FZn ²⁺ :Gd ³⁺ /p-czb	94
4.3.1. Espectroscopia de Fotoluminescência (PL).....	94
4.3.2. Tempo de Vida	96
4.4. Filme de FZn ²⁺ :Eu ³⁺ /p-czb	98
4.4.1. Espectroscopia de Fotoluminescência (PL).....	98
4.4.2. Tempo de Vida	102
4.4. Filme de FZn ²⁺ :Tb ³⁺ /p-czb	104
4.4.1. Espectroscopia de Fotoluminescência	104
4.4.2. Tempo de Vida	106
4.5. Coordenadas de Cromaticidade	108
4.6. Difratomia de Raios-X (XRD)	109
4.7. Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM e FESEM)	109
4.8. Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM).....	113
5. Filmes de FZn²⁺:Eu³⁺/tffa e FZn²⁺:Tb³⁺/dbm.....	117
5.1. Espectroscopia de Fotoluminescência (PL).....	117
5.2. Tempo de Vida	121
5.3. Coordenadas de Cromaticidade	123
6. Conclusões	125
7. Referências	128

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1. Mina na aldeia Guyun, na China, que em três anos esgotou as suas reservas de terras raras pesadas, deixando o ambiente altamente poluído [3].	20
Figura 1.2. Diagramas parciais de energia para os íons Eu^{3+} , $4f^6$ e Tb^{3+} , $4f^8$ indicando a magnitude relativa das repulsões intereletrônicas (termos ^{2S+1}L), acoplamento spin-órbita (níveis $^{2S+1}L_J$) e efeito do campo ligante [9].	22
Figura 1.3. Diagramas parciais de energia dos níveis $^{2S+1}L_J$ para as configurações $4f^n$ das TR^{3+} [10].	23
Figura 1.4. Representação esquemática dos processos fotofísicos nos complexos de terras raras (efeito <i>antena</i>). Abreviações: A = absorção; F = fluorescência; P = fosforescência; TR = íon de Terra Rara emissor; ISC = Sistema de Conversão Intramolecular; ET = energia transferida; S = singlete; T = triplete [23].	28
Figura 1.5. Fórmula estrutural de β -dicetonas.	31
Figura 1.6. Equilíbrio ceto-enólico em β -dicetonas.	31
Figura 1.7. Equilíbrio de formação do ânion β -dicetonato.	31
Figura 1.8. Estruturas de algumas β -dicetonas. As moléculas estão na forma ceto [29].	32
Figura 1.9. Fórmula estrutural do carbazol.	33
Figura 1.10. Representação do ligante benzoato de 4-(9H-carbazol-9-il).	33
Figura 1.11. Diagrama dos níveis e das transferências de energia de Eu^{3+} , Tb^{3+} e p-Hczb [31].	34
Figura 1.12. Diagrama de cromaticidade gerado pelo programa Spectra Lux [36]	35
Figura 1.13. Representação esquemática do processo sol-gel [40].	36
Figura 1.14. Tipos de interações em compostos híbridos orgânico-inorgânicos [48].	38
Figura 2.1 Representação das β -dicetonas htfta e hdbm e do p-Hczb.	45
Figura 2.2. Fluxograma de preparação do sol contendo Zn^{2+} , TR^{3+} , ligante e ácido láctico.	46
Figura 3.1. Espectro de RMN de ^1H do 4-(9H-carbazol-9-il)benzaldeído.	54
Figura 3.2. Espectro de RMN de ^{13}C do 4-(9H-carbazol-9-il) benzaldeído.	55
Figura 3.3. Espectro de RMN de ^{13}C do 4-(9H-carbazol-9-il) benzaldeído.	56
Figura 3.4. Espectro de RMN de ^1H do ácido 4-(9H-carbazol-9-il) benzóico.	58
Figura 3.5. Espectro de RMN de ^{13}C do ácido 4-(9H-carbazol-9-il) benzóico.	59
Figura 3.6. Espectro de RMN de ^{13}C do ácido 4-(9H-carbazol-9-il) benzóico.	60
Figura 3.7. Curvas de análise termogravimétrica (TGA) e análise térmica diferencial (DTA) do complexo de $[\text{Gd}(\text{p-czb})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$.	61
Figura 3.8. Espectro de excitação ($\lambda_{\text{em}} = 470 \text{ nm}$; $f_x = 1 \text{ nm}$, $f_m = 2 \text{ nm}$) do complexo $[\text{Gd}(\text{p-czb})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ obtido à temperatura do nitrogênio líquido.	62
Figura 3.9. Espectros de emissão ($f_x = 2 \text{ nm}$, $f_m = 1 \text{ nm}$) do complexo $[\text{Gd}(\text{p-czb})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ à temperatura do nitrogênio líquido obtido sob diferentes excitações.	63
Figura 3.10. Espectro de emissão ($\lambda_{\text{exc}} = 355 \text{ nm}$; $f_x = 10 \text{ nm}$, $f_m = 5 \text{ nm}$) à temperatura do nitrogênio líquido, resolvido no tempo (delay de 1 ms) do complexo $[\text{Gd}(\text{p-czb})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$.	64
Figura 3.11. Diagrama de coordenadas configuracionais [73].	64
Figura 3.12. Espectro de emissão ($\lambda_{\text{exc}} = 360 \text{ nm}$; $f_x = 10 \text{ nm}$, $f_m = 5 \text{ nm}$) à temperatura ambiente resolvido no tempo (delay de 1 ms) do complexo $[\text{Gd}(\text{p-czb})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$.	65
Figura 3.13. Espectro de excitação ($\lambda_{\text{em}} = 500 \text{ nm}$; $f_x = 1 \text{ nm}$, $f_m = 2 \text{ nm}$) do complexo $[\text{Gd}(\text{p-czb})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ a temperatura ambiente.	66
Figura 3.14. Espectros de emissão ($f_x = 2 \text{ nm}$, $f_m = 1 \text{ nm}$) do complexo $[\text{Gd}(\text{p-czb})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ à temperatura ambiente obtido sob diferentes excitações.	66
Figura 3.15. Espectros de emissão ($\lambda_{\text{exc}} = 360 \text{ nm}$; $f_x = 1 \text{ nm}$, $f_m = 0,5 \text{ nm}$) do complexo $[\text{Gd}(\text{p-czb})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ tratado a diferentes temperaturas.	67

Figura 3.16. Curvas de decaimento da emissão do complexo [Gd(p-czb) ₃ (H ₂ O) ₂] tratado a (A) 50 °C - 12h; (B) 100, (C) 150, (D) 200, (E) 300 e (F) 350 °C por 75 minutos. Nos insertos são apresentados os decaimentos log Intensidade x tempo. λ_{exc} = 355 nm, λ_{em} = 500 nm; f_x = 10 nm, f_m = 5 nm.....	68
Figura 3.17. Curvas de análise termogravimétrica (TGA) e análise térmica diferencial (DTA) do complexo de [Eu(p-czb) ₃ (H ₂ O) ₂].	70
Figura 3.18. Espectro de excitação (λ_{em} = 612 nm; f_x = 1 nm, f_m = 2 nm) do complexo [Eu(p-czb) ₃ (H ₂ O) ₂] à temperatura do nitrogênio líquido.	71
Figura 3.19. Espectro de excitação (λ_{em} = 612 nm; f_x = 1 nm, f_m = 2 nm) do complexo [Eu(p-czb) ₃ (H ₂ O) ₂] à temperatura ambiente.....	71
Figura 3.20. Espectro de emissão (λ_{exc} = 394 nm; f_x = 2 nm, f_m = 1 nm) do complexo [Eu(p-czb) ₃ (H ₂ O) ₂] à temperatura do nitrogênio líquido.	72
Figura 3.21. Espectros de emissão (λ_{exc} = 394 nm; f_x = 2 nm, f_m = 1 nm) do complexo [Eu(p-czb) ₃ (H ₂ O) ₂] à temperatura ambiente.....	73
Figura 3.22. Espectro de emissão (λ_{exc} = 394 nm; f_x = 5 nm, f_m = 3 nm) à temperatura ambiente resolvido no tempo (delay de 1 ms) do complexo [Eu(p-czb) ₃ (H ₂ O) ₂].	73
Figura 3.23. Curva de decaimento do estado excitado ⁵ D ₀ do Eu ³⁺ no complexo [Eu(p-czb) ₃ (H ₂ O) ₂]. No inserto está apresentado o decaimento log Intensidade x tempo. λ_{exc} = 394 nm, λ_{em} = 612 nm; f_x = 10 nm, f_m = 5 nm.	75
Figura 3.24. Curvas de análise termogravimétrica (TGA) e análise térmica diferencial (DTA) do complexo de [Tb(p-czb) ₃ (H ₂ O) ₂].	76
Figura 3.25. Espectro de excitação (λ_{em} = 543 nm; f_x = 1 nm, f_m = 2 nm) do complexo [Tb(p-czb) ₃ (H ₂ O) ₂] à temperatura do nitrogênio líquido.	77
Figura 3.26. Espectro de excitação (λ_{em} = 543 nm; f_x = 1 nm, f_m = 2 nm) do complexo [Tb(p-czb) ₃ (H ₂ O) ₂] à temperatura ambiente.....	77
Figura 3.27. Espectro de emissão (λ_{exc} = 273 nm; f_x = 2 nm, f_m = 1 nm) do complexo [Tb(p-czb) ₃ (H ₂ O) ₂] à temperatura do nitrogênio líquido.	78
Figura 3.28. Espectro de emissão (λ_{exc} = 355 nm; f_x = 2 nm, f_m = 1 nm) do complexo [Tb(p-czb) ₃ (H ₂ O) ₂] à temperatura do nitrogênio líquido.	79
Figura 3.29. Espectro de emissão (λ_{exc} = 273 nm; f_x = 2 nm, f_m = 1 nm) do complexo [Tb(p-czb) ₃ (H ₂ O) ₂] à temperatura ambiente.....	79
Figura 3.30. Espectro de emissão (λ_{exc} = 355 nm; f_x = 2 nm, f_m = 1 nm) do complexo [Tb(p-czb) ₃ (H ₂ O) ₂] à temperatura ambiente.....	80
Figura 3.31. Espectros de emissão (λ_{exc} = 355 nm; f_x = 1 nm, f_m = 0,2 nm) do complexo [Tb(p-czb) ₃ (H ₂ O) ₂] tratado a (A) 50 °C – 12h; (B) 100, (C) 150, (D) 200, (E) 250 e (F) 300 e (G) 350 °C por 75 minutos.	81
Figura 3.32. Curvas de decaimento referentes ao nível ⁵ D ₄ do Tb ³⁺ do complexo [Tb(p-czb) ₃ (H ₂ O) ₂] tratado a (A) 50 °C - 12h; (B) 100, (C) 150, (D) 200, (E) 250 e (F) 300 °C por 75 minutos. Nos insertos são apresentados os decaimentos log Intensidade x tempo. λ_{exc} = 355 nm, λ_{em} = 543 nm; f_x = 2 nm, f_m = 2 nm.	83
Figura 3.33. Diagrama de cromaticidade dos complexos. 1. Gd(p-czb) ₃ (H ₂ O) ₂], 2. [Eu(p-czb) ₃ (H ₂ O) ₂] e 3. [Tb(p-czb) ₃ (H ₂ O) ₂].	85
Figura 4.1. Espectros de absorção dos filmes de FZn ²⁺ e FZn ²⁺ /p-czb tratados a 100 °C.....	87
Figura 4.2. Espectros de absorção dos filmes de FZn ²⁺ e FZn ²⁺ /p-czb tratados a 200 °C.....	88
Figura 4.3. Espectros de absorção dos filmes de FZn ²⁺ e FZn ²⁺ /p-czb tratados a 300 °C.....	88
Figura 4.4 Espectros de absorção dos filmes de FZn ²⁺ :Eu ³⁺ /p-czb (A), FZn ²⁺ :Tb ³⁺ /p-czb (B) tratados a 100 °C.....	89
Figura 4.5. Espectros de absorção dos filmes de FZn ²⁺ :Eu ³⁺ /p-czb (A), FZn ²⁺ :Tb ³⁺ /p-czb (B) tratados a 200 °C.....	89

Figura 4.6. Espectros de absorção dos filmes de FZn ²⁺ :Eu ³⁺ /p-czb (A), FZn ²⁺ :Tb ³⁺ /p-czb (B) tratados a 300 °C.....	90
Figura 4.7. Espectro de excitação ($\lambda_{em} = 405$ nm; $f_x = 5$ nm, $f_m = 10$ nm) do filme de FZn ²⁺ /p-czb tratado a 150 °C.....	90
Figura 4.8. Espectros de emissão ($\lambda_{exc} = 290$ nm; $f_x = 1$ nm, $f_m = 0,5$ nm) dos filmes de FZn ²⁺ /p-czb tratados a diferentes temperaturas.....	91
Figura 4.9. Espectros de emissão ($\lambda_{exc} = 290$ nm; $f_x = 10$ nm, $f_m = 5$ nm) resolvidos no tempo dos filmes FZn ²⁺ /p-czb tratados a diferentes temperaturas.	92
Figura 4.10. Curvas de decaimento dos filmes de FZn ²⁺ :p-czb tratados a (A) 100, (B) 150, (C) 200, e (D) 250 °C. Nos insertos são apresentados os decaimentos log Intensidade x tempo. $\lambda_{exc} = 290$ nm, $\lambda_{em} = 440$ nm; $f_x = 10$ nm, $f_m = 5$ nm.....	93
Figura 4.11. Espectros de excitação ($\lambda_{em} = 410$ nm; $f_x = 5$ nm, $f_m = 10$ nm) e emissão ($\lambda_{exc} = 290$ nm; $f_x = 5$ nm, $f_m = 10$ nm) do filme de FZn ²⁺ :Gd ³⁺ /p-czb tratado a 200 °C.....	94
Figura 4.12. Espectros de emissão ($\lambda_{exc} = 290$ nm; $f_x = 1$ nm, $f_m = 0,5$ nm) dos filmes de FZn ²⁺ :Gd ³⁺ /p-czb tratados a diferentes temperaturas.....	95
Figura 4.13. Espectros de emissão ($\lambda_{exc} = 290$ nm) resolvidos no tempo ($f_x = 10$ nm; $f_m = 5$ nm) dos filmes de FZn ²⁺ :Gd ³⁺ /p-czb tratados a diferentes temperaturas.	96
Figura 4.14. Curvas de decaimento dos filmes de FZn ²⁺ :Gd ³⁺ /p-czb tratados a (A) 50, (B) 100, (C) 150, (D) 200 e (E) 250 °C. Nos insertos são apresentados os decaimentos log Intensidade x tempo. $\lambda_{exc} = 290$ nm, $\lambda_{em} = 440$ nm; $f_x = 10$ nm, $f_m = 5$ nm.....	97
Figura 4.15. Espectros de excitação ($\lambda_{em} = 615$ nm; $f_x = 1$ nm, $f_m = 2$ nm) e emissão ($\lambda_{exc} = 290$ nm; $f_x = 5$ nm, $f_m = 1$ nm) do filme de FZn ²⁺ /Eu ³⁺ :p-czb tratado a 200 °C.....	99
Figura 4.16. Espectros de emissão ($\lambda_{exc} = 290$ nm; $f_x = 5$ nm, $f_m = 1$ nm) dos filmes de FZn ²⁺ /Eu ³⁺ :p-czb tratados a diferentes temperaturas.	100
Figura 4.17. Espectros de emissão resolvidos no tempo ($\lambda_{exc} = 290$ nm; $f_x = 10$ nm, $f_m = 5$ nm) dos filmes de FZn ²⁺ /Eu ³⁺ :p-czb tratados a diferentes temperaturas.....	101
Figura 4.18. Curvas de decaimento dos filmes de FZn ²⁺ :Eu ³⁺ /p-czb tratados a (A) 50, (B) 100, (C) 150, (D) 200 e (E) 250 °C. Nos insertos são apresentados os decaimentos log Intensidade x tempo. $\lambda_{exc} = 290$ nm, $\lambda_{em} = 440$ nm; $f_x = 10$ nm, $f_m = 5$ nm.....	103
Figura 4.19. Espectros de emissão ($\lambda_{exc} = 290$ nm; $f_x = 2$ nm, $f_m = 0,5$ nm) e excitação ($\lambda_{em} = 543$ nm; $f_x = 1$ nm, $f_m = 0,5$ nm) do filme de FZn ²⁺ :Tb ³⁺ /p-czb tratado a 200 °C.	105
Figura 4.20. Espectros de emissão ($\lambda_{exc} = 290$ nm; $f_x = 1$ nm, $f_m = 0,5$ nm) dos filmes de FZn ²⁺ :Tb ³⁺ /p-czb tratados a diferentes temperaturas.	105
Figura 4.21. Espectros de emissão, resolvidos no tempo ($\lambda_{exc} = 290$ nm; $f_x = 5$ nm, $f_m = 5$ nm) dos filmes de FZn ²⁺ :Tb ³⁺ /p-czb tratados a diferentes temperaturas.....	106
Figura 4.22. Curvas de decaimento do estado excitado ⁵ D ₄ do Tb ³⁺ dos filmes de FZn ²⁺ :Tb ³⁺ /p-czb tratados a (A) 50, (B) 100, (C) 150, (D) 200 e (E) 250 °C. Nos insertos são apresentados os decaimentos log Intensidade x tempo. $\lambda_{exc} = 290$ nm, $\lambda_{em} = 543$ nm; $f_x = 5$ nm, $f_m = 5$ nm.....	107
Figura 4.23. Diagrama de cromaticidade do filme de FZn ²⁺ :Gd ³⁺ /p-czb tratado a 200 °C...	108
Figura 4.24. Difratoograma de raios-X do filme de FZn ²⁺ :Tb ³⁺ /p-czb tratado a 300 °C.	109
Figura 4.25. Micrografias de FESEM da superfície do filme de FZn ²⁺ :Gd ³⁺ /p-czb tratado a 100 °C.	110
Figura 4.26. Micrografias de FESEM da superfície do filme de FZn ²⁺ :Gd ³⁺ /p-czb tratado a 200 °C.	111
Figura 4.27. Micrografias de FESEM da superfície do filme de FZn ²⁺ :Gd ³⁺ /p-czb tratado a 300 °C.	112
Figura 4.28. Micrografia de SEM do filme (corte transversal) de FZn ²⁺ :Tb ³⁺ /p-czb tratado a 300°C.	113
Figura 4.29. Micrografias de TEM do filme de FZn ²⁺ :Gd ³⁺ /p-czb tratado a 200 °C.	114

Figura 4.30. Micrografias de TEM do filme de $\text{FZn}^{2+}:\text{Gd}^{3+}/\text{p-czb}$ tratado a 300 °C.	115
Figura 5.1. Espectros de excitação ($\lambda_{\text{em}} = 612 \text{ nm}$; $f_x = 0,5 \text{ nm}$, $f_m = 5 \text{ nm}$) e emissão ($\lambda_{\text{exc}} = 350 \text{ nm}$; $f_x = 5,0 \text{ nm}$, $f_m = 0,5 \text{ nm}$) do filme de $\text{FZn}^{2+}:\text{Eu}^{3+}/\text{ttfa}$ tratado a 150 °C por 15 minutos.	118
Figura 5.2. Espectros de excitação ($\lambda_{\text{em}} = 543 \text{ nm}$; $f_x = 1 \text{ nm}$, $f_m = 5 \text{ nm}$) e emissão ($\lambda_{\text{exc}} = 360 \text{ nm}$; $f_x = 5,0 \text{ nm}$, $f_m = 1 \text{ nm}$) do filme de $\text{FZn}^{2+}:\text{Tb}^{3+}/\text{dbm}$ tratado a 150 °C por 15 minutos.	118
Figura 5.3. Espectros de emissão do (a) $[\text{Eu}(\text{ttfa})_3\text{H}_2\text{O}]_{(\text{s})}$ ($f_x = 0,5 \text{ nm}$, $f_m = 0,2 \text{ nm}$) e do (b) filme de $\text{FZn}^{2+}:\text{Eu}^{3+}/\text{ttfa}$ ($\lambda_{\text{exc}} = 350 \text{ nm}$; $f_x = 5 \text{ nm}$, $f_m = 0,5 \text{ nm}$) tratado a 150 °C por 15 minutos.	119
Figura 5.4. Espectros de emissão ($\lambda_{\text{exc}} = 350 \text{ nm}$; $f_x = 5 \text{ nm}$, $f_m = 0,5 \text{ nm}$) dos filmes de $\text{FZn}^{2+}:\text{Eu}^{3+}/\text{ttfa}$ tratados a 50, 100, 150, 200, 250 e 300 °C.....	120
Figura 5.5. Espectros de emissão ($\lambda_{\text{exc}} = 360 \text{ nm}$; $f_x = 5 \text{ nm}$, $f_m = 1 \text{ nm}$) dos filmes de $\text{FZn}^{2+}:\text{Tb}^{3+}/\text{dbm}$ tratados a 50, 100, 150, 200, 250, 300 °C.....	120
Figura 5.6. Dependência da intensidade de luminescência com o tempo de aquecimento corresponde à transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ do Eu^{3+} (●) e $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ do Tb^{3+} (■) dos filmes de $\text{FZn}^{2+}:\text{Eu}^{3+}/\text{ttfa}$ e $\text{FZn}^{2+}:\text{Tb}^{3+}/\text{dbm}$, respectivamente, tratados a 150 °C.....	121
Figura 5.7. Curvas de decaimento do estado excitado $^5\text{D}_0$ do Eu^{3+} nos filmes de $\text{FZn}^{2+}:\text{Eu}^{3+}/\text{ttfa}$ tratados a 50, 100, 150, 200, 250 e 300°C. $\lambda_{\text{exc}} = 350 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 612 \text{ nm}$, $f_x = 10 \text{ nm}$, $f_m = 5 \text{ nm}$	122
Figura 5.8. Curvas de decaimento do estado excitado $^5\text{D}_4$ do Tb^{3+} nos filmes de $\text{FZn}^{2+}:\text{Tb}^{3+}/\text{dbm}$ tratados a 50, 100, 150, 200 e 250. $\lambda_{\text{exc}} = 360 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 543 \text{ nm}$, $f_x = 10 \text{ nm}$, $f_m = 5 \text{ nm}$	122
Figura 5.9. Diagrama de cromaticidade dos filmes de $\text{FZn}^{2+}:\text{Eu}^{3+}/\text{ttfa}$ (1) e $\text{FZn}^{2+}:\text{Tb}^{3+}/\text{dbm}$ (2) tratados a 150 °C.	123

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1. Propriedades das transições eletrônicas, para Eu^{3+} , a partir dos níveis excitados $^5\text{D}_0$ e $^5\text{D}_1$ para os níveis $^7\text{F}_J$ ($J = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6$).....	25
Tabela 1.2. Propriedades das transições eletrônicas, para Tb^{3+} , a partir dos níveis excitados $^5\text{D}_4$ e $^5\text{D}_1$ para os níveis $^7\text{F}_J$ ($J = 6, 5, 4, 3, 2, 1, 0$).....	26
Tabela 3.1. Valores dos tempos de vida relativos à emissão do ligante p-czb do complexo $[\text{Gd}(\text{p-czb})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ tratados a diferentes temperaturas. $\lambda_{\text{exc}} = 355 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 500 \text{ nm}$; $f_x = 10 \text{ nm}$, $f_m = 5 \text{ nm}$	69
Tabela 3.2. Principais linhas observadas no espectro de emissão ($\lambda_{\text{exc}} = 394 \text{ nm}$) obtido à temperatura do nitrogênio líquido do complexo $[\text{Eu}(\text{p-czb})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ (Valores em nm e cm^{-1})*.	74
Tabela 3.3. Análise elementar do complexo $[\text{Tb}(\text{p-czb})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$	75
Tabela 3.4. Principais linhas observadas no espectro de emissão ($\lambda_{\text{exc}} = 355 \text{ nm}$) obtido à temperatura do nitrogênio líquido do complexo $[\text{Tb}(\text{p-czb})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ (valores em nm e cm^{-1})*.	80
Tabela 3.5. Valores dos tempos de vida relativos à transição $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ do complexo $[\text{Tb}(\text{p-czb})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ tratados a diferentes temperaturas.	84
Tabela 3.6. Coordenadas de cromaticidade das emissões dos complexos.	84
Tabela 4.1. Valores dos tempos de vida da fosforescência do ligante p-czb nos filmes de $\text{FZn}^{2+}:\text{p-czb}$ tratados a diferentes temperaturas. $\lambda_{\text{exc}} = 290 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 440 \text{ nm}$; $f_x = 10 \text{ nm}$, $f_m = 5 \text{ nm}$	93
Tabela 4.2. Valores dos tempos de vida da fosforescência do ligante p-czb nos filmes de $\text{FZn}^{2+}:\text{Gd}^{3+}/\text{p-czb}$ tratados a diferentes temperaturas. $\lambda_{\text{exc}} = 290 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 440 \text{ nm}$; $f_x = 10 \text{ nm}$, $f_m = 5 \text{ nm}$	98
Tabela 4.3. Número de moléculas de água coordenadas ao Eu^{3+} (q); tempos de vida da transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ (τ_1 e τ_2) e a relação entre as áreas das bandas relativas às transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ em relação à $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ dos filmes de $\text{FZn}^{2+}:\text{Eu}^{3+}/\text{p-czb}$. $\lambda_{\text{exc}} = 290 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 440 \text{ nm}$; $f_x = 10 \text{ nm}$, $f_m = 5 \text{ nm}$	104
Tabela 4.4. Valores dos tempos de vida relativo à transição $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ dos filmes de $\text{FZn}^{2+}:\text{Tb}^{3+}/\text{p-czb}$ tratados a diferentes temperaturas. $\lambda_{\text{exc}} = 290 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 543 \text{ nm}$; $f_x = 5 \text{ nm}$, $f_m = 5 \text{ nm}$	108

LISTA DE ESQUEMAS

Esquema 1. Síntese do 4-(9H-carbazol-9-il) benzaldeído.....	43
Esquema 2. Síntese do ácido 4-(9H-carbazol-9-il) benzóico.....	44

RESUMO

MARTINS, R. F. Estudos fotoluminescentes em compostos e filmes finos transparentes de íons lantanídicos coordenados por um derivado carbazólico ou β -dicetonas. 2010. 134 p. Tese (Doutorado) - Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto da Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2010.

O trabalho desenvolvido teve como interesse principal a preparação e a caracterização de derivados carbazólicos complexados a TR^{3+} ($TR = Eu, Gd, Tb$) e a preparação de filmes híbridos orgânico-inorgânicos de zinco incorporados com terras raras (TR) e ligantes orgânicos que possam promover o *efeito antena* (aumento da luminescência devido à transferência de energia entre ligante e TR^{3+}). Filmes totalmente transparentes e luminescentes foram estudados. Os sóis precursores dos filmes foram produzidos via processo sol-gel. Acetato de zinco dihidratado e cloretos de TR obtidos a partir dos seus óxidos foram utilizados como precursores para a síntese dos sóis. Soluções etanólicas de Zn^{2+} foram preparadas e com o intuito de obter o sol com tamanho uniforme um sistema de refluxo foi utilizado até a dissolução total do acetato de zinco. Como o composto etóxido não é estável, ácido láctico foi adicionado para promover a estabilidade do sol formado. Os ligantes orgânicos beta-dicetonas (tenoiltrifluoroacetona e dibenzoilmetano) e o derivado carbazólico (ácido 4-(9H-carbazol-9-il)benzóico) foram utilizados como *antenas*. Os íons de TR que foram adicionados na preparação destes materiais foram o Eu^{3+} , Tb^{3+} e Gd^{3+} . Os filmes foram obtidos por *dip-coating* e *spin coating* sob substratos de vidro. Filmes de uma ou mais camadas tratados a diferentes temperaturas foram preparados para investigar as propriedades luminescentes do material. Os complexos de 4-(9H-carbazol-9-il)benzoato e TR^{3+} foram caracterizados por Análise Elementar de Carbono, Hidrogênio e Nitrogênio (CHN), Análise Termogravimétrica (DTA - TGA), Espectroscopia de Fotoluminescência (PL), Medidas fotofísicas e Coordenadas de Cromaticidade. Os filmes foram caracterizados por Difractometria de Raios X (DRX), Espectroscopia de Fotoluminescência (PL), Espectroscopia na região do UV-Visível (UV-Vis), Medidas fotofísicas e Coordenadas de Cromaticidade, Microscopia Eletrônica de Varredura (FESEM) e Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM).

Palavras-chave: Terras raras. Luminescência. Espectroscopia. Sol-gel. Filmes transparentes.

ABSTRACT

MARTINS, R. F. Photoluminescence studies in compounds and transparent thin films coordinated by a carbazolic derivative or β -diketones. 2010. 134 p. Tese (Doutorado) - Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto da Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2010.

The main objective of the present work was the preparation and characterization of carbazolic derivatives complexed to RE^{3+} ($RE^{3+} = Eu, Gd, Tb$) and the preparation of hybrid organic-inorganic zinc films incorporated with rare earth and organic ligands that can promote the *antenna effect* (increase of luminescence due to energy transfer between ligand and RE^{3+}). Perfectly transparent and highly luminescent thin films have been studied. The precursor sols were obtained via sol-gel process. Zinc acetate dihydrate and the rare earth chlorides obtained from their oxides were used as precursors for the sol synthesis. Zinc (II) ethanolic solutions were prepared and a reflux system was assembled aiming at totally dissolving the zinc acetate to give uniformly sized particles. As the ethoxide compound is unstable, lactic acid was added to promote sol stability. The organic ligands β -diketones (tenoyltrifluoroacetone and dibenzoylmethane) and the carbazolic derivative [4-(9H-carbazol-9-yl)benzoic acid] were used as *antenna*. The rare earth ions added in the preparation of both materials were Eu^{3+} , Tb^{3+} and Gd^{3+} . The films were formed on glass substrates by means of the dip-coating and spin-coating processes. Films formed by one or more layers treated at different temperatures were obtained in order to investigate the luminescent properties of the material. The complexes formed by 4-(9H-carbazol-9-yl)benzoate and RE^{3+} were characterized by elemental analysis (carbon, nitrogen and hydrogen), thermogravimetric analysis (DTA/TGA), photoluminescence spectroscopy (PL) and chromaticity coordinates. The films were characterized by X-ray diffractometry (XRD), photoluminescence spectroscopy (PL), ultraviolet-visible spectroscopy (UV-Vis), photoluminescence spectroscopy (PL) and chromaticity coordinates, scanning electron microscopy (FESEM) and transmission electronic microscopy (TEM).

Keywords: Rare earths, Luminescence, Spectroscopy, Sol-gel, Transparent films.

OBJETIVOS

Os principais objetivos deste trabalho foram:

- ✓ Preparar e caracterizar complexos do derivado carbazólico 4-(9H-carbazol-9-il)benzoato coordenado a terras raras $[\text{TR}(\text{p-czb})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ onde $\text{TR} = \text{Eu}^{3+}, \text{Tb}^{3+}, \text{Gd}^{3+}$;
- ✓ Preparar via processo sol-gel, utilizando acetato de zinco dihidratado como precursor não-alcóxido, filmes híbridos orgânico-inorgânicos luminescentes, contendo TR e ligantes que apresentem efeito antena;
- ✓ Investigar as propriedades fotoluminescentes nos compostos e filmes finos transparentes produzidos.

APRESENTAÇÃO DA TESE

O presente trabalho teve como foco principal a caracterização espectroscópica de complexos derivados carbazólicos de terras raras (TR) de Eu^{3+} , Gd^{3+} e Tb^{3+} e de filmes híbridos orgânico-inorgânicos, obtidos via processo sol-gel, incorporados com TR^{3+} e complexados por ligantes orgânicos estáveis capazes de apresentar o efeito antena.

A literatura trata extensivamente de complexos β -dicetonatos com TR e a inserção destes complexos em matrizes de SiO_2 obtidos via processo sol-gel utilizando reagentes alcóxidos, produzindo materiais híbridos orgânico-inorgânicos com elevada propriedade mecânica, alta estabilidade térmica e melhor processabilidade que complexos lantanídicos moleculares puros. O estudo de derivados carbazólicos complexados a TR tem recebido pouca atenção, considerando que, são bons transferidores de energia para TR e estáveis em altas temperaturas, portanto, candidatos para serem utilizados em materiais luminescentes, marcadores ópticos, dispositivos emissores de luz, guias de ondas, amplificadores ópticos, diagnóstico medicinal, etc.

Na introdução da tese (**Capítulo 1**) foi feita uma breve apresentação sobre terras raras, complexos de terras raras e processo sol-gel para obtenção de ZnO. Na parte experimental (**Capítulo 2**) foi abordada a obtenção dos complexos e o procedimento de preparação dos filmes pelos processos de *dip-coating* e *spin-coating*. A parte de resultados e discussão foi dividida em três capítulos: **Capítulo 3** - Ligante p-Hczb e complexos de $[\text{TR}(\text{p-czb})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ (TR = Gd^{3+} , Eu^{3+} , Tb^{3+}), **Capítulo 4** – Filmes de $\text{FZn}^{2+}/\text{p-czb}$ e $\text{FZn}^{2+}:\text{TR}^{3+}/\text{p-czb}$ (TR = Eu, Gd e Tb) e **Capítulo 5** – Filmes de $\text{FZn}^{2+}:\text{Eu}^{3+}/\text{ttfa}$ e $\text{FZn}^{2+}:\text{Tb}^{3+}/\text{dbm}$. O **Capítulo 6** foi destinado às conclusões finais da tese e o **Capítulo 7** às Referências Bibliográficas.

Capítulo 1

Introdução

1. Introdução

1.1. Terras raras

As terras raras (TR) correspondem a 17 elementos: Escândio (Sc, $Z = 21$), Ítrio (Y, $Z = 39$) mais a série dos lantanídeos ou lantanóides que compreende do Lantânio (La, $Z = 57$) ao Lutécio (Lu, $Z = 71$). Embora chamadas de terras raras, esses elementos não são escassos na natureza. Os elementos La, Ce e Nd são as terras raras mais abundantes seguidos pelos elementos Pr, Sm, Gd, Dy, Er e Yb, que podem ser considerados elementos de abundância moderada. Os elementos Eu, Tb, Ho, Tm e Lu são considerados os menos abundantes das terras raras [1]. Atualmente, a China possui a maior reserva mundial, detendo 95% das mais de 100 mil toneladas de TR utilizadas anualmente. A China já iniciou processos de restrições nas exportações de TR, principalmente as pesadas, voltando atrás em alguns pontos por pressão da USA, Japão e União Européia. Minas nos EUA e Austrália, com atividade encerrada na década de 90, voltaram a ser ativadas para produção em curto prazo, seguidas pelos países da Comunidade dos Estados Independentes, Estados Unidos e Índia [2]. No entanto, grande parte da produção chinesa, principalmente das TR leves, é originada de pequenas minas clandestinas que causam grande dano ambiental. O setor de mineração de TR movimentava cerca de US\$ 1,3 bilhão por ano, sendo necessário atuar com mais respeito ao meio ambiente, dada a importância do produto para as tecnologias de energia limpa [3], **Figura 1.1.** O Brasil é hoje um grande importador de TR, em contraste com a detenção de minérios desses elementos. Os minerais que apresentam maiores demandas industriais de onde podem ser extraídas as terras raras são a bastnasita ((La,Ce,Nd)CO₃F), monazita ((La,Ce,Th)PO₄) e a xenotima ((Y,Dy,Yb)PO₄) [4-6].



Figura 1.1. Mina na aldeia Guyun, na China, que em três anos esgotou as suas reservas de terras raras pesadas, deixando o ambiente altamente poluído [3].

A similaridade das propriedades químicas das TR é devida, em parte, ao estado de oxidação trivalente dos seus íons. O estado trivalente é o mais estável e é resultado das energias relativas dos elétrons nos orbitais $4f$, $5d$, $6p$ e $6s$ nos elementos de número atômico (Z) $Z=57$ a 71 . A formação de íons de TR monovalentes (TR^+) e bivalentes (TR^{2+}) no estado gasoso a partir do estado fundamental (TR^0) possui energia relativa constante para todos os lantanídeos. Em contraste, as energias de ionização mostram fortes variações para as ionizações: $TR^{2+} \rightarrow TR^{3+}$ e $TR^{3+} \rightarrow TR^{4+}$ [1].

No decorrer da série lantanídica ocorre o preenchimento das orbitais internas $4f$ que, por se encontrarem equidistantes do núcleo, exercem um fraco efeito de blindagem uns sobre os outros. O preenchimento das orbitais $4f$ resulta numa contração progressiva dos raios iônicos (contração lantanídica) responsável pela diminuição de aproximadamente 20% do raio iônico do La^{3+} ao Lu^{3+} [7].

As propriedades fotoluminescentes estão entre as principais características das TR. As transições intraconfiguracionais $4f \rightarrow 4f$ das TR^{3+} , tanto na absorção, excitação e na emissão, resultam em linhas espectrais finas e estas dependem da interação intereletrônica, acoplamentos spin-órbita e, em menor escala, do ambiente em que o íon está sendo submetido. Entretanto, estas transições são de baixa intensidade, devido às transições de dipolo elétrico entre dois estados de mesma paridade serem proibidas (regra de Laporte) [8]. Com exceção dos íons Sc^{3+} , Y^{3+} , La^{3+} e Lu^{3+} , que não apresentam elétrons opticamente ativos,

todas as outras TR exibem luminescência. Dentre os íons de terras raras, os mais estudados são o Eu^{3+} e Tb^{3+} , devido principalmente às intensas emissões de cores vermelha e verde.

1.2. Fotoluminescência dos íons Eu^{3+} e Tb^{3+} [8,9]

Os níveis de energia de um átomo ou íon são representados pelos números quânticos de momento angular orbital total L , de momento angular de spin total S e pelo momento angular total J (acoplamento spin-órbita). As configurações eletrônicas dos íons Eu^{3+} e Tb^{3+} , no estado fundamental, são $\{\text{Xe}\}4f^6$ e $\{\text{Xe}\}4f^8$, respectivamente; as repulsões intereletrônicas nestas configurações levam a 119 termos espectroscópicos, representados por ^{2S+1}L , onde $L = S, P, D, F, \dots$ que correspondem aos números quânticos $0, 1, 2, 3, \dots$. O número quântico de momento angular de spin total e representado por S sendo $2S+1$ a multiplicidade do spin total, ou seja, o número de orientações possíveis de spin em um campo magnético. As interações spin-órbita levam estes termos a 295 níveis espectroscópicos, representados por $^{2S+1}L_J$ com $-S \leq J \leq L + S$, sendo J o momento angular total (acoplamento spin-órbita). Pela ação do campo ligante cada nível, dependendo da simetria ao redor do íon, pode ser desdobrado em até $2J+1$ microestados, podendo chegar até 3003.

O estado fundamental do átomo ou do íon é determinado pela regra de Hund, que diz:

- i) o termo com maior multiplicidade de spin (maior número de elétrons desemparelhados), $(2S_{\text{max}}+1)$, representa o nível fundamental, ou seja, o nível de mais baixa energia.
- ii) se há vários termos com a mesma multiplicidade de spin $(2S_{\text{max}}+1)$, o estado com valor mais alto de L (L_{max}) é o estado de menor energia.
- iii) o nível de mais baixa energia tem o menor valor de J se o subnível possui menos da metade de elétrons preenchidos e maior valor de J para subníveis com mais da metade de elétrons preenchidos.

O termo 7F é o de menor energia para os íons Eu^{3+} e Tb^{3+} sendo os níveis 7F_0 e 7F_6 respectivamente os de menor energia (nível fundamental). A **Figura 1.2** apresenta os diagramas parciais de energias para os íons Eu^{3+} e Tb^{3+} [9].

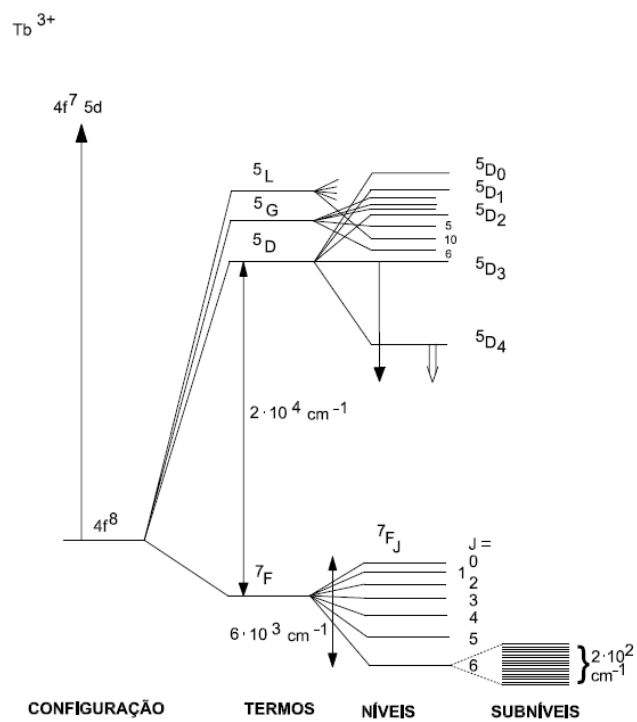
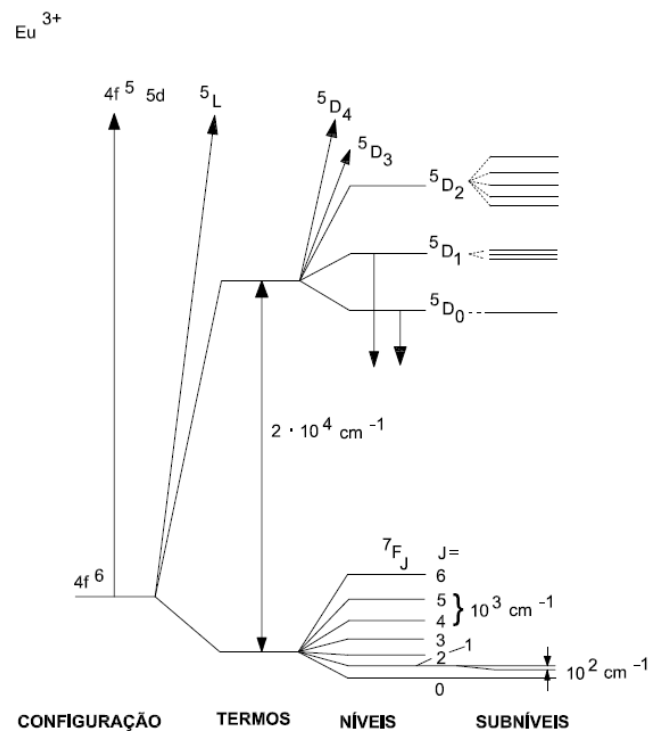


Figura 1.2. Diagramas parciais de energia para os íons Eu^{3+} , $4f^6$ e Tb^{3+} , $4f^8$ indicando a magnitude relativa das repulsões intereletrônicas (termos ^{2S+1}L), acoplamento spin-órbita (níveis $^{2S+1}L_J$) e efeito do campo ligante [9].

A **Figura 1.3** apresenta os diagramas parciais de energia dos níveis $^{2S+1}L_J$ para as configurações $4f^n$ das TR^{3+} . Os diagramas apresentam os níveis de energia até $\sim 32.500 \text{ cm}^{-1}$, sendo possível avaliar a energia das transições no ultravioleta (UV), visível (VIS) e infravermelho próximo (NIR) [10].

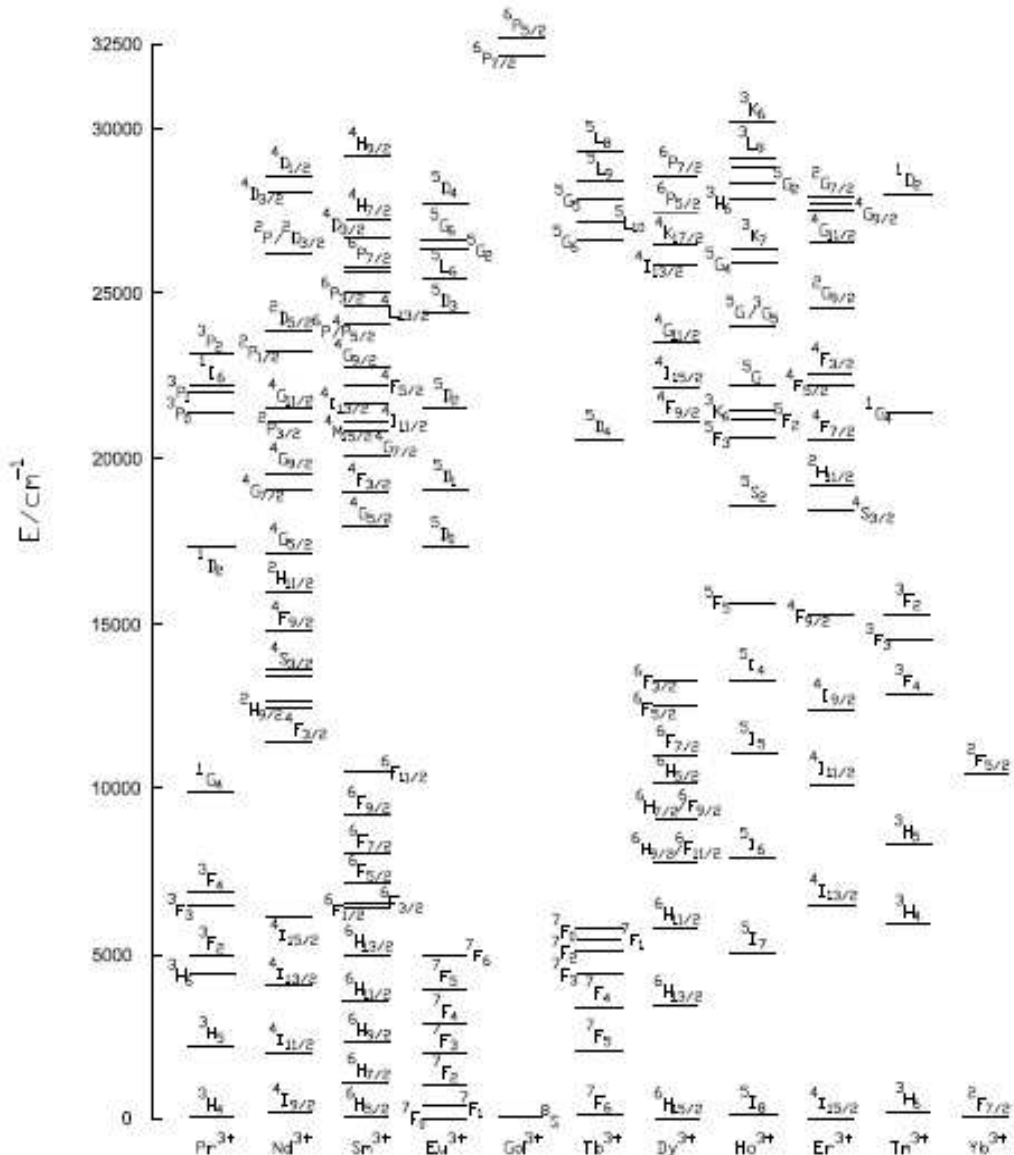


Figura 1.3. Diagramas parciais de energia dos níveis $^{2S+1}L_J$ para as configurações $4f^n$ das TR^{3+} [10].

As TR podem apresentar transições com caráter de dipolo magnético (DM) e/ou elétrico (DE). Nas transições intraconfiguracionais $4f \rightarrow 4f$, os estados inicial e final apresentam mesma paridade com relação a um centro de inversão ($u \rightarrow u$). Neste caso, por

considerações da teoria de grupos, como os estados iniciais e finais apresentam mesma paridade, sendo o operador de transição de DE ímpar, a transição é proibida (regra de Laporte); no caso de DM, o operador é par e a transição é permitida. No entanto, observa-se que as transições DM são, em geral, menos intensas do que as DE. Interações com o campo ligante e estados vibracionais levam à mistura de estados eletrônicos de diferentes paridades nas funções de onda $4f$. Desta forma, as transições entre os diferentes níveis de energia nas TR não obedecem rigorosamente às regras de seleção estabelecidas para transições de DM e DE. Misturas de diferentes J , com mesmos L e S (J -mixing) fazem com que estas transições sejam possíveis (exemplo: mistura de 7F_0 com 7F_2), que torna possível a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ para o Eu^{3+} ; as representações indicam apenas os níveis de maior participação, não sendo puras [8,9].

1.2.1. Fotoluminescência dos compostos de Eu^{3+}

Sistemas contendo o íon Eu^{3+} são os mais estudados espectroscopicamente devido à sua configuração f^6 apresentar um conjunto de estados eletrônicos com pequenos valores de J ($0, 1, 2, \dots$) nos níveis de menor energia do termo fundamental e no primeiro estado excitado. As transições observadas resultam em um pequeno número de bandas, nas transições mais intensas, quando comparado às outras TR. Para o íon Eu^{3+} , as transições dos níveis excitados 5D_0 e 5D_1 para os níveis 7F_J ($J = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6$) podem ser observadas e algumas das suas propriedades estão apresentadas na **Tabela 1.1**.

Tabela 1.1. Propriedades das transições eletrônicas, para Eu^{3+} , a partir dos níveis excitados $^5\text{D}_0$ e $^5\text{D}_1$ para os níveis $^7\text{F}_J$ ($J = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6$).

Transição	Dipolo	Faixa / nm	Intensidade ^a	Observações
$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$	DE	577-581	Ff	não degenerada e ganha intensidade através da mistura de J's em complexos de simetria C_s , C_n e C_{nv}
$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$	DM	585-600	F	intensidade pouco dependente do ambiente; forte atividade óptica
$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$	DE	610-625	F-FF	hipersensitiva ^b ($\Delta J = 2$); ausente em compostos com centro de inversão
$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_3$	DE/DM	640-655	Ff	dipolo magnético permitido por mistura de J's;
$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$	DE	680-710	m-F	sensível ao ambiente
$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_5$	DE	740-770	Ff	raramente observada
$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_6$	DE	810-840	Ff	raramente medida
$^5\text{D}_1 \rightarrow ^7\text{F}_0$	DM	524-528	Ff	_____
$^5\text{D}_1 \rightarrow ^7\text{F}_1$	DE	530-540	Ff	sensível ao ambiente
$^5\text{D}_1 \rightarrow ^7\text{F}_2$	DE	550-565	Ff	_____

^a ff: muito fraca; f: fraca; m: média; F: forte; FF: muito forte.

^b São transições mais sensíveis ao ambiente químico; geralmente apresentam $\Delta J = 2$.

As relações entre as áreas das bandas das transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ / $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ e $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ / $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ permitem obter informações ocorridas em torno do íon Eu^{3+} . As transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ e $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ são de caráter DE e suas intensidades são fortemente dependentes da simetria e da ligação química do íon [11]. A transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$, permitida pelo mecanismo de DM, sendo muito pouco influenciada pelo ambiente de coordenação é geralmente tomada como um padrão para medir as intensidades relativas das outras bandas do espectro de emissão [12]. Normalmente, nos compostos de európio, quanto maior o valor da relação entre as intensidades $0 \rightarrow 2/0 \rightarrow 1$, mais intensa é a cor vermelha da emissão, e quanto menor o valor desta relação, maior o caráter centrossimétrico do ambiente ao redor do íon de Eu^{3+} . E, quanto maior a relação das intensidades das transições $0 \rightarrow 0/0 \rightarrow 1$, menor é a simetria do complexo e maior é o caráter de covalência da interação ligante- Eu^{3+} .

1.2.2. Fotoluminescência dos compostos de Tb³⁺

O íon Tb³⁺, de configuração f^8 , possui os mesmos termos que o Eu³⁺ mas a inversão da ordem de energia dos níveis (nível fundamental ⁷F₆ e primeiro estado excitado ⁵D₄) dos seus estados eletrônicos apresentam elevados valores de J (6,5,4...) resultando em um grande número de bandas nas transições mais intensas. Algumas propriedades das transições eletrônicas do nível ⁵D₄ para os níveis ⁷F_J (J = 6, 5, 4, 3, 2, 1, 0) estão apresentadas na **Tabela 1.2**. Para o íon Tb³⁺ as transições de caráter DM, principalmente a ⁵D₄ → ⁷F₅, apresentam-se com maior intensidade do que as de mesmo caráter no íon Eu³⁺ [13].

Tabela 1.2. Propriedades das transições eletrônicas, para Tb³⁺, a partir dos níveis excitados ⁵D₄ e ⁵D₁ para os níveis ⁷F_J (J = 6, 5, 4, 3, 2, 1, 0).

Transição	Dipolo [14]	Faixa / nm	Intensidade ^a	Observações
⁵ D ₄ → ⁷ F ₆	DM/DE	480-505	m-F	sensível ao ambiente
⁵ D ₄ → ⁷ F ₅	DM	535-555	F-FF	melhor transição para sonda; forte atividade óptica
⁵ D ₄ → ⁷ F ₄	DM/DE	580-600	m-F	sensível ao ambiente, atividade óptica moderada
⁵ D ₄ → ⁷ F ₃	DM	615-625	M	forte atividade óptica
⁵ D ₄ → ⁷ F ₂	DM/DE	640-655	F	sensível ao ambiente
⁵ D ₄ → ⁷ F ₁		660-670	Ff	Difícilmente observadas
⁵ D ₄ → ⁷ F ₀		675-680	Ff	Difícilmente observadas

^a ff: muito fraca; f: fraca; m: média; F: forte; FF: muito forte.

1.2.3. Fosforescência dos compostos de Gd³⁺

Em sistemas contendo íons TR frequentemente utilizam-se os espectros de emissão dos complexos de gadolínio, normalmente a baixa temperatura (minimizando efeitos vibracionais), para determinar os estados triplete **T**₁ de ligantes. O nível excitado de mais baixa energia ⁶P_{7/2}, apresenta energia mais elevada (~32000 cm⁻¹ – **Figura 1.3**) do que a energia do estado **T**₁ de grande maioria dos ligantes. Por apresentar elevado paramagnetismo (S=7/2) e efeito de átomo pesado, o Gd³⁺ pode induzir um forte cruzamento intersistema Singlete/Triplete em seus ligantes e, conseqüentemente, emissão mais intensa do estado Triplete (Fosforescência) [14].

1.3. Efeito Antena

A emissão de luz pela absorção por excitação direta nos níveis *4f* (transições proibidas) não é eficiente devido ao baixo coeficiente de absorção molar (menor que 10 L mol⁻¹ cm⁻¹) dos íons trivalentes das TR. Weissman, em 1942, foi o primeiro a descrever as características de emissão de luz de complexos de TR coordenados a ligantes orgânicos, os β-dicetonatos e os salicilatos [15]. Desde então, outros estudos do efeito da natureza de outros ligantes orgânicos, como carboxilatos [16] e complexos ternários com ligantes volumosos, tais como, bipyridina, fenantrolina e terpiridina [17] coordenados a íons terras raras vêm sendo investigados. Os ligantes, nestes compostos, se coordenam aos íons de TR formando complexos estáveis e a emissão observada é realizada pela excitação direta na banda de absorção do ligante e esta energia é transferida para os níveis *4f* do íon TR, processo conhecido como efeito *antena* [18]. A energia é emitida em diferentes regiões espectrais dependendo da TR utilizada.

O processo de transferência de energia de ligantes orgânicos para os íons TR ainda aceito, foi proposto por Crosby [19-21] (**Figura 1.4**). Sob irradiação ultravioleta o ligante é excitado para níveis vibracionais do primeiro estado singlete excitado (S₁ ← S₀). Rapidamente, a molécula sofre conversão interna para o nível vibracional de mais baixa energia do estado S₁ como, por exemplo, através de interações com moléculas do solvente. O estado singlete excitado pode ser desativado radiativamente para o estado fundamental (S_n → S₀), processo conhecido como fluorescência (tempos de vida < 10⁻⁶ s), ou pode relaxar

não-radiativamente (conversão intramolecular) passando para um estado triplete excitado, T_1 , a partir deste estado, o ligante emite energia radiativamente (transição proibida por spin $T_1 \rightarrow S_0$), processo conhecido como fosforescência (tempos de vida $> 10^{-6}$ s). O estado triplete excitado poderá também transferir sua energia para um estado excitado do íon de TR, o qual poderá emitir radiativamente na forma de bandas estreitas ou decair através de processos não-radiativos, como, por exemplo, acoplamentos vibrônicos com moléculas de solvente ou do próprio ligante.

Kleinerman [22] propôs um mecanismo de transferência direta da transição do estado excitado S_1 para os níveis $4f$ da TR^{3+} , entretanto, este mecanismo mostra-se pouco eficiente uma vez que o tempo de vida do estado excitado singlete S_1 é muito curto. A excitação direta no estado triplete T_1 e posterior transferência para a TR é pouco observada e este fenômeno ainda é pouco estudado.

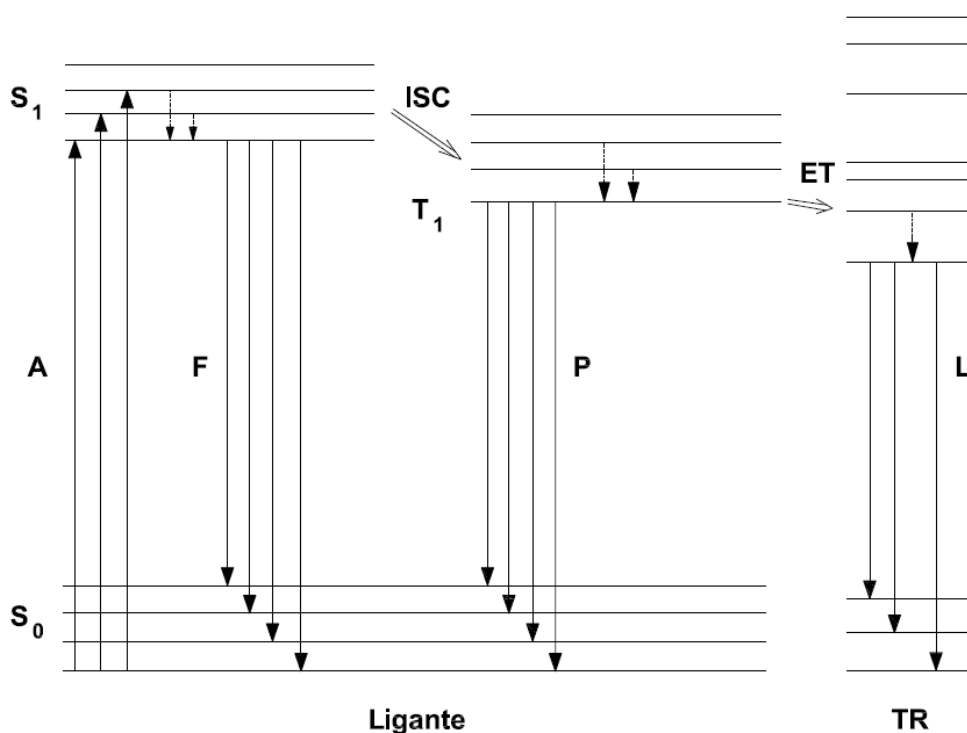


Figura 1.4. Representação esquemática dos processos fotofísicos nos complexos de terras raras (efeito *antena*). Abreviações: A = absorção; F = fluorescência; P = fosforescência; TR = íon de Terra Rara emissor; ISC = Sistema de Conversão Intramolecular; ET = energia transferida; S = singlete; T = triplete [23].

1.4. Tempo de Vida

Estados excitados, quando populados, relaxam ao estado fundamental através de emissão de fótons (decaimentos radiativos) e por relaxação multifotônica, transferência de energia, cruzamento intersistemas, etc. (decaimentos não-radiativos). A intensidade do decaimento por emissão de fótons depende apenas da população inicial do estado excitado, sendo um processo cinético de primeira ordem ou pseudo primeira ordem. A taxa de decaimento da intensidade de emissão é dada pela **equação 1**.

$$\frac{dI}{dt} = -kI \quad (1)$$

onde k é a constante de velocidade e I a intensidade num tempo t .

Reescrevendo a equação 1, temos a **equação 2**,

$$\frac{dI}{I} = -kdt \quad (2)$$

que, integrada em ambos os termos entre os tempos 0 e t , resulta em

$$I = I_0 e^{-kt} \quad (3)$$

onde I_0 é a intensidade no tempo $t = 0$, a qual decai exponencialmente com o tempo; k é o somatório das constantes de velocidade cujo inverso $\frac{1}{k}$ é denominado tempo de vida médio τ e representa o tempo para a população de um estado excitado decair $\frac{1}{e}$ da população inicial.

O tempo de vida médio τ é constituído por componentes radiativos e não radiativos, sendo o seu inverso $1/\tau$ denominado taxa de decaimento, muitas vezes representada por A sendo:

$$\tau^{-1} = \tau_r^{-1} + \tau_{nr}^{-1} \quad \text{ou} \quad A_T = A_r + A_{nr} \quad (4)$$

onde r e nr representam os decaimentos radiativos e não-radiativos, respectivamente.

Osciladores OH de moléculas de água coordenadas a TR^{3+} desativam estes íons por decaimentos não-radiativos. Horrocks e Sudnick [24,25] em 1979, realizaram medidas da velocidade de decaimento da intensidade de luminescência, em H_2O e em D_2O , de uma série de complexos de Eu^{3+} e Tb^{3+} , onde o número de moléculas de água coordenadas a estes íons TR foi analisado por difração de raios-X. Valores do tempo de vida foram obtidos para complexos dissolvidos em H_2O e D_2O , sendo o número de moléculas de água q coordenadas dado pela **Equação 5**.

$$q = A[\tau_{H_2O}^{-1} - \tau_{D_2O}^{-1}] \quad (5)$$

onde a constante A foi determinada ser igual a 1,05 para Eu^{3+} e 4,2 para o Tb^{3+} e um erro estimado de q de $\pm 0,5$ moléculas de água.

Vários trabalhos foram publicados, inclusive por Horrocks, propondo modificações na **Equação 5**, para o Eu^{3+} , levando em conta a desativação provocada por diferentes ligantes e inclusive água na segunda esfera de coordenação [12,18,26]. As expressões são utilizadas para compostos dissolvidos em H_2O e D_2O . A determinação em sólidos, compostos não solúveis em água e em materiais suportados, teve um tratamento descrito por Blasse [27] que considera $\tau_{D_2O}^{-1}$ sendo igual à taxa de decaimento radiativo τ_r^{-1} do Eu^{3+} no sistema. Esta taxa pode ser estimada através da relação entre as intensidades da emissão de dipolo-magnético (${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$) e da intensidade total das emissões a partir de 5D_0 . A intensidade da transição de dipolo magnético é com boa aproximação independente do ambiente. A taxa de decaimento τ_{r0-1}^{-1} calculada por Carnall [28] para esta transição é de $\sim 50 \text{ s}^{-1}$. Assim, por exemplo, para uma relação entre a intensidade de ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ e a somatória das intensidades das transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_{0,1,2,3,4,5,6}$ igual a 0,1, teremos o valor de $\tau_r^{-1} = 500 \text{ s}^{-1} = 0,5 \text{ ms}^{-1}$. Para compostos contendo Tb^{3+} no estado sólido, não foram encontrados na literatura trabalhos que apresentem correções satisfatórias à fórmula original de Horrocks.

1.5. Complexos de Terras Raras

1.5.1. Complexos β -dicetonatos de TR^{3+} [29]

Complexos de terras raras, tendo como ligantes β -dicetonatos, são conhecidos há mais de um século e vêm sendo estudados principalmente por suas propriedades luminescentes. A disponibilidade comercial das β -dicetonas e sínteses relativamente fáceis fazem com que estes complexos sejam extensivamente estudados. As β -dicetonas são caracterizadas pela presença de dois grupos carbonila separados por um átomo de carbono (carbono α) ligado a outros dois radicais (**Figura 1.5**). Na maioria das β -dicetonas, os substituintes no carbono α são átomos de hidrogênio e os substituintes R_1 e R_2 podem ser grupos alquila, alquilas fluoradas, aromáticos ou heteroaromáticos.

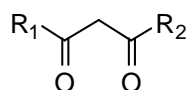


Figura 1.5. Fórmula estrutural de β -dicetonas.

Uma propriedade importante das β -dicetonas é a presença de tautomerismo ceto-enólico (**Figura 1.6**). Na forma enólica, o átomo de H da função álcool encontra-se ligado à carbonila através de ligação de hidrogênio. O equilíbrio é deslocado em função de fatores como a natureza dos substituintes R_1 e R_2 , solvente, temperatura e da presença de outras espécies em solução. O átomo de hidrogênio enólico tem caráter ácido, sendo removido na formação do ânion betadiconato (**Figura 1.7**). A acidez depende dos substituintes, grupos retiradores de elétrons aumentam a acidez, enquanto grupos doadores diminuem.

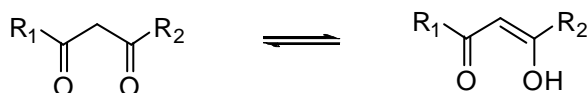


Figura 1.6. Equilíbrio ceto-enólico em β -dicetonas.

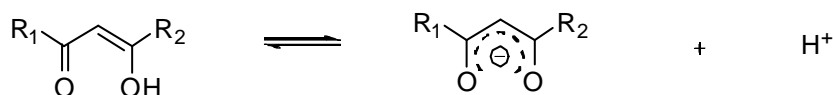


Figura 1.7. Equilíbrio de formação do ânion β -dicetonato.

Na **Figura 1.8** estão ilustradas algumas β -dicetonas com suas respectivas abreviações. Dentre as β -dicetonas com substituintes alifáticos, a acetilacetona (Hacac) e a hexafluoroacetilacetona (Hhfac) são as mais utilizadas; dentre as com substituintes aromáticos, as mais utilizadas na formação dos complexos são a benzoilacetona (Hbzac), dibenzoilmetano (Hdbm) e tenoiltrifluoroacetona (Httfa).

Os β -dicetonatos de Eu^{3+} e Tb^{3+} são os mais estudados devido à intensidade de suas emissões. A eficiência da emissão do íon TR em complexos β -dicetonatos, depende da energia dos níveis emissores $4f$ destes íons e da energia do Triplete T_1 do ligante [19-21]. A energia do estado triplete T_1 de muitos β -dicetonatos com substituintes aromáticos é menor que o nível 5D_4 do íon Tb^{3+} , não sensibilizando a luminescência do mesmo, embora sejam bons transferidores (efeito antena) para o íon Eu^{3+} que apresenta seu nível emissor 5D_0 com menor energia (**Figura 1.3**). Os β -dicetonatos de Sm^{3+} e Dy^{3+} também apresentam intensa luminescência no visível e outras TR como Pr^{3+} , Nd^{3+} , Er^{3+} , Tm^{3+} e Yb^{3+} apresentam fraca luminescência no visível ou emissão no infravermelho próximo.

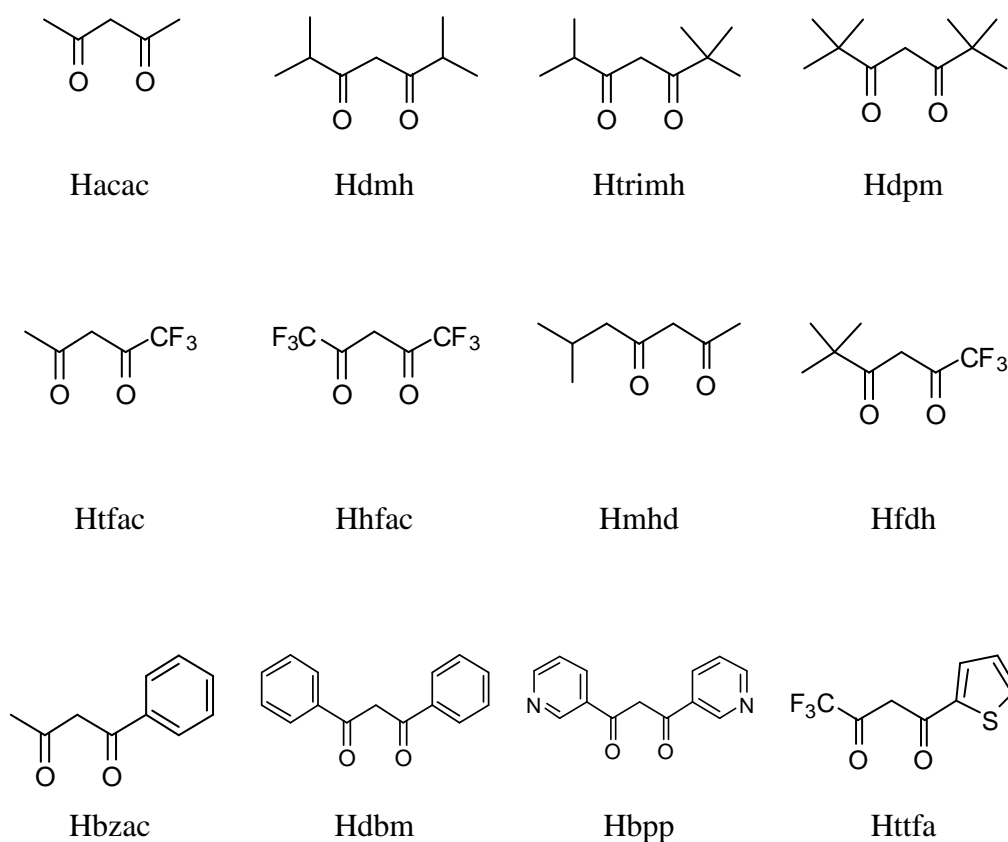


Figura 1.8. Estruturas de algumas β -dicetonas. As moléculas estão na forma ceto [29].

1.5.2. Derivados carbazólicos

O carbazol (czb) é um heterocíclico aromático, consistindo de dois anéis benzênicos unidos a um anel de cinco membros contendo nitrogênio (**Figura 1.9**). Seus derivados complexados a TR^{3+} e ligados covalentemente pelo nitrogênio a diferentes espécies químicas têm sido reportados como bons transferidores de energia para TR^{3+} [30-32].

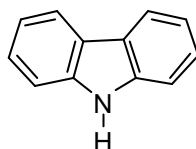


Figura 1.9. Fórmula estrutural do carbazol.

Recentemente, Bo [31] estudou o comportamento luminescente de complexos de $[Tb(p\text{-czb})_3(H_2O)_2]$ e $[Eu(p\text{-czb})_3(H_2O)_2]$. O ligante benzoato de 4-(9H-carbazol-9-il) (p-Hczb) (**Figura 1.10**), mostrou-se eficiente na transferência de energia para o Tb^{3+} , uma vez que o espectro de emissão apresentou uma forte emissão na região do verde. O mesmo estudo foi realizado para o Eu^{3+} , entretanto, apenas uma fraca emissão na região do vermelho foi observada, devido provavelmente à energia do estado tripleto T_1 (entre 23.600 e 24.600 cm^{-1}) do ligante estar próxima do nível de energia 5D_3 do íon Eu^{3+} (23.666 cm^{-1}) podendo ocorrer “back transfer” ou ressonância entre os níveis 5D_3 e T_1 (**Figura 1.11**). A energia do estado T_1 do ligante foi determinada por Bo [31] pelo espectro de emissão do composto $Na(p\text{-czb})$ à temperatura ambiente. Nenhum estudo foi realizado utilizando o Gd^{3+} para estimar o valor da energia do estado tripleto do ligante.

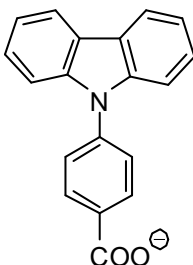


Figura 1.10. Representação do ligante benzoato de 4-(9H-carbazol-9-il).

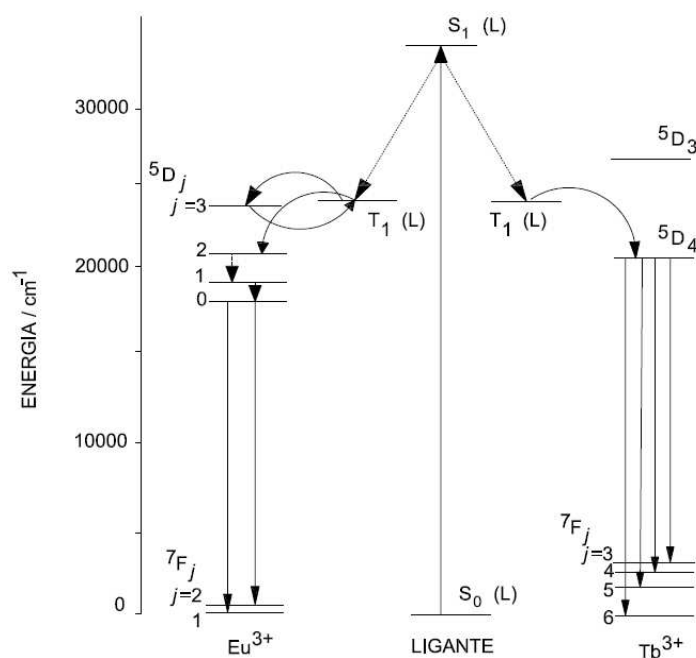


Figura 1.11. Diagrama dos níveis e das transferências de energia de Eu^{3+} , Tb^{3+} e p-Hczb [31].

1.6. Luminescência - Luminóforos contendo terras raras

O termo luminescência foi “criado” pelo físico alemão Eilhardt Wiedemann como sendo “Todos os fenômenos luminosos os quais não são apenas condicionados por aumento de temperatura.” Para emissão de radiação o material luminescente deve ser inicialmente excitado por uma fonte adequada. A energia de excitação pode ter como origem radiações eletromagnéticas, feixe de elétrons, calor, eletricidade, energia mecânica ou mesmo a energia liberada numa reação química ou bioquímica [9].

Os materiais luminescentes são conhecidos como luminóforos ou fósforos. São, em grande parte, sólidos inorgânicos, que consistem de uma matriz hospedeira dopada ou incorporada com íons ativadores. A incorporação de elementos a estas matrizes, geralmente de óxidos e oxossais é realizada por vários processos que influenciam as propriedades eletrônicas e ópticas do material. Suas propriedades dependem de sua estrutura, de sua composição e de suas características morfológicas. Dentre os materiais luminescentes, os compostos de TR são intensamente estudados e os mais empregados industrialmente. Estes luminóforos são amplamente usados para produzir luz visível monocromática ou branca nas chamadas lâmpadas “fluorescentes”, e também em vários dispositivos de visualização como em computadores, telefones celulares, radares, detectores de radiação, etc. [33].

1.7. Diagrama de Cromaticidade CIE

A cor não é uma propriedade intrínseca de um objeto. Ela é a percepção da energia emitida ou refletida pelo objeto, uma vez processada pelo sistema visual humano e o cérebro, o qual faz com que atribuamos cores a esta energia.

A determinação da intensidade de radiação na região do visível é a medida da cor. Qual cor? Se a percepção da mesma é diferente para diferentes indivíduos? A dificuldade é de estabelecer uma relação entre o espectro medido e a sensação do observador. O olho humano possui apenas 3 foto-receptores (cones) sensíveis ao azul, verde e vermelho. A visão colorida é o produto desta recepção tricromática.

Em 1931, a CIE (*Comission Internationale de l'Eclairage*) definiu 3 cores monocromáticas (R,G,B): vermelho, verde e azul, com comprimentos de onda respectivamente em 700, 546 e 435 nm. Estudos experimentais com indivíduos foram realizados no sentido de avaliar a equivalência visual entre o estímulo e a misturas destas cores primárias variando-se a intensidade das mesmas definindo-se funções coloriméticas r, g e b . O sistema RGB, que apresentava valores negativos foi substituído por um X, Y e Z que apresenta apenas valores positivos para os quais foram definidas coordenadas cartesianas x, y e z ($x + y + z = 1$). As cores que podem ser geradas por esta representação são apresentadas no diagrama de Cromaticidade (**Figura 1.12**) que é utilizado para avaliar as cores da emissão de um material luminescente. As cores são apresentadas em coordenadas cartesianas x e y [34]. As coordenadas x, y e z dos luminóforos padrões (CIE 1931 [35]) apresentam os seguintes valores: azul ($x = 0,15, y = 0,06$), verde ($x = 0,30, y = 0,60$) e vermelho ($x = 0,64, y = 0,33$).

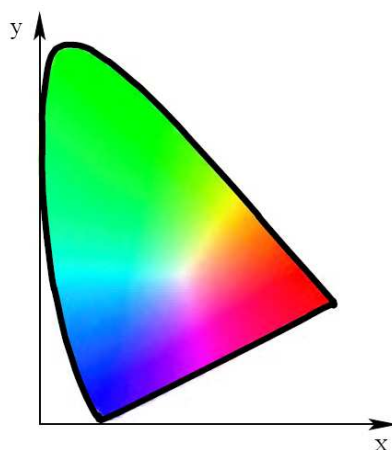


Figura 1.12. Diagrama de cromaticidade gerado pelo programa Spectra Lux [36]

1.8. Processo sol-gel e materiais híbridos

O processo sol-gel é uma rota química muito utilizada para a preparação de géis, vidros, pós cerâmicos e filmes (**Figura 1.13**) [37-39]. Materiais com grande homogeneidade em escala nanométrica e opticamente transparentes podem ser obtidos utilizando este método a baixas temperaturas (<150 °C).

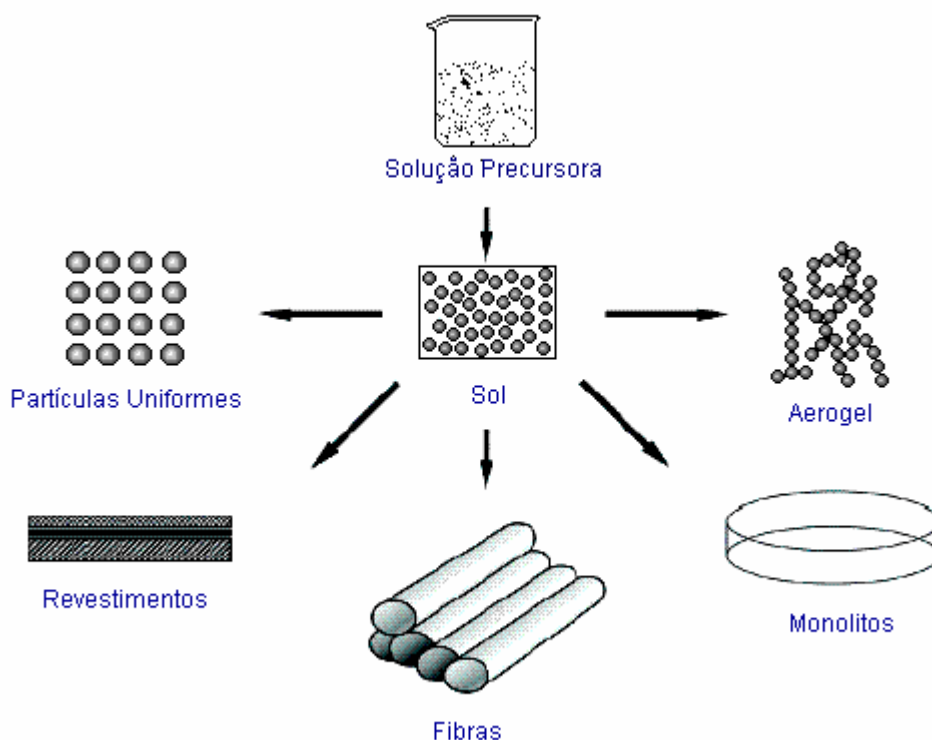
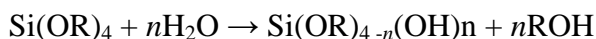


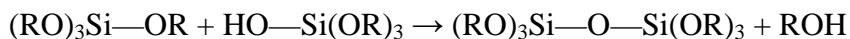
Figura 1.13. Representação esquemática do processo sol-gel [40].

A preparação dos materiais via processo sol-gel envolve a hidrólise e condensação de precursores alcóxidos ou não-alcóxidos. Os alcóxidos comumente utilizados são os de silício, alumínio, zircônio e titânio. Tetraetilortossilicatos ou tetraalcoxisilanos, $\text{Si}(\text{OR})_4$, como por exemplo, o tetraetilortossilicato (TEOS), $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ e o tetrametilortossilicato (TMOS), $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ são os mais utilizados para a preparação de silicatos vítreos [23]. As equações simplificadas das reações de hidrólise e policondensação de um tetraalcoxisilano estão apresentadas a seguir.

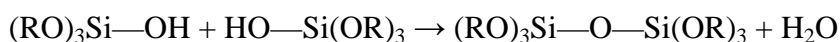
Hidrólise:



Condensação:



ou



A solubilidade limitada de alguns alcóxidos em álcoois, a difícil manipulação devido à toxicidade e a sensibilidade ao calor, umidade e luz têm dificultado a sua utilização como precursores [41]. Estudos envolvendo a síntese de materiais puramente inorgânicos utilizando precursores não-alcóxidos foram relatados por Silva et al. [42,43]. Os precursores não-alcóxidos mais comumente empregados são sais inorgânicos – nitratos ou cloretos – ou orgânicos, tais como, acetilacetonatos ou acetatos. O uso destes precursores é adequado quando a solubilidade dos alcóxidos em álcoois é baixa e também para produção em grandes quantidades quando o custo dos reagentes é determinante.

O processo sol-gel vem sendo muito explorado para sintetizar materiais híbridos orgânico-inorgânicos. Muitos destes materiais híbridos são preparados pela introdução de radicais reativos em alcóxidos. Estes radicais, geralmente aminas, ou isotiocianatos, reagem com moléculas orgânicas funcionalizadas de diferentes tamanhos [44,45]. Os materiais produzidos otimizam a combinação das propriedades das moléculas orgânicas com as propriedades dos materiais inorgânicos [46,47]. O termo material híbrido é utilizado para diferentes sistemas estendendo-se a uma ampla variedade de materiais, tais como, polímeros coordenantes ordenados com cristalinidade elevada, compostos amorfos, materiais com e sem interação entre as unidades orgânicas e inorgânicas. A definição mais ampla de material híbrido é: material que possui duas partes misturadas em escala molecular. Comumente, um dos compostos possui natureza inorgânica e a outra orgânica. Estes materiais híbridos podem ser classificados em duas classes: *Classe I*: materiais híbridos com fracas interações entre as espécies inorgânicas e orgânicas; essas interações podem ser de diferentes tipos, como por exemplo, ligações de hidrogênio, força de van der Waals ou interações eletrostáticas fracas. *Classe II*: materiais híbridos como forte interação química, covalente ou eletrostática, entre as espécies. Diferentes tipos de interações envolvidas na formação de compostos híbridos estão apresentados na **Figura 1.14** [48].

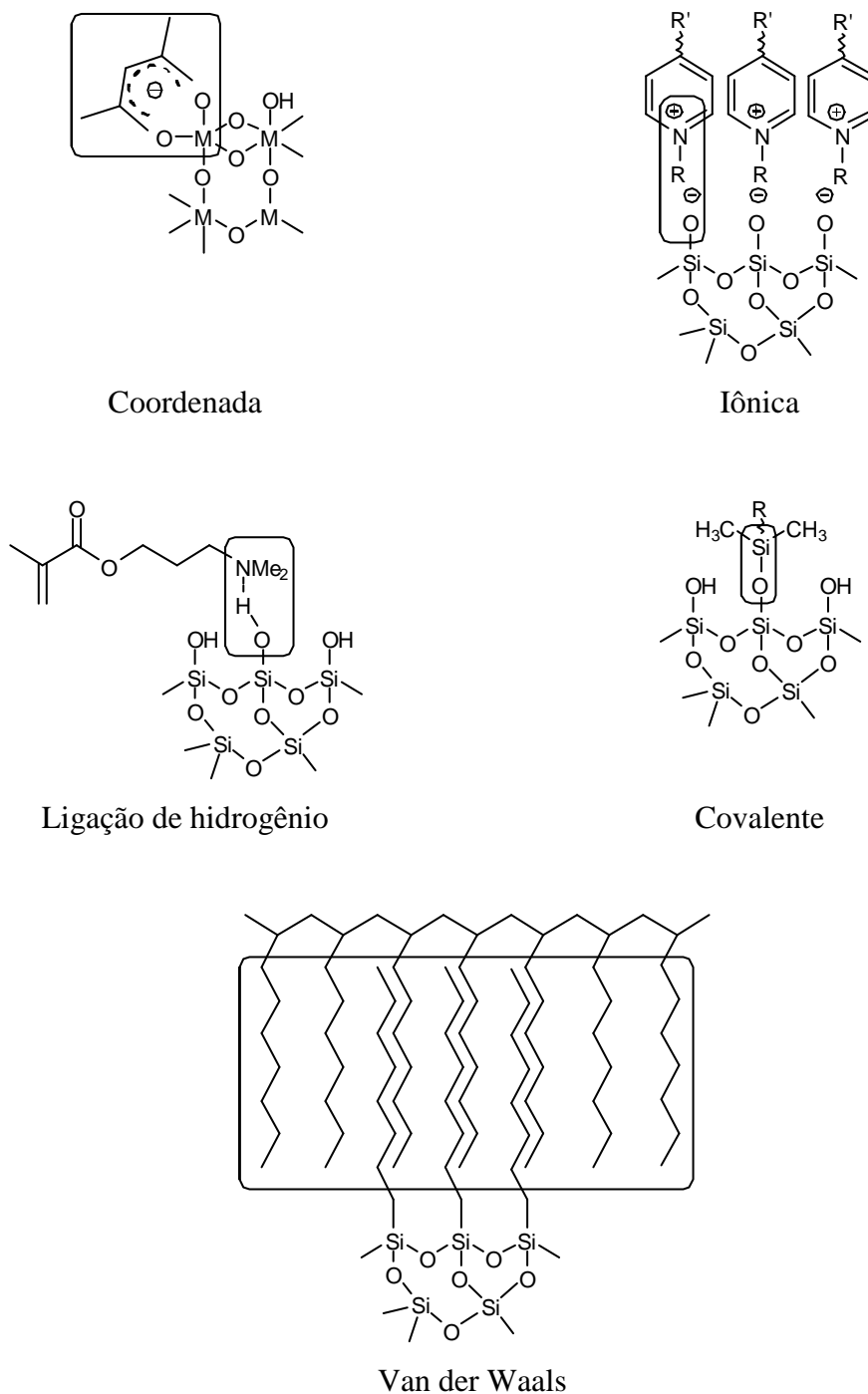


Figura 1.14. Tipos de interações em compostos híbridos orgânico-inorgânicos [48].

Complexos de TR, principalmente de Eu^{3+} , coordenado com ligantes orgânicos incorporados em materiais híbridos têm sido sintetizados através de reações de hidrólise e polimerização de precursores alcóxidos (TEOS). A literatura apresenta vários estudos de complexos de Eu^{3+} e Tb^{3+} com β -dicetonas, ácidos carboxílicos aromáticos e bipyridinas introduzidos em matrizes de sílica utilizando o processo sol-gel, [49-54]. Geralmente, os

tempos de vida obtidos para os complexos incorporados em sílica são maiores do que para os complexos puros.

1.9. Síntese de ZnO pelo processo sol-gel não-alcóxido

Spanhel e Anderson foram os pioneiros na preparação de filmes finos transparentes de ZnO, obtidos de partículas coloidais estáveis formadas em meio etanólico a partir de um reagente não-alcóxido; a síntese de partículas coloidais de óxido de zinco (ZnO) envolve a preparação de um precursor organometálico, partindo de acetato de zinco dihidratado com concentração de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e hidrólise do precursor com a adição de hidróxido de lítio em pó [55]. Desde então, outros estudos envolvendo a síntese e a caracterização de filmes de ZnO não-dopados e dopados utilizando precursores não-alcóxidos vêm sendo relatados [42,43,56-65]. Devido às suas propriedades elétricas, filmes de ZnO dopados com alumínio vêm ganhando bastante atenção, sendo a síntese destes materiais realizadas com o uso de acetato de zinco e nitrato de alumínio como reagentes de partida [58,61,63,65]. Propriedades espectroscópicas de filmes de ZnO:Eu³⁺ obtidos a partir de acetato de zinco e nitrato de európio, depositados por *spin-coating*, foram relatadas por Che [66] e Yang [67]. A emissão dos íons TR na matriz de ZnO não é tão eficiente comparando com outras matrizes utilizadas comercialmente. A diferença do raio iônico do Zn²⁺ e do TR³⁺ ($R_{\text{Zn}^{2+}} = 0,06 \text{ nm}$, $R_{\text{RE}^{3+}} = 0,09\text{--}0,12 \text{ nm}$), dificulta a dopagem da TR³⁺ na matriz de ZnO [68,69].

O processo de síntese do ZnO por precursor de acetato de zinco di-hidratado envolve o refluxo de solução etanólica dos reagentes por várias horas [55]. A estrutura molecular do sol obtido após o refluxo foi proposta por Tokumoto [70]. Esses estudos mostram que o sol possui estruturas polinucleares do tipo $[\text{Zn}_4\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6]$, onde o átomo central é o oxigênio que é coordenado tetraedricamente a quatro átomos de zinco; cada átomo de zinco é coordenado tetraedricamente a quatro oxigênios: três de grupos acetatos com estruturas bidentadas e o quarto ao átomo de oxigênio central.

Capítulo 2

Parte Experimental

2. Parte Experimental

2.1. Reagentes

- Acetona – Synth
- Acetato de zinco dihidratado – Merck
- Acetato de sódio P.A. – Acros
- Ácido acético glacial – Mallinckodt
- Ácido etilenodiaminotetraacético – Reagen
- Ácido clorídrico – Synth
- Alaranjado de xilenol – Merck
- Álcool etílico anidro – Synth
- Carbazol 96% – Fluka
- Dibenzoilmetano 98 % – Aldrich
- Dioxano – Merck
- 4-fluorbenzaldeído 98 % – Fluka
- Hidróxido de sódio P.A. – Synth
- Óxido de európio 99,99 % – Rhône-Poulenc / Rhodia
- Óxido de gadolínio 99,99 % – Strem Chemicals
- Óxido de térbio 99,99 % – Rhône-Poulen
- Peróxido de hidrogênio 30 % – Merck
- Tenoiltrifluoroacetona 99 % – Aldrich
- Terc-butóxido de potássio 94 % – Fluka

2.2. Preparação e padronização das soluções dos cloretos de terras raras

As soluções dos cloretos de Eu^{3+} , Gd^{3+} e Tb^{3+} foram preparadas a partir dos seus respectivos óxidos, Eu_2O_3 , Gd_2O_3 e Tb_4O_7 . Os óxidos foram dissolvidos em HCl concentrado sob aquecimento. As soluções formadas foram evaporadas até a quase total evaporação do ácido e, em seguida, água desionizada foi adicionada. Este procedimento foi repetido quatro vezes para garantir a eliminação do HCl adicionado em excesso. Para a preparação da solução de cloreto de térbio foi necessária a adição de H_2O_2 (30%) juntamente com o HCl para a redução do Tb^{4+} a Tb^{3+} . As soluções foram transferidas para balões volumétricos de 50,0 mL e, em seguida, completou-se o volume com água desionizada. O pH das soluções obtidas foi de aproximadamente 5. A concentração final das soluções estoque de cloreto de TR^{3+} foi de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Soluções etanólicas foram preparadas por sucessivas adições de etanol às soluções aquosas.

A padronização das soluções dos cloretos de terras raras foi realizada através de titulação com solução de etilenodiaminotetraacetato de amônio. O ácido etilenodiaminotetraacético (edta) utilizado foi previamente purificado para a eliminação de metais residuais. Inicialmente, preparou-se uma solução do sal di-sódico de edta (20 g L^{-1}). O edta foi obtido através da precipitação com HCl (6 mol L^{-1}) até o pH permanecer em torno de 1,1. Após 1 hora de agitação, o precipitado obtido foi filtrado e colocado em estufa a $90 \text{ }^\circ\text{C}$ até a obtenção de uma massa constante. Pesou-se o edta (padrão primário) e adicionou-se uma solução de NH_4OH ($1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$) até $\text{pH} = 6,5$.

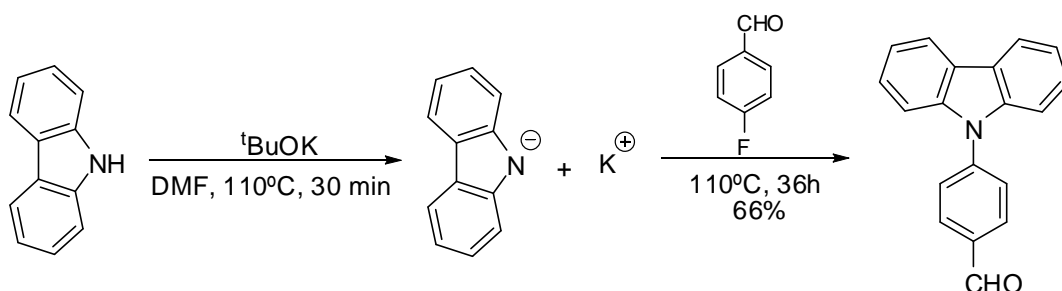
As padronizações das soluções de cloretos de terras raras foram realizadas através de titulações complexométricas com solução de edta. Três alíquotas de soluções a serem tituladas foram preparadas com adição de 0,100 mL da solução de cloreto de terra rara, 2 mL de solução tampão acetato/ácido acético de pH 5,8, 10 mL de água desionizada e xilenol orange como indicador. A solução tampão foi preparada em um balão volumétrico de 250 mL pela adição de 23 mL de acetato de sódio $2,0 \text{ mol L}^{-1}$, 2 mL de ácido acético $2,0 \text{ mol L}^{-1}$ e água desionizada.

2.3. Síntese do ácido 4-(9H-carbazol-9-il) benzóico (p-Hczb)

A preparação do composto ácido 4-(9H-carbazol-9-il) benzóico (p-Hczb) foi realizada em duas etapas reacionais descritas em 2.3.1 e 2.3.2., através do método reportado por Wu [71].

2.3.1. Síntese do 4-(9H-carbazol-9-il) benzaldeído

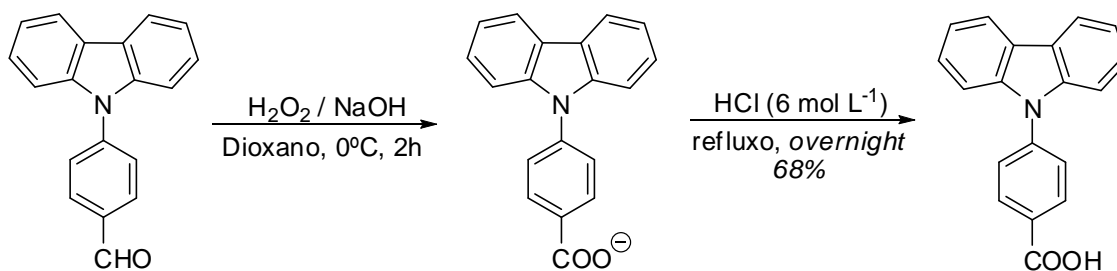
Carbazol (8,71 g, 50 mmol) e terc-butóxido de potássio (6,61 g, 52 mmol) foram adicionados a 200 mL de dmf (previamente destilado na presença de CaH_2) e colocados em um balão de duas bocas com um condensador (vigreux). A mistura foi aquecida a 110 °C por 30 minutos e 4-fluorobenzaldeído (5,27 mL, 50 mmol) foi adicionado gota a gota; esta permaneceu sob agitação por 36 horas em atmosfera de argônio. A seguir, a mistura foi esfriada até a temperatura ambiente, vertida sobre gelo e filtrada. O composto obtido foi recristalizado com acetona/água (10:1) e um sólido amarelo foi obtido (massa obtida: 8,96 g; rendimento: 66 %).



Esquema 1. Síntese do 4-(9H-carbazol-9-il) benzaldeído.

2.3.2. Síntese do ácido 4-(9H-carbazol-9-il) benzóico

4-(9H-carbazol-9-il) benzaldeído (8,13 g, 30 mmol), H_2O_2 (34 mL / 30 %, 1 mmol) e NaOH (1,2 g, 30 mmol) foram adicionados a 15 mL de dioxano (esquema 2). A mistura ficou sob agitação a 0 °C por 2 horas e, a seguir, deixada sob refluxo *overnight*, sendo filtrada no dia seguinte. O filtrado foi ajustado a pH 2 com HCl (6 mol L^{-1}), ocorrendo a precipitação de um sólido branco-amarelado, que foi separado por filtração. O sólido obtido foi recristalizado em acetona/água (5:1). (massa obtida: 5,89 g; rendimento: 68 %).



Esquema 2. Síntese do ácido 4-(9H-carbazol-9-il) benzóico.

2.4. Preparação dos compostos $[\text{TR}(\text{p-czb})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ e $[\text{Eu}(\text{ttfa})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$

2.4.1. $[\text{TR}(\text{p-czb})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$

Os compostos de $[\text{Tb}(\text{p-czb})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$, $[\text{Eu}(\text{p-czb})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ e $[\text{Gd}(\text{p-czb})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ foram sintetizados a partir de soluções aquosas $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de $\text{Na}(\text{p-czb})$ e cloreto de TR^{3+} em uma razão molar de 3:1, respectivamente. A solução de cloreto de TR^{3+} foi adicionada gota a gota à solução de $\text{Na}(\text{p-czb})$ com agitação e o pH mantido em ~ 8 durante toda a reação. O precipitado obtido foi filtrado, lavado com água e seco à 50°C por 12 horas. Os rendimentos foram de $\sim 70\%$. Os complexos foram tratados a temperaturas de 100, 150, 200, 250, 300 e 350°C por 75 minutos.

2.4.2. $[\text{Eu}(\text{ttfa})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$

O ligante Httfa (400 mg, 1,8 mmol) foi dissolvido em uma mistura de 4,0 mL de álcool etílico 95% e 1,8 mL de hidróxido de amônio ($1,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$). Após a dissolução do ttfa, 6 mL de uma solução aquosa de EuCl_3 ($0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) foi adicionada gota a gota (razão molar $\text{Eu}^{3+}/\text{ttfa}$: 1:3). O sólido amarelo obtido foi filtrado e lavado com água desionizada. O composto foi recristalizado em acetona, filtrado e seco sob vácuo por 5 horas. O eventual excesso de ttfa foi removido por tratamento com éter de petróleo [72] (massa obtida: 180 mg; rendimento: 40%).

2.5. Preparação dos sóis via metodologia sol-gel

Para a síntese do sol, via processo sol-gel com a utilização de acetato de zinco dihidratado ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) como precursor não-alcóxido, foi utilizada uma adaptação da metodologia descrita por Tang et al. [58] e Silva et al. [42,43,65]. Os ligantes orgânicos utilizados foram: β -dicetonas tenoiltrifluoroacetona (httfa) e dibenzoilmetano (Hdbm), e ácido 4-(9H-carbazol-9-il)benzóico (p-Hczb) (**Figura 2.1**).

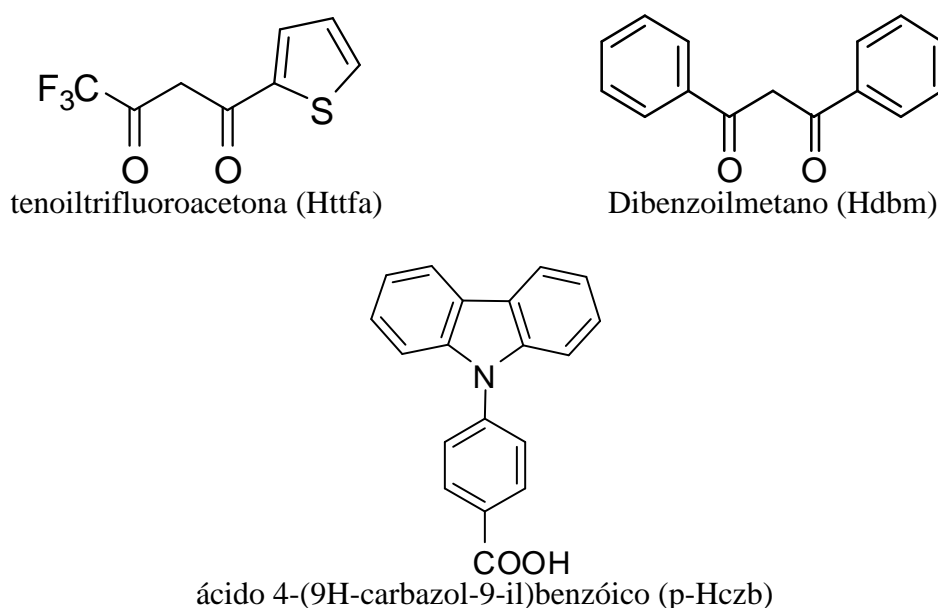


Figura 2.1 Representação das β -dicetonas httfa e hdbm e do p-Hczb.

Uma solução etanólica de TR^{3+} ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) foi adicionada a 25 mL de uma suspensão etanólica de $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($0,44 \text{ mol L}^{-1}$). Para a síntese do sol foi utilizada a razão molar de $\text{TR}^{3+}/(\text{TR}^{3+} + \text{Zn}^{2+})$ de 1/100. A suspensão formada foi colocada em um balão e este adaptado a um condensador. O sistema foi mantido sob refluxo com agitação (agitador magnético) e adições sucessivas de 50 μL (até 400 μL) de ácido láctico foram realizadas até a dissolução total do $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Posteriormente, os ligantes Httfa, Hdbm e p-Hczb foram adicionados aos sóis, na razão de 1:3 de TR^{3+} /ligante, e mantidos sob agitação por 30 minutos. **Figura 2.2**.

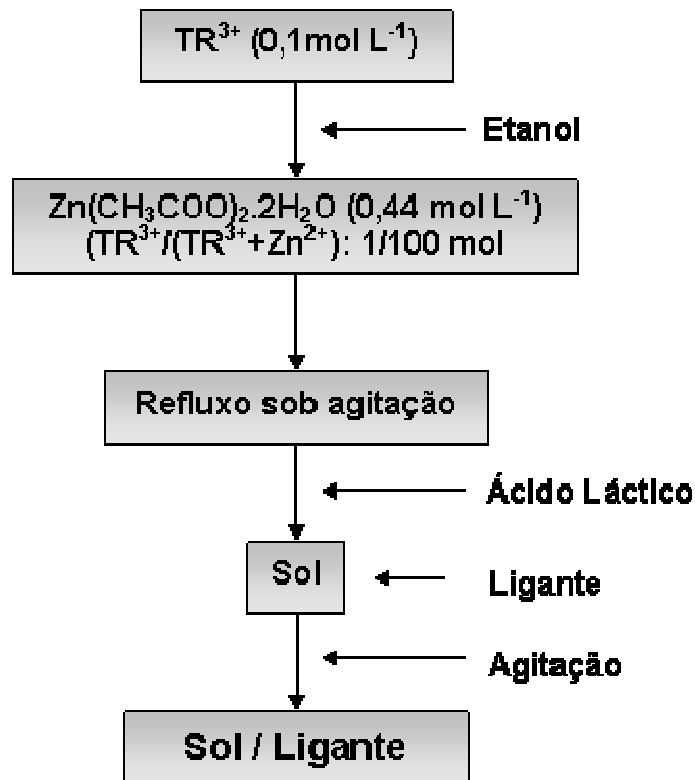


Figura 2.2. Fluxograma de preparação do sol contendo Zn^{2+} , TR^{3+} , ligante e ácido láctico.

2.6. Obtenção dos filmes por *dip-coating* e *spin-coating*

Os filmes finos foram obtidos pelas técnicas de *dip-coating* e *spin-coating* através da deposição sobre substratos de vidro (Corning – 2947). Os substratos foram previamente lavados com detergente e ultrassonificados por 30 minutos com água desionizada e por mais 30 minutos com álcool etílico e secos ao ar. Os sóis contendo $Eu^{3+}/ttfa$ e Tb^{3+}/dbm foram transferidos, à temperatura ambiente, para os substratos por *dip-coating* a uma velocidade constante de $4,0 \text{ cm min}^{-1}$ e mantidos submersos por 30 segundos. Cada filme depositado, contendo uma camada, foi tratado a temperaturas de 50, 100, 150, 200, 250 e $300 \text{ }^\circ\text{C}$, por um período de 15 minutos. Para estudar a estabilidade térmica dos filmes, foram realizadas medidas de fotoluminescência em intervalos de 15 em 15 minutos até 2 horas de tratamento térmico à temperatura de $150 \text{ }^\circ\text{C}$. Os filmes contendo $Eu^{3+}/p\text{-czb}$, $Tb^{3+}/p\text{-czb}$ e $Gd^{3+}/p\text{-czb}$ foram depositados por *spin-coating*. Os filmes foram obtidos a uma velocidade de 3000 rpm durante 30 segundos. Filmes de cinco camadas foram obtidos e após cada deposição foram tratados a temperaturas de 50, 100, 150, 200, 250 e $300 \text{ }^\circ\text{C}$ por 15 minutos. A técnica de

spin-coating foi utilizada com o intuito de obter filmes mais espessos, devido a não obtenção de filmes mais espessos por *dip-coating*.

Filmes contendo $\text{Eu}^{3+}/\text{ttfa}$, $\text{Tb}^{3+}/\text{dbm}$, $\text{Gd}^{3+}/\text{p-czb}$, $\text{Tb}^{3+}/\text{p-czb}$ e $\text{Eu}^{3+}/\text{p-czb}$ foram designados por $\text{FZn}^{2+}:\text{Eu}^{3+}/\text{ttfa}$, $\text{FZn}^{2+}:\text{Tb}^{3+}/\text{dbm}$, $\text{FZn}^{2+}:\text{Gd}^{3+}/\text{p-czb}$, $\text{FZn}^{2+}:\text{Tb}^{3+}/\text{p-czb}$ e $\text{FZn}^{2+}:\text{Eu}^{3+}/\text{p-czb}$, respectivamente. Filmes com ligante e sem TR^{3+} foram designados por $\text{FZn}^{2+}/\text{p-czb}$. Filmes sem a adição de ligante e sem TR^{3+} foram designados por FZn^{2+} .

2.7. Medidas instrumentais

2.7.1. Caracterização das amostras na forma de pó

2.7.1.1. Análise Elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio (CHN)

Análises Elementares de carbono, hidrogênio e nitrogênio foram realizadas em um equipamento CE Instruments, temperatura do tubo de combustão 1000 °C com fluxo de hélio de 140 mL min⁻¹. Para a análise foi utilizada uma Coluna Porapak PQS (temperatura de 60°C). A análise foi realizada no Laboratório de micro-análise do Departamento de Química da FFCLRP-USP.

2.7.1.2. Análise Termogravimétrica (DTA - TGA)

As análises Térmica Diferencial e Termogravimétrica (DTA – TGA) foram conduzidas em uma termobalança SDT 2960 Simultaneous DTA-TGA da TA Instruments, onde aproximadamente 10 mg de amostra foram aquecidas em um cadinho de alumina ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$). Os ensaios foram realizados com uma taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹, da temperatura ambiente até 800°C, sob atmosfera de ar sintético (fluxo 100 mL min⁻¹). As análises foram realizadas no Laboratório de Análise Térmica do Departamento de Química da FFCLRP-USP.

2.7.1.3. Espectroscopia de fotoluminescência (PL)

Os espectros de excitação e emissão das amostras preparadas foram obtidos utilizando-se um Espectrofluorímetro HORIBA Jobin-Yvon SPEX TRIAX 550 Fluorolog3 com fonte de radiação de lâmpadas de xenônio de emissão contínua de 450 W e pulsada de 150W e uma Fotomultiplicadora Hamamatsu R928. Para obtenção de espectros com lâmpada pulsada, resolvidos no tempo, a aquisição dos dados foi efetuada após 1 milissegundos (*delay after flash*). A voltagem na fotomultiplicadora (V_{FM}) é de 900V. Os espectros de excitação foram corrigidos com relação à lâmpada (referência interna do aparelho – s/r) e os espectros de emissão foram corrigidos quanto ao sistema detecção óptica e eletrônica. Para as amostras na forma de pós, os espectros de emissão foram obtidos à temperatura ambiente e à temperatura do nitrogênio líquido. Medidas de tempo de vida foram efetuadas utilizando o acessório 1934D acoplado ao espectrofluorímetro equipado com lâmpada de xenônio pulsada. Os tempos de vida foram calculados com o auxílio do “software” gráfico ORIGIN. Fendas correspondentes à largura de banda espectrais de excitação e emissão foram designadas por fx e fm, respectivamente.

2.7.1.4. Coordenadas de Cromaticidade

As coordenadas de Cromaticidade segundo a CIE – *Comission Internationale de l'Eclairage* – [34] foram determinadas através do Spectra Lux Software [36].

2.7.1.5. Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

Os espectros de RMN de ^1H e ^{13}C foram registrados num espectrômetro do tipo Bruker Avance 500 operando a 500.13 MHz e 125.77 MHz, respectivamente, utilizando como solvente CD_3OD , CDCl_3 e/ou DMSO_{d6} sendo o TMS a referência interna. Os deslocamentos químicos estão apresentados em partes por milhão, δ (ppm) e as constantes de acoplamento (J) em Hertz (Hz). As análises foram realizadas no Laboratório de RMN do Departamento de Química da FFCLRP-USP.

2.7.2. Caracterização das amostras na forma de filmes

2.7.2.1. Difratometria de Raios X (DRX)

As análises de Difratometria de Raios-X convencional foram realizadas em um difratômetro de Raios-X marca Siemens/Brucker – modelo D.5005, com radiação K_{α} de Cu ($\lambda=1.54\text{\AA}$), com coleta de dados a cada $0,02^{\circ}$ durante 3s no intervalo de 2 a 90° . As análises foram realizadas no Departamento de Química da FFCLRP-USP.

2.7.2.2. Espectroscopia na região do UV-Visível (UV-Vis)

Os espectros de absorção na região do ultravioleta-visível (190 a 1100 nm) dos filmes foram obtidos em um espectrofotômetro com arranjo de diodos (diode array) HP 8353 (Hewlett Packard). As análises foram realizadas nos filmes depositados sobre substratos de vidro (Corning - 2947). Substratos limpos foram utilizados como branco nas medidas.

2.7.2.3. Espectroscopia de Fotoluminescência (PL)

Os espectros de excitação e emissão dos filmes finos preparados e a obtenção dos espectros com lâmpada pulsada, foram obtidos utilizando o mesmo espectrofluorímetro utilizado na obtenção dos espectros das amostras sólidas (2.7.1.3).

2.7.2.4. Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM)

Análises da superfície dos filmes foram evidenciadas por meio de um Microscópio Eletrônico de Varredura com canhão de emissão por efeito de campo FEI Quanta 200 FEG (Centro de Microscopia, UFMG). As amostras foram colocadas em um porta-amostra de latão e aderidas através de uma fita de carbono. A espessura do filme foi estimada utilizando-se um Microscópio Eletrônico de Varredura Zeiss EVO 50 (Departamento de Química, FFCLRP-USP). Realizou-se uma fratura transversal da amostra (substrato + filme) e a mesma foi

posicionada de modo que o feixe de elétrons incidisse perpendicularmente sobre a superfície exposta. Para esta análise, a amostra foi recoberta com ouro em um pulverizador Bal-Tec modelo SCD-050 Sputter Coater.

2.7.2.5. Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM)

As análises de TEM foram realizadas em um microscópio FEI Tecnai G2-20. O filme foi raspado e o material foi aderido a uma grade de cobre coberta com carbono. As análises foram realizadas no Centro de Microscopia da UFMG.

2.7.2.6. Coordenadas de Cromaticidade

As coordenadas de Cromaticidade segundo a CIE – *Comission Internationale de l'Eclairage* – [34] foram determinadas através do Spectra Lux Software [36].

Capítulo 3

Ligante p-Hczb e complexos de $[\text{TR}(\text{p-czb})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$

(TR = Gd^{3+} , Eu^{3+} , Tb^{3+})

3. Ligante p-Hczb e complexos de [TR(p-czb)₃(H₂O)₂] (TR = Gd³⁺, Eu³⁺, Tb³⁺)

3.1. Ligante p-Hczb

A síntese do ligante ácido 4-(9H-carbazol-9-il) benzóico, como descrito no **Capítulo 2**, foi realizada inicialmente pela reação entre carbazol e o p-fluorobenzaldeído resultando no 4-(9H-carbazol-9-il)benzaldeído, caracterizado por RMN de ¹H e de ¹³C.

RMN de ¹H do 4-(9H-carbazol-9-il)benzaldeído

O primeiro sinal que justifica a estrutura do 4-(9H-carbazol-9-il)benzaldeído no espectro de RMN de ¹H (**Figura 3.1**) ocorre numa região típica de hidrogênios da função aldeído (10,10 ppm, singlete correspondente ao H-1). Em seguida, são verificados um conjunto de sinais com multiplicidades iguais a dubletos e tripletos, todas elas de acordo com o que é esperado para a estrutura deste intermediário. Ainda de acordo com os valores das integrais, observa-se que a estrutura é simétrica sendo que cada dubleto e tripleto corresponde a 2 hidrogênios. Estes resultados não deixam dúvidas quanto à estrutura do 4-(9H-carbazol-9-il)benzaldeído e abaixo são apresentados os dados experimentais atribuindo-se cada hidrogênio com auxílio de simulação. As numerações utilizadas são arbitrárias e foram inseridas para auxiliar a visualização de cada hidrogênio/carbono no espectro.

RMN de ¹H (500,13 MHz, CDCl₃, δ (ppm)): 7,32 (t, 2H, J = 7,8 Hz, H-8); 7,43 (t, 2H, J = 7,8 Hz, H-9); 7,49 (d, 2H, J = 7,8 Hz, H-7); 7,78 (d, 2H, J = 8,2 Hz, H-4); 8,12 (d, 2H, J = 8,2 Hz, H-3); 8,14 (d, 2H, J = 7,8 Hz, H-10); 10,10 (s, 1H, H-1).

RMN de ¹³C do 4-(9H-carbazol-9-il)benzaldeído

Os espectros de carbono desacoplados do 4-(9H-carbazol-9-il)benzaldeído (**Figuras 3.1 e 3.2**) também auxiliaram na confirmação desta estrutura. Foram realizadas análises de carbono ¹³C{¹H}, ou seja, carbonos totalmente desacoplados de ¹H e DEPT-135, em que os sinais de carbonos quaternários são suprimidos. A análise detalhada destes espectros também corrobora com a estrutura atribuída e a seguir são apresentados os dados experimentais atribuindo-se cada carbono com auxílio de simulação.

RMN de ¹³C (CDCl₃, 75,46 MHz, δ (ppm)): 109,7 (C-7); 120,5 (C-9); 120,8 (C-10); 124,0 (C-11); 126,3 (C-3); 126,8 (C-8); 131,4 (C-4); 134,5 (C-2); 140,0 (C-6); 143,5 (C-5); 191,2 (C-1).

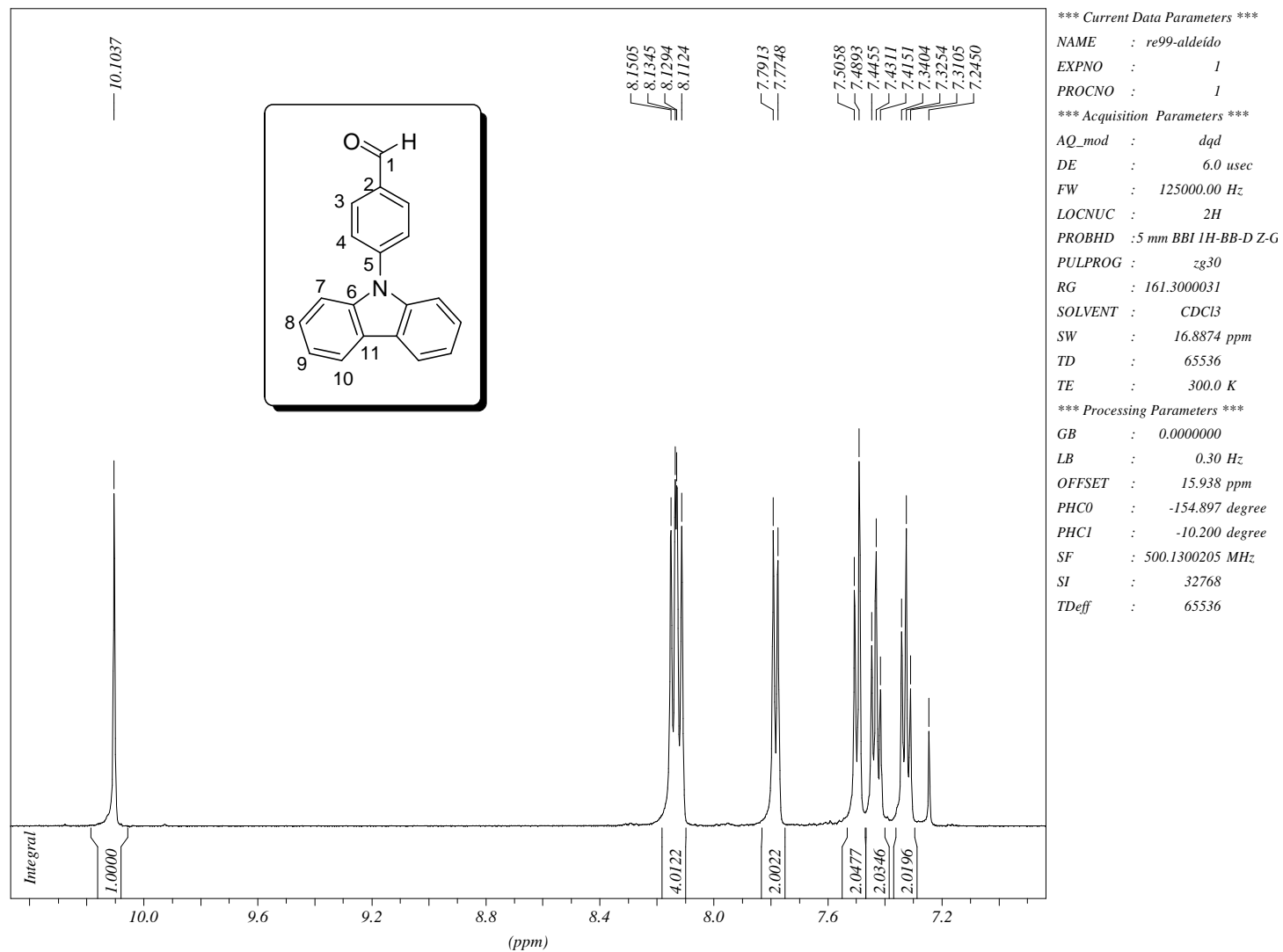


Figura 3.1. Espectro de RMN de 1H do 4-(9H-carbazol-9-il)benzaldeído.

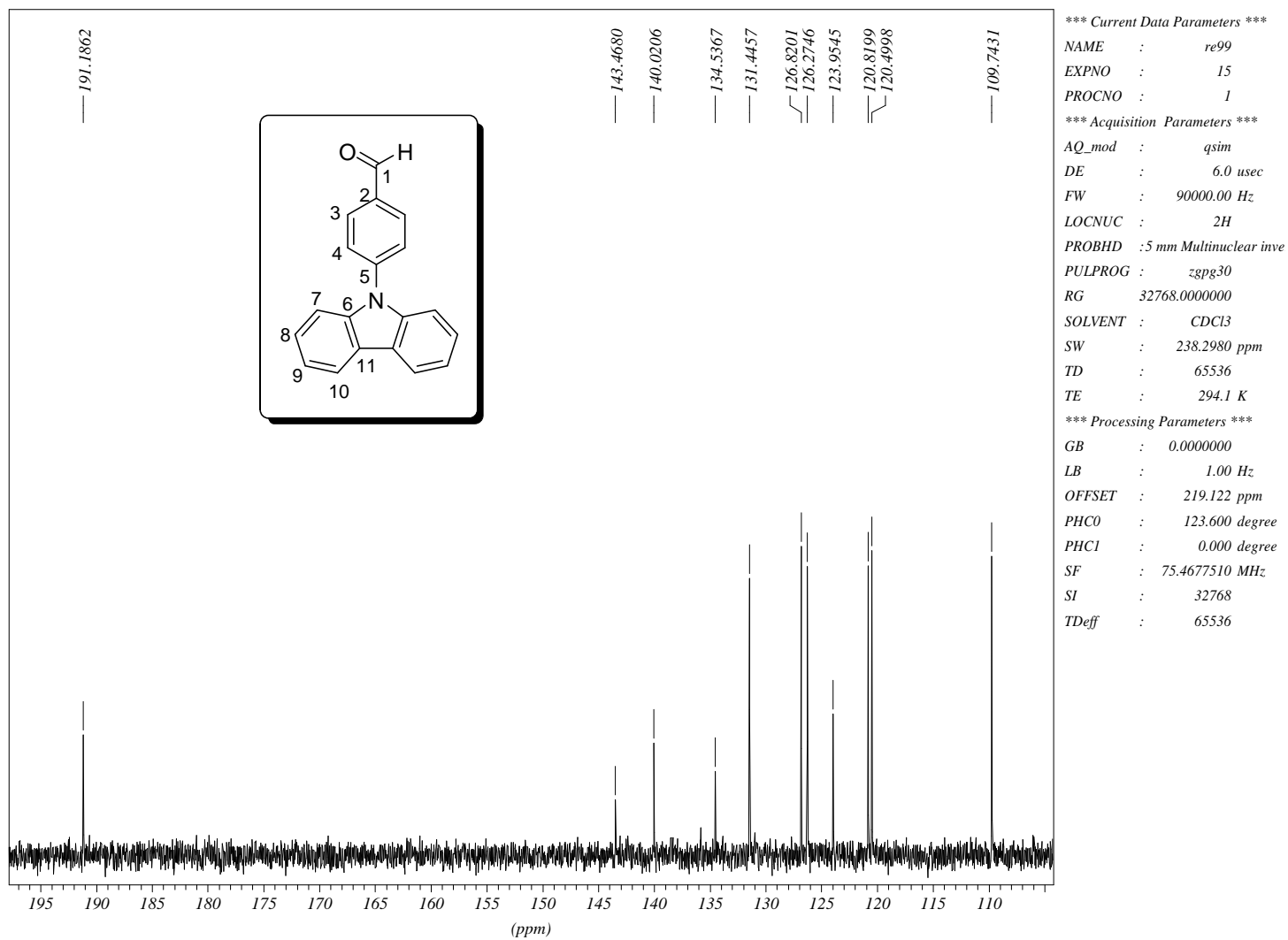


Figura 3.2. Espectro de RMN de ^{13}C do 4-(9H-carbazol-9-il) benzaldeído.

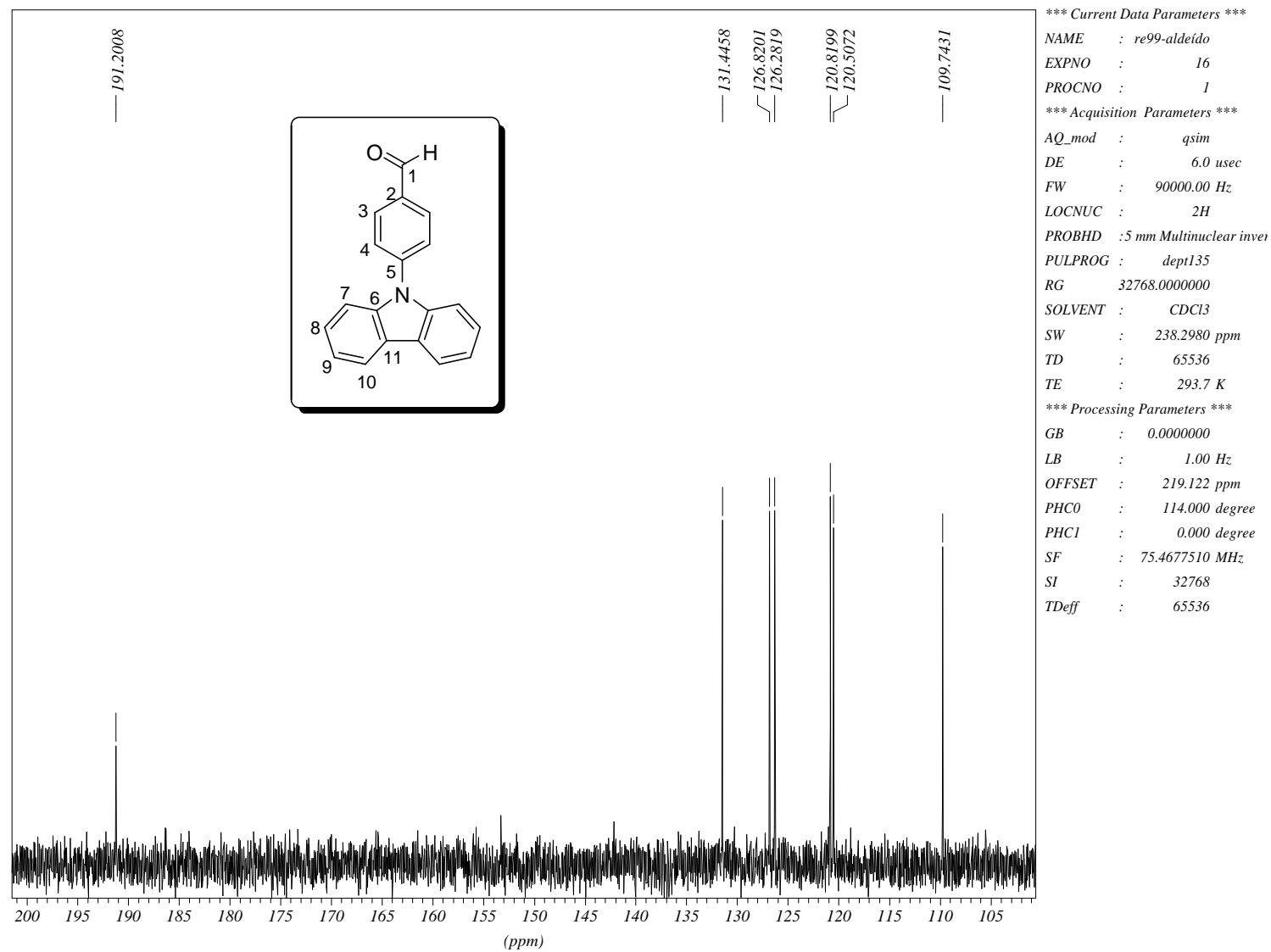


Figura 3.3. Espectro de RMN de ^{13}C do 4-(9H-carbazol-9-il) benzaldeído.

O aldeído tratado com água oxigenada em meio básico e a seguir em meio ácido, resultou no ácido 4-(9H-carbazol-9-il) benzóico (*p*-Hczb), caracterizado da mesma forma por RMN de 1H e ^{13}C , Figuras 3.4, 3.5 e 3.6, respectivamente.

RMN de 1H do ácido 4-(9H-carbazol-9-il)benzóico (*p*-Hczb)

No espectro de RMN de 1H (Figura 3.4) o sinal característico da função ácido carboxílico foi suprimido uma vez que a análise foi realizada em CD_3OD . Neste espectro são verificados um conjunto de sinais com multiplicidades iguais a dubletos e tripletos, todas elas de acordo com o que é esperado para a estrutura do *p*-Hczb. Ainda de acordo com os valores das integrais observa-se que a estrutura é simétrica sendo que cada dubleto e tripleto corresponde a 2 hidrogênios. Estes resultados não deixam dúvidas quanto à estrutura do *p*-Hczb e abaixo são apresentados os dados experimentais atribuindo-se cada hidrogênio com auxílio de simulação. As numerações utilizadas são arbitrárias e foram inseridas para auxiliar a visualização de cada hidrogênio/carbono no espectro.

RMN de 1H (500,13 MHz, $CDCl_3$, δ (ppm)): 7,31 (t, 2H, $J = 7,8$ Hz, H-9); 7,44 (t, 2H, $J = 7,8$ Hz, H-8); 7,49 (d, 2H, $J = 7,8$ Hz, H-7); 7,74 (d, 2H, $J = 8,3$ Hz, H-4); 8,18 (d, 2H, $J = 7,8$ Hz, H-10); 8,33 (d, 2H, $J = 8,3$ Hz, H-3).

RMN de ^{13}C do ácido 4-(9H-carbazol-9-il)benzóico (*p*-Hczb)

Os espectros de carbono desacoplados do *p*-Hczb (Figuras 3.5 e 3.6) também auxiliaram na confirmação desta estrutura. Foram realizadas análises de carbono $^{13}C\{^1H\}$, ou seja, carbonos totalmente desacoplados de 1H e DEPT-135, em que os sinais de carbonos quaternários são suprimidos. A análise detalhada destes espectros também corrobora com a estrutura atribuída para o *p*-Hczb e abaixo são apresentados os dados experimentais atribuindo-se cada carbono com auxílio de simulação.

RMN de ^{13}C ($CDCl_3$, 75,46 MHz, δ (ppm)): 111,6 (C-7); 122,2 (C-9); 122,5 (C-10); 125,9 (C-11); 128,2 (C-8); 128,4 (C-4); 131,5 (C-2); 133,5 (C-3); 142,4 (C-6); 144,2 (C-5); 169,9 (C-1).

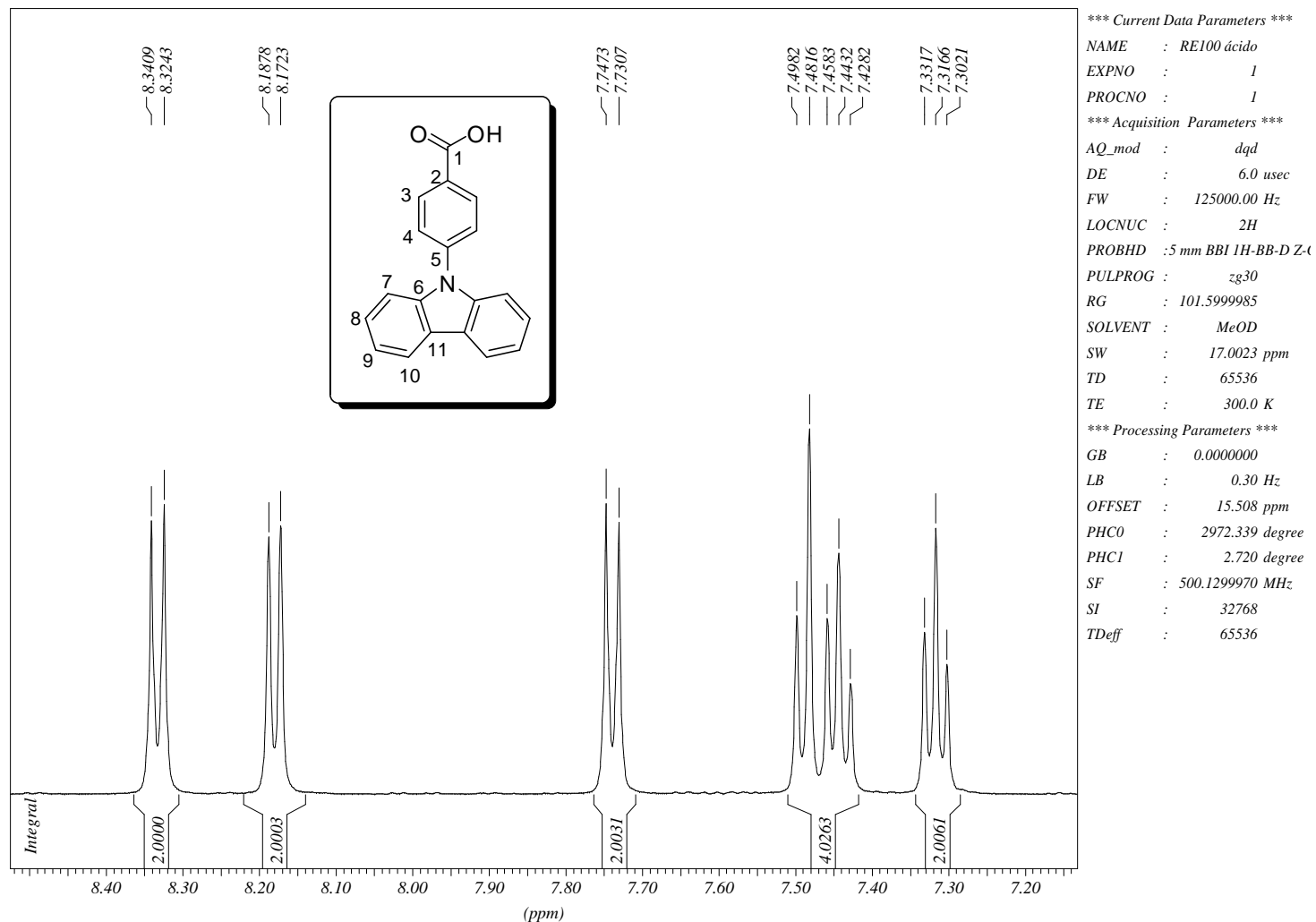


Figura 3.4. Espectro de RMN de 1H do ácido 4-(9H-carbazol-9-il) benzóico.

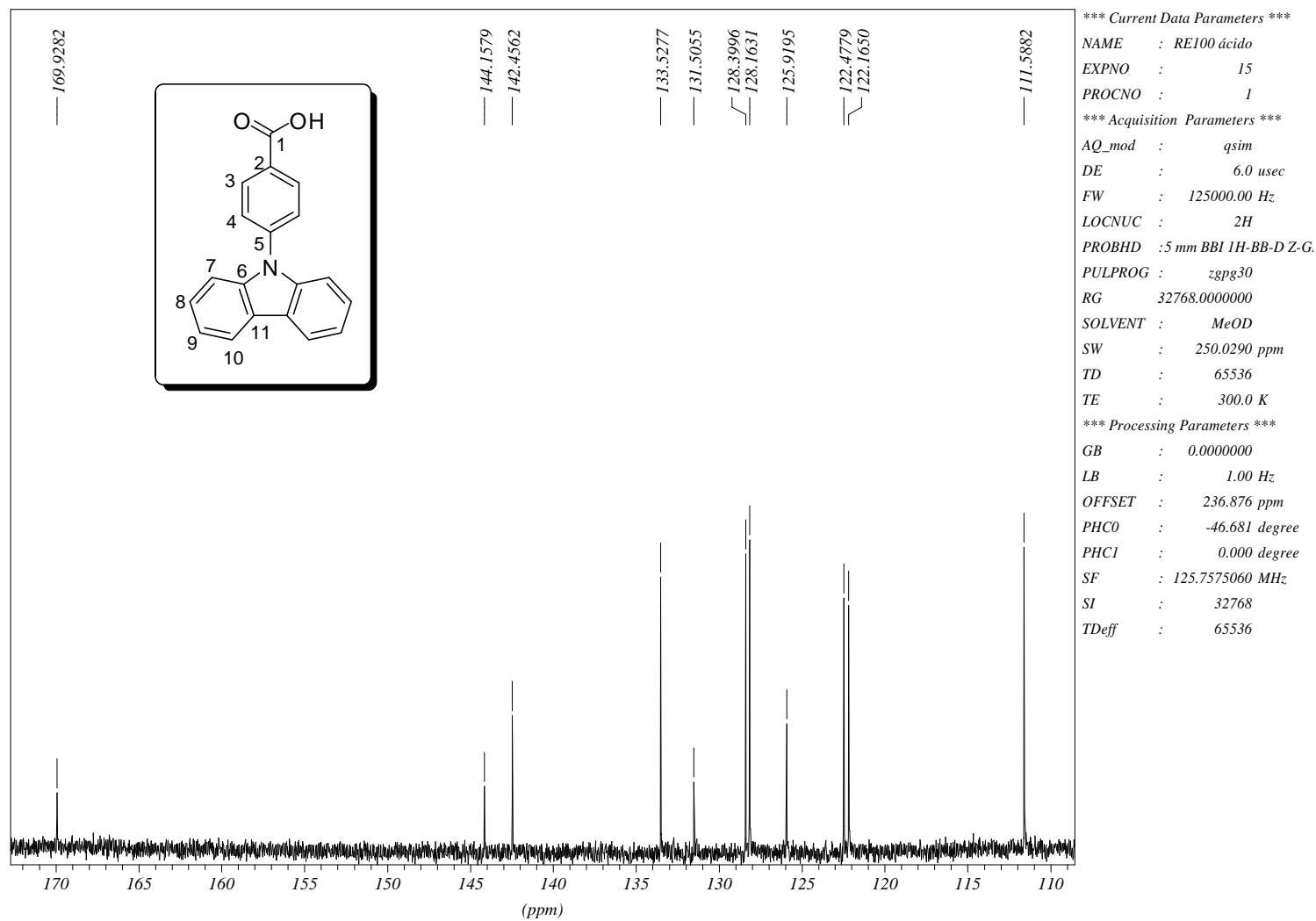


Figura 3.5. Espectro de RMN de ^{13}C do ácido 4-(9H-carbazol-9-il) benzóico.

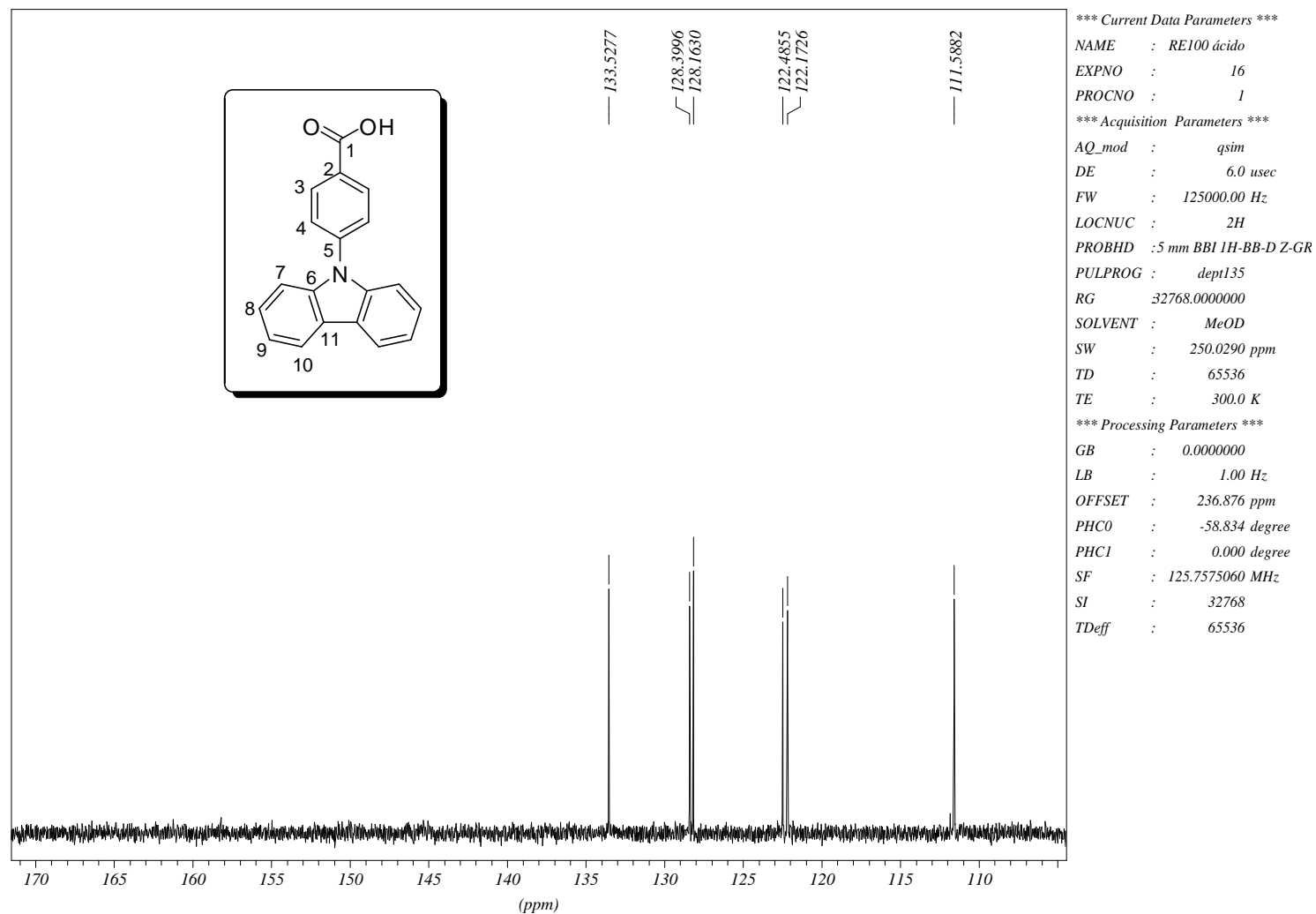


Figura 3.6. Espectro de RMN de ^{13}C do ácido 4-(9H-carbazol-9-il) benzóico.

3.2. Complexo de $[Gd(p-czb)_3(H_2O)_2]$

3.2.1. Análise Termogravimétrica (TGA)

A **Figura 3.7** apresenta as curvas de análise termogravimétrica (TGA) e de análise térmica diferencial (DTA) do complexo de $[Gd(p-czb)_3(H_2O)_2]$. A curva de TGA apresenta duas perdas pronunciadas de massa, uma relacionada à eliminação de água (4 %), ocorrida a 100 °C e outra iniciando a 400 °C, relacionada a decomposição do ligante p-czb (78 %); o resíduo final de Gd_2O_3 foi de 18 % que corresponde a 15,6 % de Gd. A curva de DTA mostra um pico intenso a 495 °C relacionado ao processo exotérmico da decomposição do ligante p-czb. Os valores encontrados são concordantes com a formulação apresentada ($H_2O = 3,4\%$; p-czb = 81,6 % e Gd = 15,0 %).

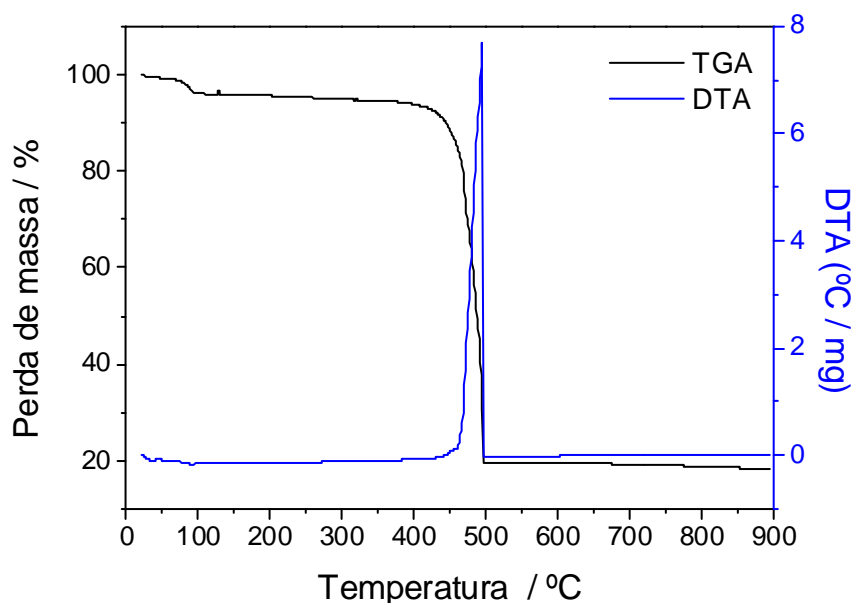


Figura 3.7. Curvas de análise termogravimétrica (TGA) e análise térmica diferencial (DTA) do complexo de $[Gd(p-czb)_3(H_2O)_2]$.

3.2.2. Espectroscopia de Fotoluminescência (PL)

Em sistemas contendo íons terras raras freqüentemente utilizam-se os espectros de emissão resolvidos no tempo dos complexos de gadolínio a baixa temperatura para determinar o estado triplete T_1 dos ligantes. Isto é possível devido ao nível excitado de mais baixa energia do gadolínio, ${}^6P_{7/2}$, apresentar energia mais elevada ($\sim 32.000 \text{ cm}^{-1}$) do que a do estado T_1 de grande maioria dos ligantes. Por apresentar elevado paramagnetismo ($S=7/2$) e efeito de átomo pesado, o Gd^{3+} induz um forte cruzamento intersistema Singlete/Triplete em seus ligantes e, conseqüentemente, uma forte emissão do estado Triplete (Fosforescência) [14]. A escolha adequada de ligantes pode levar a compostos com intensa fosforescência.

Espectros de emissão e excitação do complexo $[\text{Gd}(p\text{-czb})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ foram obtidos à temperatura do nitrogênio líquido e à temperatura ambiente. Os espectros de excitação foram obtidos na região de 250 a 420 nm; para os obtidos à temperatura do nitrogênio líquido, fixou-se a emissão em 470 nm e, para os obtidos à temperatura ambiente fixou-se a emissão em 500 nm. Espectros de emissão foram obtidos à temperatura do nitrogênio líquido com excitação em 272, 303 e 355 nm e à temperatura ambiente com excitação em 272, 303, 360 e 400 nm.

O espectro de excitação (**Figura 3.8**) do complexo $[\text{Gd}(p\text{-czb})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ obtido à temperatura do nitrogênio líquido, apresenta três bandas centradas a 273, 303 e 355 nm, referentes às excitações do estado singlete fundamental (S_0) para estados singletes excitados (S^*) do ligante, também chamadas de transições intraligante **IL**.

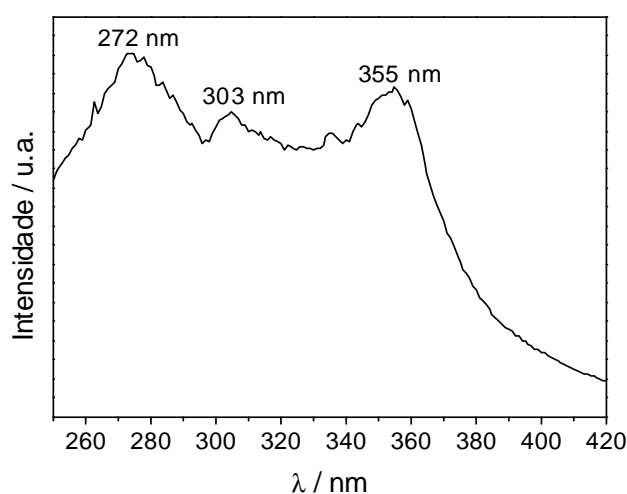


Figura 3.8. Espectro de excitação ($\lambda_{em} = 470 \text{ nm}$; $f_x = 1 \text{ nm}$, $f_m = 2 \text{ nm}$) do complexo $[\text{Gd}(p\text{-czb})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ obtido à temperatura do nitrogênio líquido.

Os espectros de emissão do complexo $[Gd(p-czb)_3(H_2O)_2]$ à temperatura do nitrogênio líquido foram obtidos com excitação nos comprimentos de onda de 272, 303 e 355 nm do espectro de excitação (**Figura 3.9**). Os espectros apresentam uma banda intensa com emissão máxima em 470 nm.

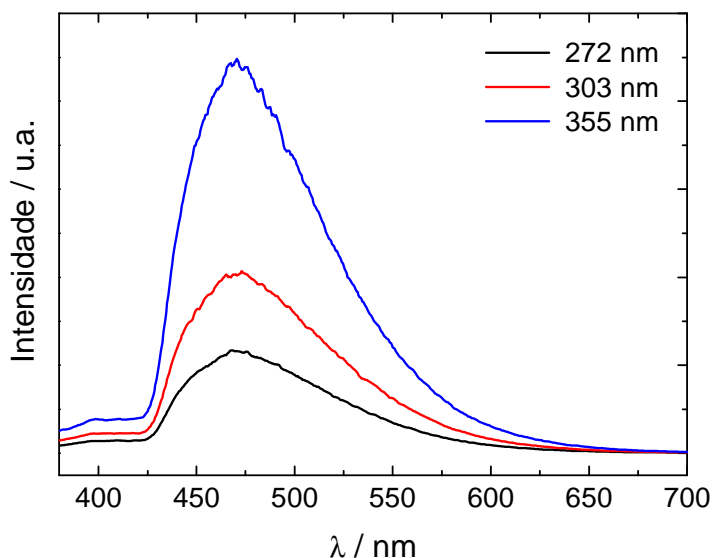


Figura 3.9. Espectros de emissão ($f_x = 2$ nm, $f_m = 1$ nm) do complexo $[Gd(p-czb)_3(H_2O)_2]$ à temperatura do nitrogênio líquido obtido sob diferentes excitações.

Observa-se, nas **Figuras 3.9 e 3.10**, espectros de emissão à temperatura do nitrogênio líquido sem e com resolução temporal, a mesma banda centrada em 470 nm, ocorrendo o desaparecimento da banda de menor intensidade em 400 nm. A banda de maior intensidade é atribuída à emissão do estado Triplete (Fosforescência) e a em 400 nm à emissão de S_1 (Fluorescência). O mesmo é observado nos espectros obtidos à temperatura ambiente (**Figuras 3.12 e 3.14**). Pelo espectro de emissão resolvido no tempo (**Figura 3.10**), à temperatura do nitrogênio líquido, foi possível determinar a energia do estado triplete T_1 do ligante p-czb a partir do zero-fónon, localizado no início da banda, a 420 nm (23.800 cm^{-1}) [73]. Esta energia, dada pela transição $T_{1,v=0} \rightarrow S_{0,v=0}$, como indicado no diagrama de coordenadas configuracionais (**Figura 3.11**), em geral não é observada à temperatura ambiente, motivo pelo qual é determinada à baixas temperaturas e no início da banda (maior energia). Como o nível de energia do triplete T_1 do p-czb possui energia menor do que o nível ressonante do Gd^{3+} (nível excitado de menor energia ${}^6P_{7/2} - 32.000 \text{ cm}^{-1}$), a banda observada é atribuída à fosforescência do ligante. A presença do íon Gd^{3+} aumenta o cruzamento

intersistemas $\text{S}_0 \rightarrow \text{T}_1$ (*efeito paramagnético e de átomo pesado*), ou seja, este íon promove a mistura dos estados excitados singlete e triplete [74,75]. Pelo acoplamento spin-órbita, o estado triplete adquire um caráter singlete parcial e as regras de seleção não são obedecidas completamente (*relaxed*) [29].

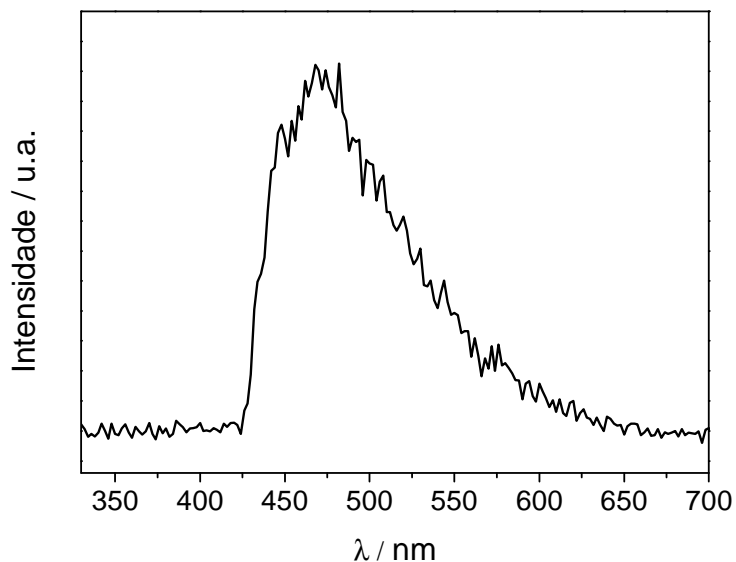


Figura 3.10. Espectro de emissão ($\lambda_{\text{exc}} = 355 \text{ nm}$; $f_x = 10 \text{ nm}$, $f_m = 5 \text{ nm}$) à temperatura do nitrogênio líquido, resolvido no tempo (delay de 1 ms) do complexo $[\text{Gd}(\text{p-czb})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$.

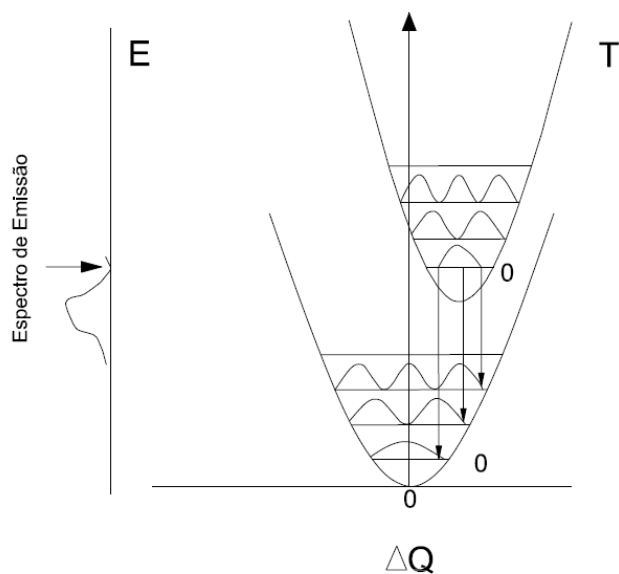


Figura 3.11. Diagrama de coordenadas configuracionais [73].

O espectro de emissão do complexo resolvido no tempo à temperatura ambiente foi obtido (**Figura 3.12**). O espectro apresentou uma banda larga centrada a 520 nm. O deslocamento da banda em relação à obtida a baixa temperatura pode ser atribuído a alteração nas coordenadas configuracionais (S_0 e T_1) com a variação de temperatura permitindo transições de menor energia.

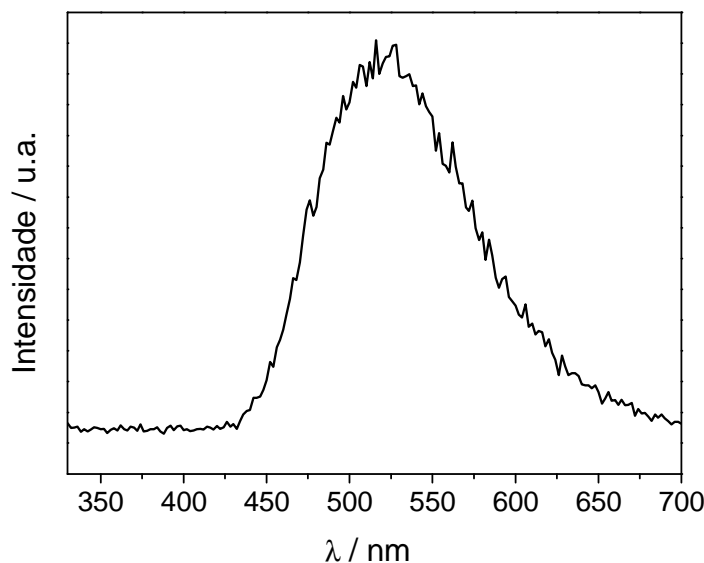


Figura 3.12. Espectro de emissão ($\lambda_{\text{exc}} = 360$ nm; $f_x = 10$ nm, $f_m = 5$ nm) à temperatura ambiente resolvido no tempo (delay de 1 ms) do complexo $[\text{Gd}(p\text{-czb})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$.

As **Figuras 3.13** e **3.14** apresentam os espectros de excitação e emissão do complexo de $[\text{Gd}(p\text{-czb})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ obtido à temperatura ambiente (~ 298 K). Além das bandas observadas no espectro de excitação obtidos à temperatura do nitrogênio líquido (**Figura 3.8**), uma banda larga com máximo em 400 nm foi também observada. A presença desta banda pode ser atribuída a acoplamentos com níveis vibracionais do estado fundamental resultando em uma excitação de menor energia. Em comparação com o espectro obtido à temperatura do nitrogênio líquido, o espectro de emissão a temperatura ambiente (**Figura 3.14**) apresenta deslocamento dos máximos das bandas para maiores comprimentos de onda, provavelmente, devido a decaimentos para níveis vibracionais do estado fundamental.

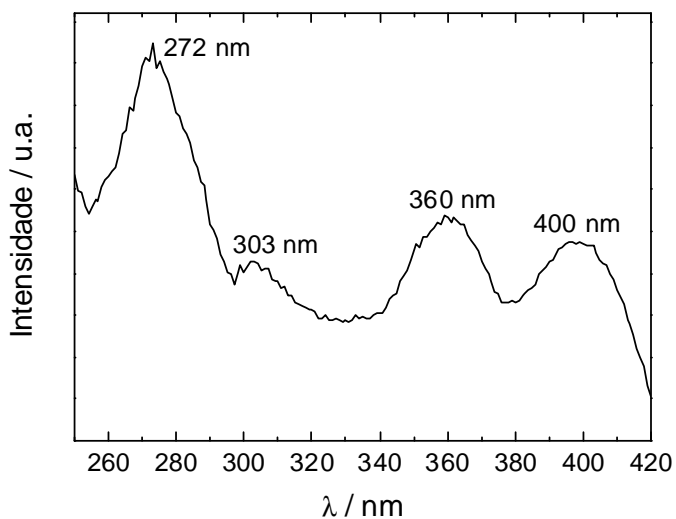


Figura 3.13. Espectro de excitação ($\lambda_{\text{em}} = 500 \text{ nm}$; $f_x = 1 \text{ nm}$, $f_m = 2 \text{ nm}$) do complexo $[\text{Gd}(\text{p-czb})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ a temperatura ambiente.

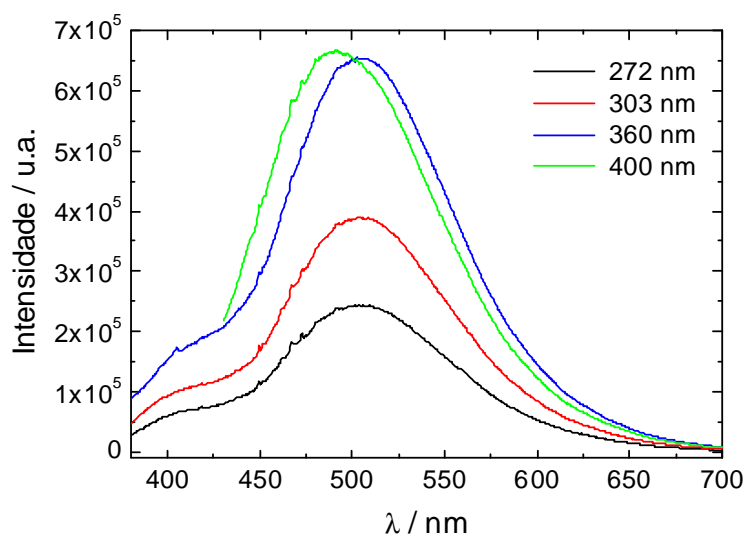


Figura 3.14. Espectros de emissão ($f_x = 2 \text{ nm}$, $f_m = 1 \text{ nm}$) do complexo $[\text{Gd}(\text{p-czb})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ à temperatura ambiente obtido sob diferentes excitações.

A emissão do complexo, tratado a diferentes temperaturas, durante 75 minutos, foi obtida (**Figura 3.15**); percebe-se emissão mesmo quando o complexo é tratado a temperaturas maiores que 250 °C. Como esperado, a banda foi deslocada para maiores comprimentos de onda com o aumento de temperatura.

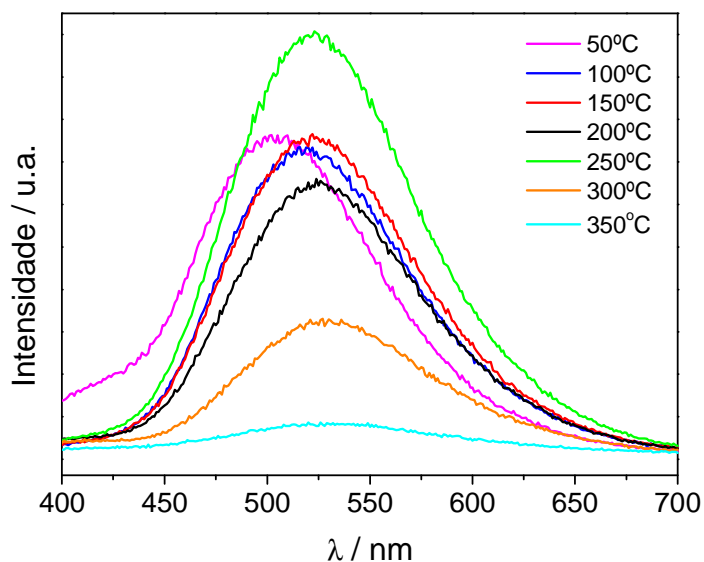


Figura 3.15. Espectros de emissão ($\lambda_{exc} = 360$ nm; $f_x = 1$ nm, $f_m = 0,5$ nm) do complexo $[Gd(p-czb)_3(H_2O)_2]$ tratado a diferentes temperaturas.

3.2.3. Tempo de vida

Medidas cinéticas referentes à emissão do ligante foram realizadas (**Figura 3.16**). Curvas de decaimento da emissão do complexo $[Gd(p-czb)_3(H_2O)_2]$ tratado a (A) 50 °C 12h; (B) 100, (C) 150, (D) 200, (E) 300 e (F) 350 °C por 75 minutos. As curvas foram ajustadas a decaimentos bi-exponenciais e os valores dos tempos de vida encontram-se na **Tabela 3.1**. Os valores de τ_1 e τ_2 encontrados indicam que o Gd^{3+} pode estar coordenado pelo ligante p-czb de duas maneiras distintas, deste modo apresentar dois tempos de vida. Os valores encontrados indicam modificações estruturais nos compostos tratados termicamente a 300 e 350°C, como observado nos espectros de emissão.

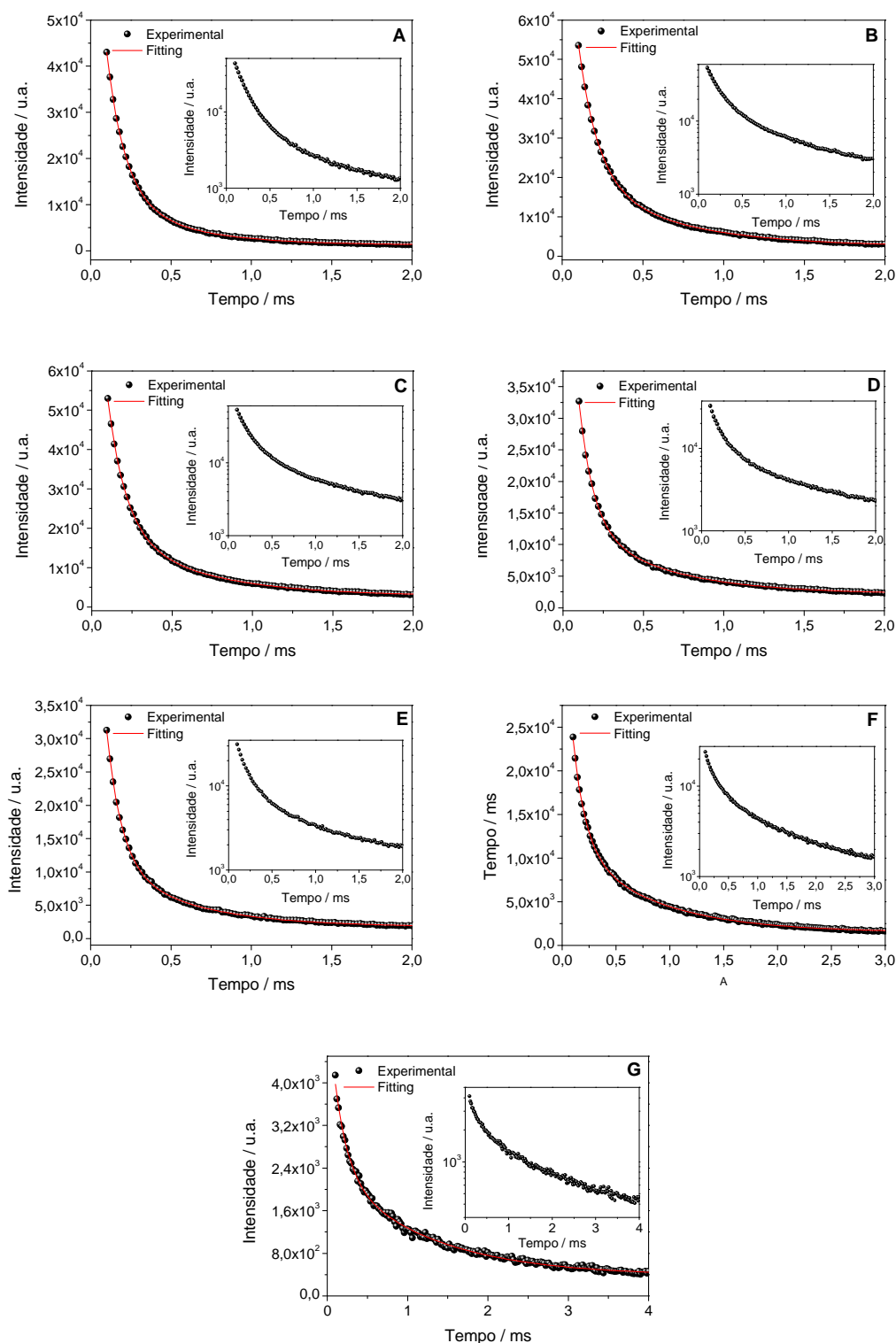


Figura 3.16. Curvas de decaimento da emissão do complexo $[\text{Gd}(\text{p-czb})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ tratado a (A) 50 °C - 12h; (B) 100, (C) 150, (D) 200, (E) 300 e (F) 350 °C por 75 minutos. Nos inserts são apresentados os decaimentos \log Intensidade x tempo. $\lambda_{\text{exc}} = 355$ nm, $\lambda_{\text{em}} = 500$ nm; $f_x = 10$ nm, $f_m = 5$ nm.

Tabela 3.1. Valores dos tempos de vida relativos à emissão do ligante p-czb do complexo $[Gd(p-czb)_3(H_2O)_2]$ tratados a diferentes temperaturas. $\lambda_{exc} = 355$ nm, $\lambda_{em} = 500$ nm; $f_x = 10$ nm, $f_m = 5$ nm.

Temperatura / °C	τ_1	τ_2
50	$0,11 \pm 0,01$	$0,45 \pm 0,01$
100	$0,12 \pm 0,01$	$0,57 \pm 0,01$
150	$0,11 \pm 0,01$	$0,54 \pm 0,01$
200	$0,10 \pm 0,01$	$0,52 \pm 0,02$
250	$0,10 \pm 0,01$	$0,50 \pm 0,01$
300	$0,12 \pm 0,01$	$0,76 \pm 0,02$
350	$0,16 \pm 0,01$	$1,20 \pm 0,05$

3.2. Complexo de $[Eu(p-czb)_3(H_2O)_2]$

3.2.1. Análise Termogravimétrica (TGA)

A **Figura 3.17** apresenta as curvas de análise termogravimétrica (TGA) e de análise térmica diferencial (DTA) do complexo de $[Eu(p-czb)_3(H_2O)_2]$. A curva de TGA apresenta duas perdas pronunciadas de massa, uma perda relacionada à eliminação de água (3,1 %), ocorrida a 107 °C e outra perda de massa, iniciando a 400 °C, relacionada à decomposição do ligante p-czb (80,4 %); o resíduo final de Eu_2O_3 foi de 16,6 % que corresponde a 14,4 % de Eu. A curva de DTA apresenta um pico intenso a 460 °C relacionado ao processo exotérmico da decomposição do ligante p-czb. Os valores encontrados são concordantes com a formulação apresentada ($H_2O = 3,4$ %; p-czb = 82 % e Eu = 14,5 %).

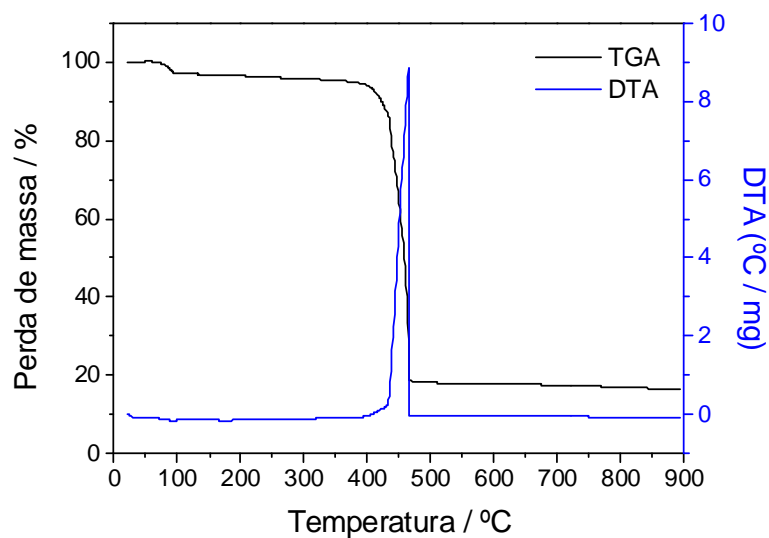


Figura 3.17. Curvas de análise termogravimétrica (TGA) e análise térmica diferencial (DTA) do complexo de $[\text{Eu}(p\text{-czb})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$.

3.2.2. Espectroscopia de Fotoluminescência (PL)

Espectros de excitação do complexo $[\text{Eu}(p\text{-czb})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ obtidos à temperatura do nitrogênio líquido e à temperatura ambiente, com emissão monitorada em 612 nm, correspondente à transição ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_2$, são apresentados nas **Figuras 3.18 e 3.19**. Ambos os espectros mostraram-se com o mesmo perfil. Uma banda larga de excitação com máximo a 410 nm e outra estreita sobreposta em 394 nm são observadas. A banda larga corresponde ao nível S_1 do ligante e a banda sobreposta corresponde à transição ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$ (394 nm) do Eu^{3+} .

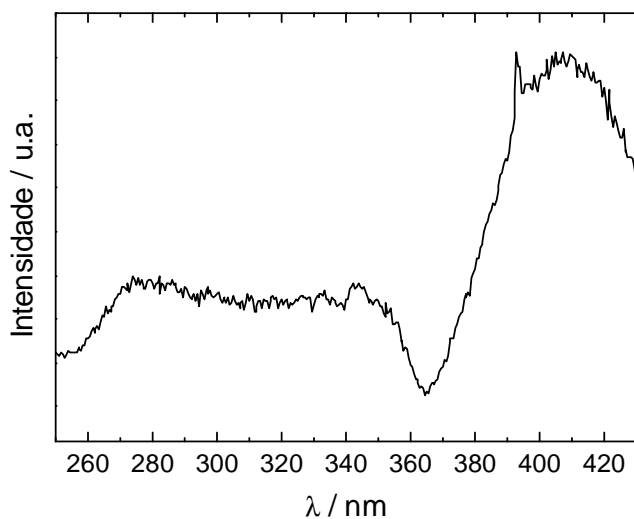


Figura 3.18. Espectro de excitação ($\lambda_{\text{em}} = 612 \text{ nm}$; $\text{fx} = 1 \text{ nm}$, $\text{fm} = 2 \text{ nm}$) do complexo $[\text{Eu}(\text{p-czb})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ à temperatura do nitrogênio líquido.

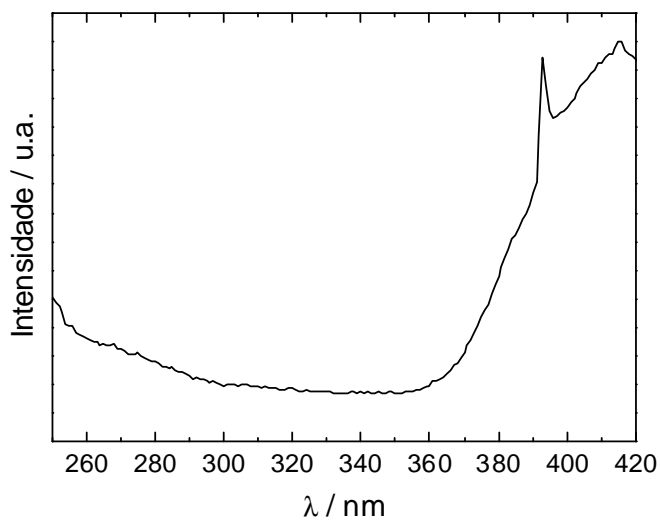


Figura 3.19. Espectro de excitação ($\lambda_{\text{em}} = 612 \text{ nm}$; $\text{fx} = 1 \text{ nm}$, $\text{fm} = 2 \text{ nm}$) do complexo $[\text{Eu}(\text{p-czb})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ à temperatura ambiente.

Os espectros de emissão ($\lambda_{\text{exc}} = 394 \text{ nm}$) do complexo $[\text{Eu}(p\text{-czb})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$, obtidos à temperatura do nitrogênio líquido e à temperatura ambiente (**Figuras 3.20 e 3.21**) consistem das linhas relativas às transições do Eu^{3+} (${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_J$, onde $J = 0, 1, 2, 3, 4$) com a transição hipersensitiva ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ mais intensa. Os valores dos máximos de emissão para as emissões observadas no espectro à baixa temperatura estão listados na **Tabela 3.2**. Como a energia do estado triplete do ligante p-czb (23.800 cm^{-1}) é próxima do nível de energia ${}^5\text{D}_3$ (24.400 cm^{-1}) do Eu^{3+} , há retrotransferência de energia do nível ${}^5\text{D}_3$ para o nível triplete T_1 do ligante, tornando o p-czb um ligante pouco eficiente na transferência de energia para Eu^{3+} [31]. O espectro de emissão obtido à temperatura ambiente apresenta uma banda larga e de baixa intensidade abaixo de 600 nm , referente à fluorescência do ligante. Para suprimir esta fluorescência, o espectro de emissão resolvido no tempo foi obtido (**Figura 3.22**). A emissão do complexo $[\text{Eu}(p\text{-czb})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ tratado a temperaturas maiores que $60 \text{ }^\circ\text{C}$ mostrou-se pouco intensa mesmo com fendas correspondentes à largura de banda espectrais de 5 e 1 nm de excitação e emissão, respectivamente; conseqüentemente, os espectros não foram apresentados.

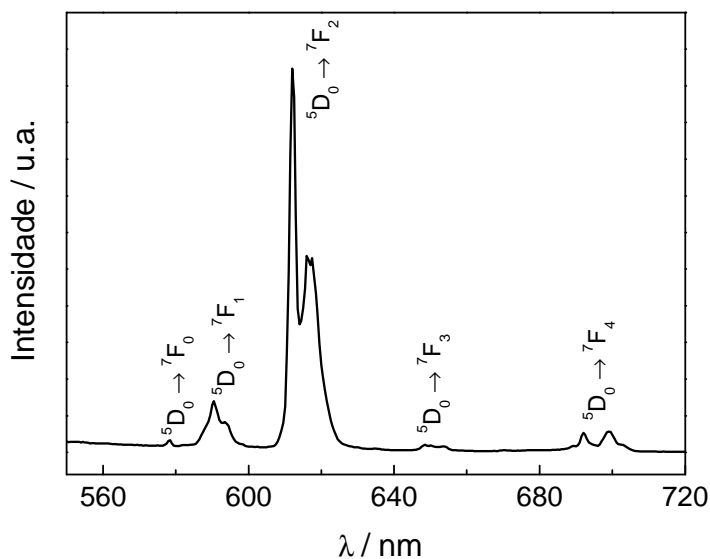


Figura 3.20. Espectro de emissão ($\lambda_{\text{exc}} = 394 \text{ nm}$; $f_x = 2 \text{ nm}$, $f_m = 1 \text{ nm}$) do complexo $[\text{Eu}(p\text{-czb})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ à temperatura do nitrogênio líquido.

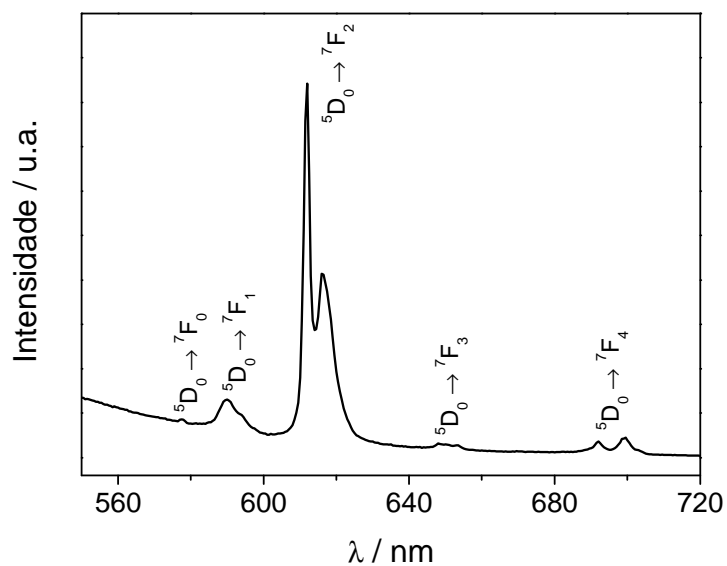


Figura 3.21. Espectros de emissão ($\lambda_{\text{exc}} = 394 \text{ nm}$; $\text{fx} = 2 \text{ nm}$, $\text{fm} = 1 \text{ nm}$) do complexo $[\text{Eu}(\text{p}\text{-czb})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ à temperatura ambiente.

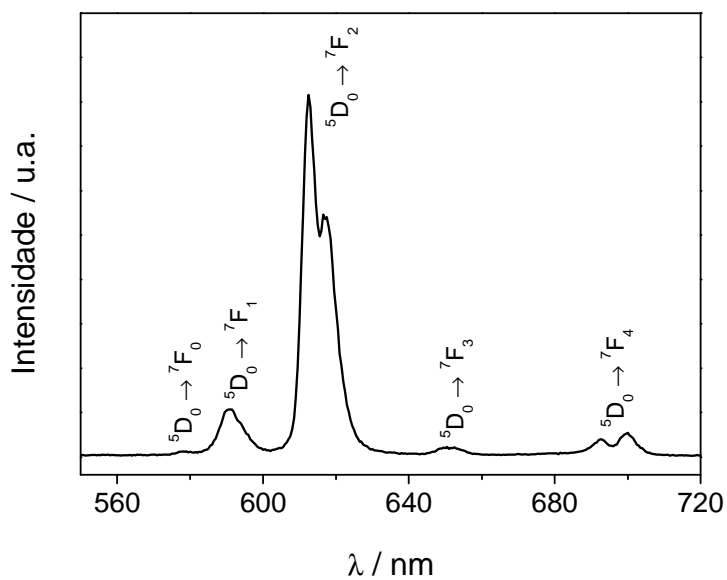


Figura 3.22. Espectro de emissão ($\lambda_{\text{exc}} = 394 \text{ nm}$; $\text{fx} = 5 \text{ nm}$, $\text{fm} = 3 \text{ nm}$) à temperatura ambiente resolvido no tempo (delay de 1 ms) do complexo $[\text{Eu}(\text{p}\text{-czb})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$.

Tabela 3.2. Principais linhas observadas no espectro de emissão ($\lambda_{\text{exc}} = 394$ nm) obtido à temperatura do nitrogênio líquido do complexo [Eu(*p*-czb)₃(H₂O)₂] (Valores em nm e cm⁻¹)*.

Transições nm / cm ⁻¹				
⁵ D ₀ → ⁷ F ₀	⁵ D ₀ → ⁷ F ₁	⁵ D ₀ → ⁷ F ₂	⁵ D ₀ → ⁷ F ₃	⁵ D ₀ → ⁷ F ₄
578,5 / 17.290	590,5 / 16.940	612,0 / 16.340	648,5 / 15.420	689,5 / 14.500
	593,5 / 16.850	616,0 / 16.230	650,0 / 15.380	692,0 / 14.450
	598,5 / 16.710	617,5 / 16.190	653,5 / 15.300	699,0 / 14.310
				703,0 / 14.220

* (cm⁻¹)

3.2.3. Tempos de vida

A **Figura 3.23** apresenta a curva de decaimento do estado excitado ⁵D₀ do Eu³⁺ no complexo [Eu(*p*-czb)₃(H₂O)₂] que segue um comportamento monoexponencial. O valor do tempo de vida foi determinado como sendo 0,35 ms. O número de moléculas de água coordenadas (*q*) foi calculado conforme a fórmula proposta por Horrocks [24] e o método descrito por Blasse [27], que considera $\tau_{D_{20}}^{-1}$ sendo igual a taxa de decaimento radiativo τ_r^{-1} do Eu³⁺ no sistema. A taxa de decaimento radiativa é calculada pela relação de intensidades da transição ⁵D₀ → ⁷F₁ (DM) e a intensidade total de emissão, considerando ⁵D₀ → ⁷F_{0,1,2,3,4} (**Figura 3.20**). No caso, utilizou-se a relação entre as áreas estimada em 0,13 e o valor determinado por Carnall [28] como sendo 50 s⁻¹ para a taxa de decaimento radiativo da transição de DM. O valor obtido foi de 0,38 s⁻¹.

$$q = 1,05 \left(\frac{1}{0,35} - 0,38 \right) = 2,6$$

O número de moléculas de água foi coerente com a fórmula proposta para o complexo, considerando o erro de ± 1 [27]. Se houver uma contribuição do ligante, será muito pequena, pois o número de moléculas calculado é coerente com a TGA, a curva foi ajustada a um decaimento monoexponencial e fixou-se a emissão em 612 nm, onde o ligante tem uma baixa intensidade de emissão.

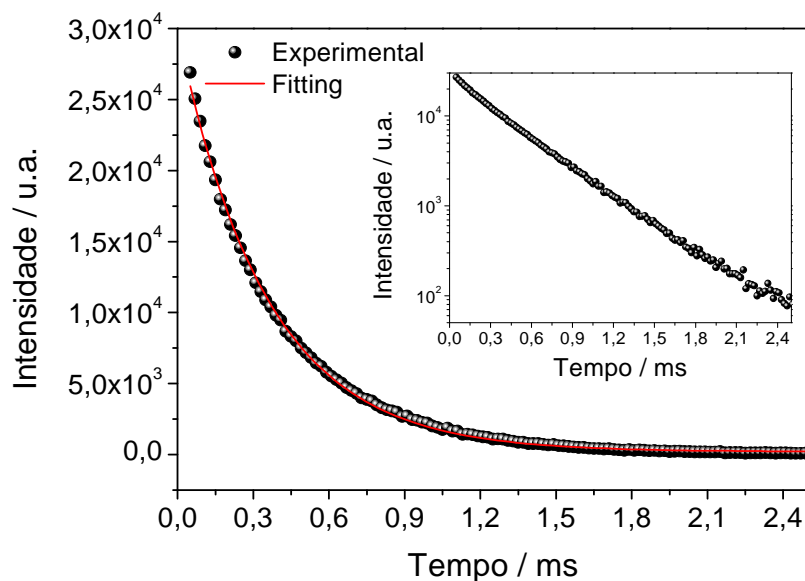


Figura 3.23. Curva de decaimento do estado excitado $^5\text{D}_0$ do Eu^{3+} no complexo $[\text{Eu}(p\text{-czb})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$. No inserto está apresentado o decaimento \log Intensidade x tempo. $\lambda_{\text{exc}} = 394 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 612 \text{ nm}$; $f_x = 10 \text{ nm}$, $f_m = 5 \text{ nm}$.

3.3. Complexo de $[\text{Tb}(p\text{-czb})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$

3.3.1. Análise Elementar de Carbono, Hidrogênio e Nitrogênio (CHN)

A análise elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio realizada no complexo de $[\text{Tb}(p\text{-czb})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ confirmou os resultados de análise térmica quanto à formulação do composto (**Tabela 3.3**).

Tabela 3.3. Análise elementar do complexo $[\text{Tb}(p\text{-czb})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$.

	Carbono %	Hidrogênio %	Nitrogênio %
Experimental 1	63,8	3,5	3,8
Experimental 2	63,9	3,8	3,8
Calculado	64,9	3,8	3,9

3.3.2. Análise Termogravimétrica (TGA)

A **Figura 3.24** apresenta as curvas de análise termogravimétrica (TGA) e de análise térmica diferencial (DTA) do complexo de $[Tb(p-czb)_3(H_2O)_2]$. A curva de TGA apresenta duas perdas pronunciadas de massa, uma relacionada à eliminação de água (3,1 %), ocorrida a 100 °C e outra iniciando a 400 °C, relacionada a decomposição do ligante p-czb (78,5 %); o resíduo final de Tb_4O_7 foi de 18,4 % que corresponde a 15,6 % de Tb. A curva de DTA mostra um pico intenso a 570 °C relacionado ao processo exotérmico da decomposição do ligante p-czb. Os valores encontrados são concordantes com a formulação apresentada ($H_2O = 3,4$ %; p-czb = 81,5 % e Tb = 15,1 %).

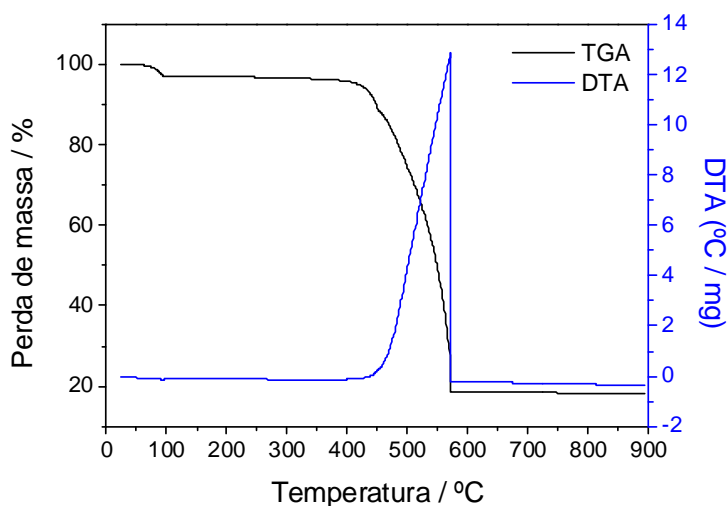


Figura 3.24. Curvas de análise termogravimétrica (TGA) e análise térmica diferencial (DTA) do complexo de $[Tb(p-czb)_3(H_2O)_2]$.

3.3.3. Espectroscopia de Fotoluminescência (PL)

As **Figuras 3.25** e **3.26** apresentam os espectros de excitação do complexo de $[Tb(p-czb)_3(H_2O)_2]$ obtido à temperatura do nitrogênio líquido e à temperatura ambiente. Os perfis dos espectros foram similares e como no complexo de $[Gd(p-czb)_3(H_2O)_2]$, os espectros apresentaram três bandas largas a 272, 303 e 355 nm, referentes às transições intraligante **II**.

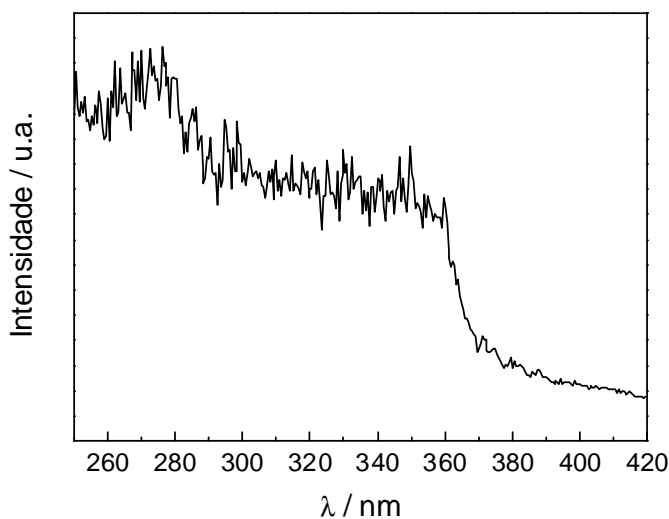


Figura 3.25. Espectro de excitação ($\lambda_{\text{em}} = 543 \text{ nm}$; $f_x = 1 \text{ nm}$, $f_m = 2 \text{ nm}$) do complexo $[\text{Tb}(\text{p-czb})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ à temperatura do nitrogênio líquido.

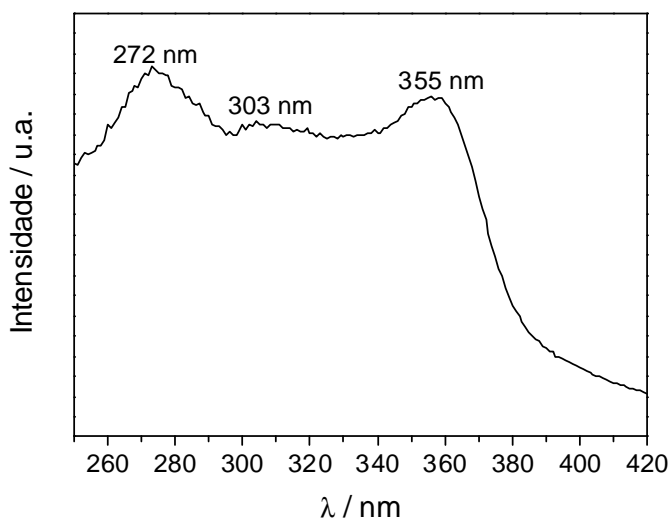


Figura 3.26. Espectro de excitação ($\lambda_{\text{em}} = 543 \text{ nm}$; $f_x = 1 \text{ nm}$, $f_m = 2 \text{ nm}$) do complexo $[\text{Tb}(\text{p-czb})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ à temperatura ambiente.

Os espectros de emissão, com excitação em 272 e 355 nm, obtidos à temperatura do nitrogênio líquido e à temperatura ambiente estão apresentados nas **Figuras 3.27, 3.28, 3.29 e 3.30**. Os espectros obtidos à temperatura ambiente apresentam bandas com máximos a 488, 544, 584, 620 nm, correspondente às transições $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_6$, $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$, $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_4$ e $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_3$ do Tb^{3+} , respectivamente. Os valores dos máximos das bandas obtidas à temperatura do

nitrogênio líquido estão relacionados na **Tabela 3.4**. Em complexos de Tb^{3+} , um dos principais fatores que causam a supressão da luminescência é a retrotransferência de energia [76]. Lavta et al. [77] observaram que quando a diferença de energia entre o estado 5D_4 do Tb^{3+} (20.500 cm^{-1}) e o nível mais baixo de energia do estado triplete do ligante é 1.850 cm^{-1} , há retrotransferência e, conseqüentemente, a emissão de energia não é eficiente. Sendo a energia do triplete 23.800 cm^{-1} , a diferença é de 3.300 cm^{-1} e a transferência de energia do ligante p-czb para o Tb^{3+} mostrou-se eficiente.

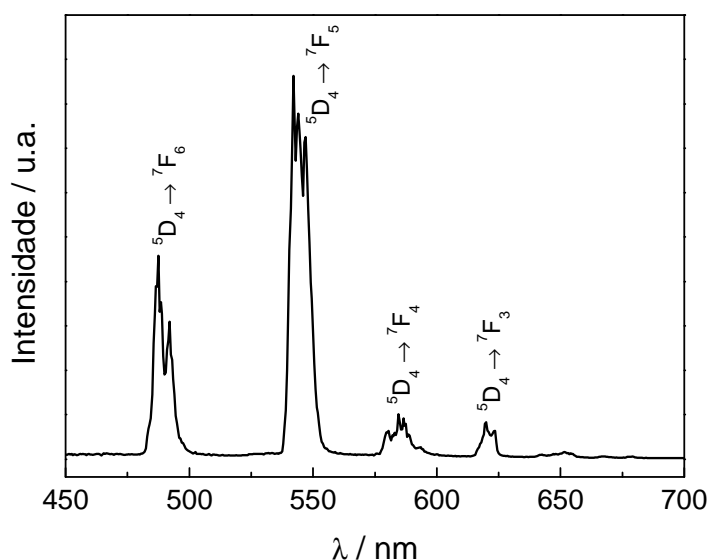


Figura 3.27. Espectro de emissão ($\lambda_{exc} = 273\text{ nm}$; $fx = 2\text{ nm}$, $fm = 1\text{ nm}$) do complexo $[Tb(p-czb)_3(H_2O)_2]$ à temperatura do nitrogênio líquido.

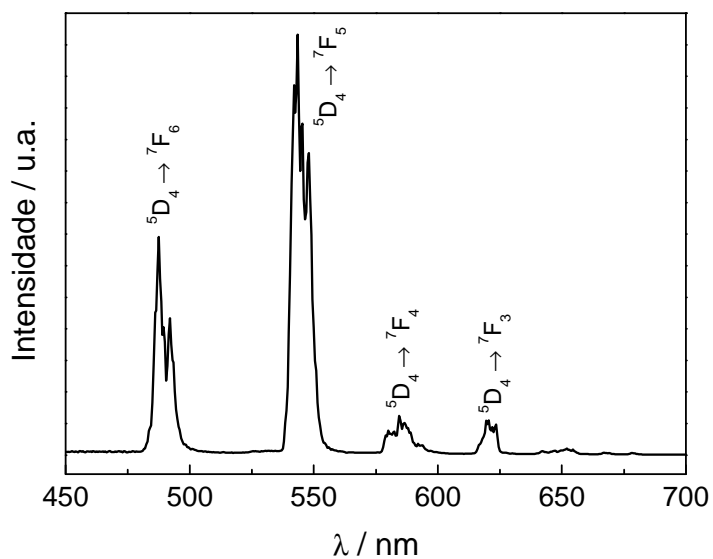


Figura 3.28. Espectro de emissão ($\lambda_{\text{exc}} = 355 \text{ nm}$; $\text{fx} = 2 \text{ nm}$, $\text{fm} = 1 \text{ nm}$) do complexo $[\text{Tb}(\text{p}\text{-czb})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ à temperatura do nitrogênio líquido.

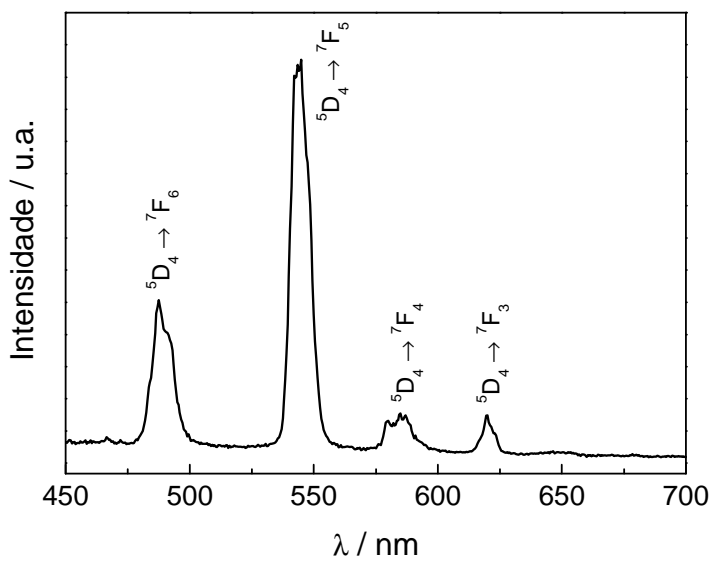


Figura 3.29. Espectro de emissão ($\lambda_{\text{exc}} = 273 \text{ nm}$; $\text{fx} = 2 \text{ nm}$, $\text{fm} = 1 \text{ nm}$) do complexo $[\text{Tb}(\text{p}\text{-czb})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ à temperatura ambiente.

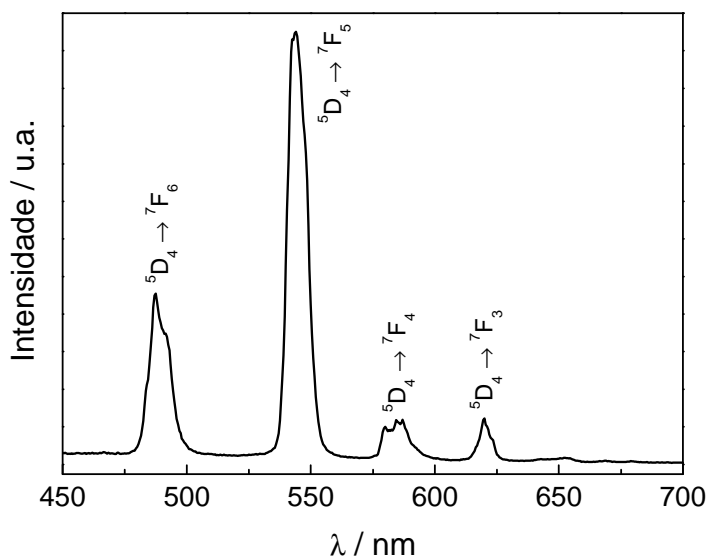


Figura 3.30. Espectro de emissão ($\lambda_{\text{exc}} = 355 \text{ nm}$; $f_x = 2 \text{ nm}$, $f_m = 1 \text{ nm}$) do complexo $[\text{Tb}(\text{p-czb})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ à temperatura ambiente.

Tabela 3.4. Principais linhas observadas no espectro de emissão ($\lambda_{\text{exc}} = 355 \text{ nm}$) obtido à temperatura do nitrogênio líquido do complexo $[\text{Tb}(\text{p-czb})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ (valores em nm e cm^{-1})*.

Transições nm / cm^{-1}			
$^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_6$	$^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$	$^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_4$	$^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_3$
487,5 / 20.510	542 / 18.450	579 / 17.270	616,5 / 16.220
489,5 / 20.430	543,5 / 18.400	580 / 17.240	619,5 / 16.220
492 / 20.330	545,5 / 18.330	582,5 / 17.170	620,5 / 16.140
	548 / 18.250	584,5 / 17.110	622 / 16.100
		586,5 / 17.100	623,5 / 16.040
		588 / 17.010	
		589 / 16.980	
		592 / 16.890	

* (cm^{-1})

A **Figura 3.31** apresenta os espectros de emissão do complexo $[\text{Tb}(\text{p-czb})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ aquecido às temperaturas de (A) 50 °C 12h; (B) 100, (C) 150, (D) 200, (E) 250, (F) 300 e (G) 350 °C por 75 minutos. A análise térmica indicou que acima de 100°C temos o complexo anidro que apresentou o mesmo perfil espectral apenas com menor intensidade quando tratado a 350°C.

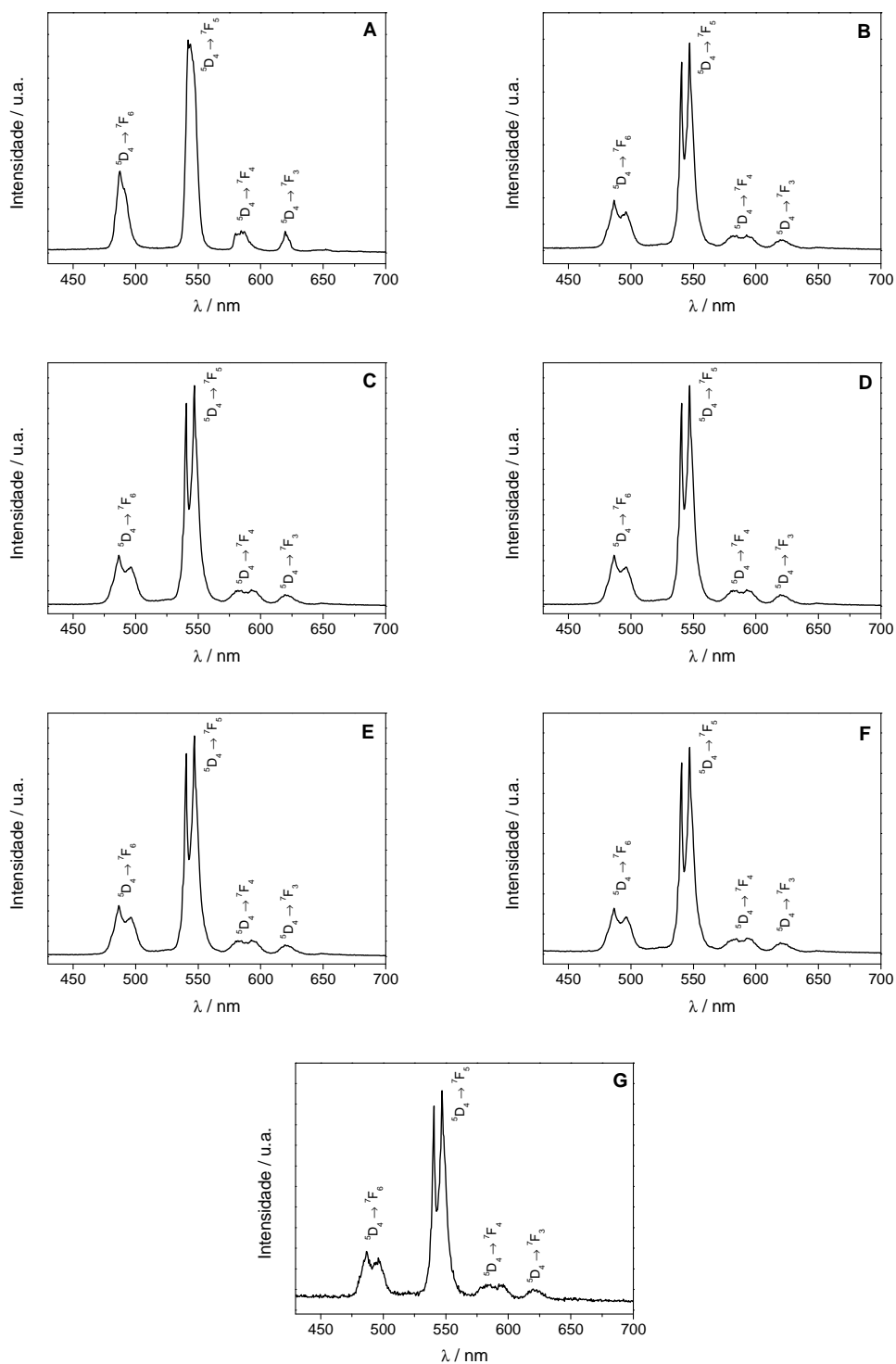


Figura 3.31. Espectros de emissão ($\lambda_{\text{exc}} = 355 \text{ nm}$; $\text{fx} = 1 \text{ nm}$, $\text{fm} = 0,2 \text{ nm}$) do complexo $[\text{Tb}(\text{p-czb})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ tratado a (A) $50 \text{ }^\circ\text{C} - 12\text{h}$; (B) 100 , (C) 150 , (D) 200 , (E) 250 e (F) 300 e (G) $350 \text{ }^\circ\text{C}$ por 75 minutos.

3.3.4. Tempos de vida

Medidas cinéticas de emissão referente ao estado excitado do nível do Tb^{3+} ($^5D_4 \rightarrow ^7F_5$) do complexo $[Tb(p-czb)_3(H_2O)_2]$ foram realizadas (**Figura 3.32**). As curvas foram ajustadas a decaimentos bi-exponenciais e os valores dos tempos de vida encontram-se na **Tabela 3.5**. Considerando que o tempo de vida deve ser maior para o composto anidro [27], τ_2 é considerado como devido à emissão do térbio e a pequena variação em τ_1 nos leva a considerá-lo como sendo devido à emissão do ligante. Utilizou-se a fórmula de Horrocks para confirmar a escolha dos tempos de vida τ_2 como sendo devido à emissão do íon Tb^{3+} numa aproximação simples. Considerando os resultados de TG que o composto tratado termicamente a $50^\circ C$ apresenta 2 moléculas de água e que o tratado a $250^\circ C$ é anidro temos:

Para o complexo tratado a $50^\circ C$: $2 = 4,05(1/0,81 - \tau_r^{-1})$ $\tau_r^{-1} = 0,74$

Para o complexo tratado a $250^\circ C$: $q = 4,05(1/1,58 - 0,74)$ $q = -0,4$ moléculas de água (erro de ± 1) [33].

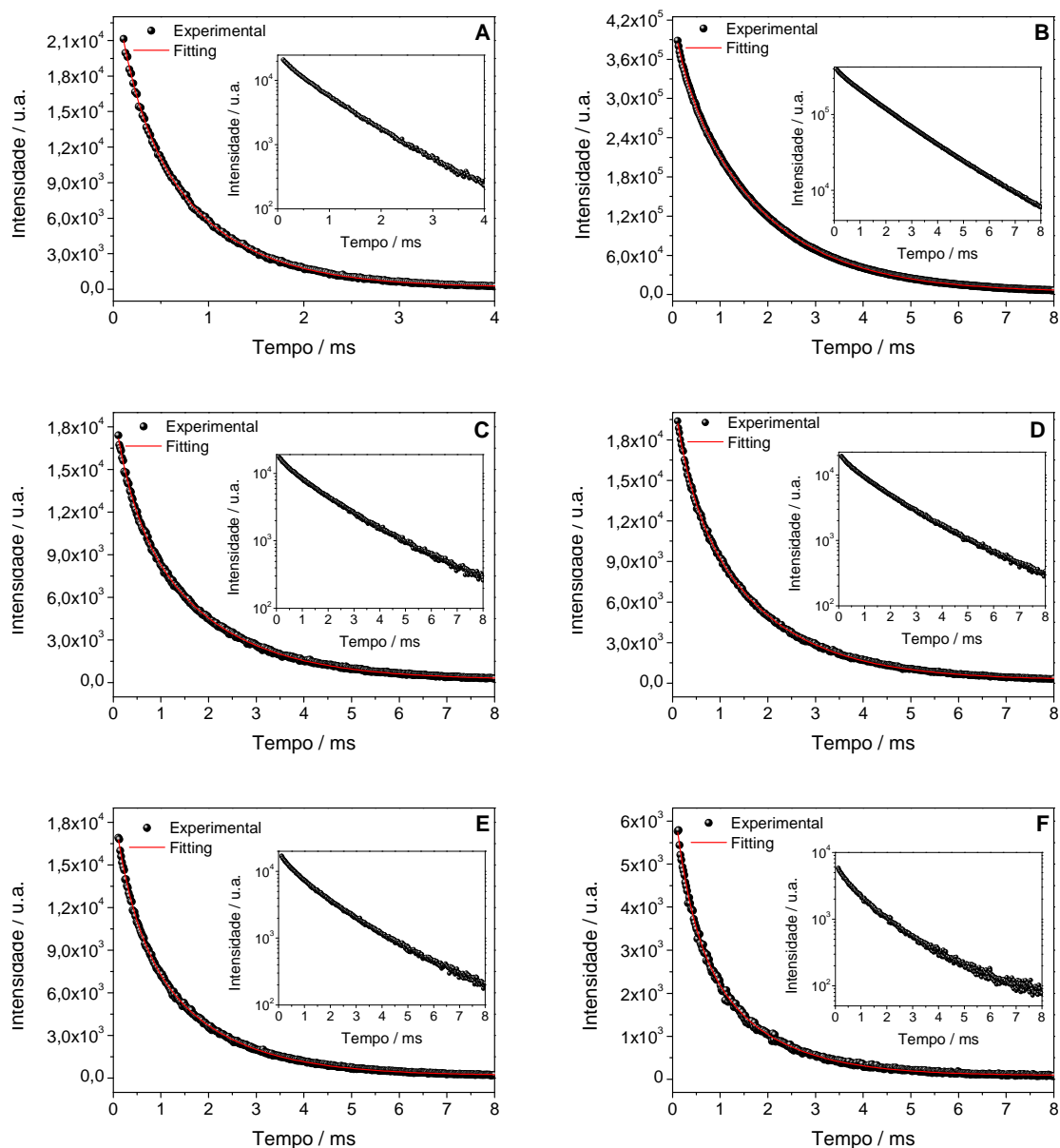


Figura 3.32. Curvas de decaimento referentes ao nível $^5\text{D}_4$ do Tb^{3+} do complexo $[\text{Tb}(p\text{-czb})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ tratado a (A) 50 °C - 12h; (B) 100, (C) 150, (D) 200, (E) 250 e (F) 300 °C por 75 minutos. Nos inserts são apresentados os decaimentos \log Intensidade x tempo. $\lambda_{\text{exc}} = 355$ nm, $\lambda_{\text{em}} = 543$ nm; $f_x = 2$ nm, $f_m = 2$ nm.

Tabela 3.5. Valores dos tempos de vida relativos à transição ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_5$ do complexo $[\text{Tb}(p\text{-czb})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ tratados a diferentes temperaturas.

Temperatura / °C	τ_1	τ_2
50	$0,20 \pm 0,01$	$0,81 \pm 0,01$
100	$0,28 \pm 0,01$	$1,75 \pm 0,01$
150	$0,38 \pm 0,01$	$1,73 \pm 0,01$
200	$0,34 \pm 0,01$	$1,67 \pm 0,01$
250	$0,40 \pm 0,01$	$1,58 \pm 0,01$
300	$0,36 \pm 0,01$	$1,41 \pm 0,02$

3.4. Coordenadas de Cromaticidade

O diagrama de cromaticidade (**Figura 3.33**) e suas respectivas coordenadas (**Tabela 3.6**) para os complexos $[\text{Gd}(p\text{-czb})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$, $[\text{Eu}(p\text{-czb})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ e $[\text{Tb}(p\text{-czb})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ foram gerados utilizando o Spectra Lux Software [36] a partir dos seus espectros de emissão, (**Figuras 3.14, 3.21 e 3.30** respectivamente). As coordenadas para o composto de Gd^{3+} apresentam valores afastados dos luminóforos padrões (CIE 1931 [35]) para o azul ($x = 0,15$, $y = 0,06$). Para os compostos de Tb^{3+} e Eu^{3+} (luminóforos verde e vermelho, respectivamente) os valores se aproximam daqueles requeridos como padrões CIE (verde: $x = 0,30$, $y = 0,60$; vermelho($x = 0,64$, $y = 0,33$)).

Tabela 3.6. Coordenadas de cromaticidade das emissões dos complexos.

	Complexo	Coordenadas de Cromaticidade	
		x	y
1	$[\text{Gd}(p\text{-czb})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$	0,20	0,43
2	$[\text{Eu}(p\text{-czb})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$	0,60	0,40
3	$[\text{Tb}(p\text{-czb})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$	0,25	0,53

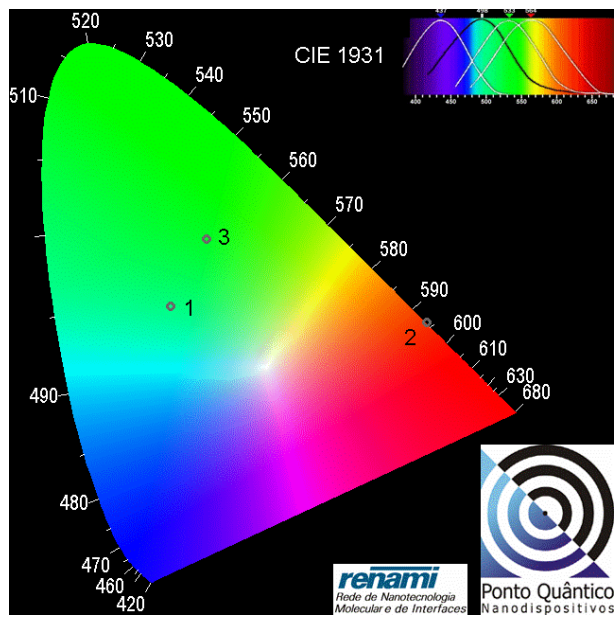


Figura 3.33. Diagrama de cromaticidade dos complexos. 1. $\text{Gd}(p\text{-czb})_3(\text{H}_2\text{O})_2$, 2. $[\text{Eu}(p\text{-czb})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ e 3. $[\text{Tb}(p\text{-czb})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$.

Capítulo 4

**Filmes de $\text{FZn}^{2+}/\text{p-czb}$ e $\text{FZn}^{2+}:\text{TR}^{3+}/\text{p-czb}$
(TR = Gd, Eu, Tb)**

4. Caracterização dos filmes de $FZn^{2+}/p\text{-czb}$ e $FZn^{2+}:TR^{3+}/p\text{-czb}$ ($TR = Gd, Eu, Tb$)

Filmes luminescentes, estáveis e transparentes de $FZn^{2+}/p\text{-czb}$ e $FZn^{2+}:TR^{3+}/p\text{-czb}$ ($TR = Eu, Gd, Tb$) foram obtidos pelo processo sol-gel. Os filmes foram produzidos pela técnica de *spin-coating*. Filmes de 5 camadas foram caracterizados por Espectroscopia na região do UV-Vis, Espectroscopia de Fotoluminescência (PL), medidas fotofísicas e determinação das coordenadas de cromaticidade (CIE). Os filmes de $FZn^{2+}:Tb^{3+}/p\text{-czb}$ foram caracterizados por XRD e SEM e os filmes de $FZn^{2+}:Gd^{3+}/p\text{-czb}$ foram caracterizados por FESEM e TEM

4.1. Espectroscopia na região do UV-Vis

Espectros de absorção na região do UV-Vis foram obtidos para os filmes de FZn^{2+} , $FZn^{2+}/p\text{-czb}$ e $FZn^{2+}:TR^{3+}/p\text{-czb}$ ($TR = Eu, Tb$) tratados a 100, 200 e 300 °C. Os espectros dos filmes de FZn^{2+} e $FZn^{2+}/p\text{-czb}$ obtidos a 100 °C (**Figura 4.1**) apresentaram baixa absorção em comprimentos de onda abaixo de 370 nm. Devido aos baixos valores de absorbância, ocorreram “flutuações” em consequência do erro experimental de posicionamento dos filmes nas diferentes determinações; conseqüentemente, não se observa variações na absorção com o número de deposições realizadas pela técnica de *spin-coating* tratados a 100 °C. Nos filmes de $FZn^{2+}/p\text{-czb}$ a presença do ligante provoca um aumento de absorção em baixos comprimentos de onda.

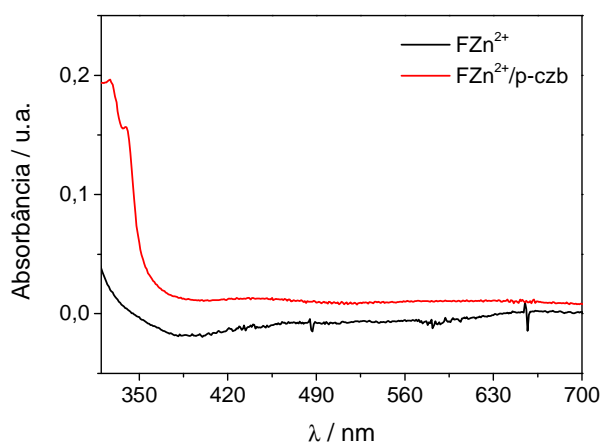


Figura 4.1. Espectros de absorção dos filmes de FZn^{2+} e $FZn^{2+}/p\text{-czb}$ tratados a 100 °C.

A **Figura 4.2** apresenta os espectros de absorção na região do UV-Vis dos filmes de FZn^{2+} e $FZn^{2+}/p\text{-czb}$ obtidos a 200 °C. Os espectros apresentaram maiores valores de absorção nos comprimentos de onda abaixo de 380 nm que os obtidos a 100 °C. Um aumento de absorbância, na região do UV, pode ser explicado pela formação inicial de ZnO com o aumento da temperatura de tratamento. Os filmes tratados a 300 °C apresentaram alta absorção em comprimentos de onda na região do UV (abaixo de 400 nm) indicando a formação de ZnO (**Figura 4.3**); a absorção na região do visível é provavelmente devida à decomposição da matéria orgânica, evidenciada pela coloração amarelada do filme.

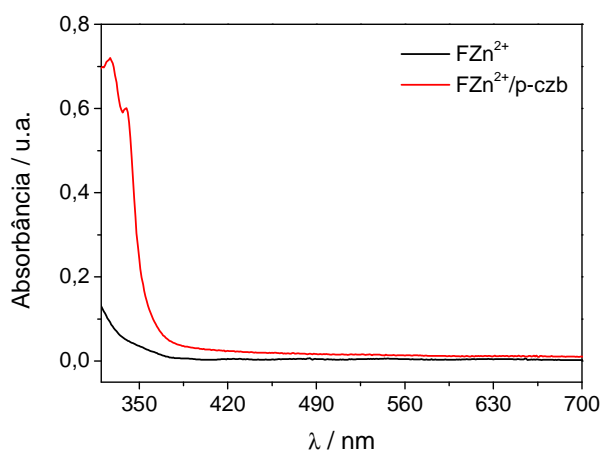


Figura 4.2. Espectros de absorção dos filmes de FZn^{2+} e $FZn^{2+}/p\text{-czb}$ tratados a 200 °C.

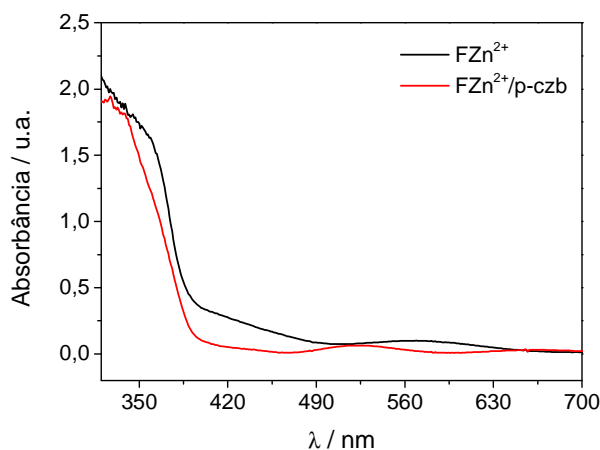


Figura 4.3. Espectros de absorção dos filmes de FZn^{2+} e $FZn^{2+}/p\text{-czb}$ tratados a 300 °C.

Os espectros de absorção na região do UV-Vis dos filmes de $FZn^{2+}TR^{3+}/p\text{-czb}$ ($TR = Eu, Tb$) tratados a diferentes temperaturas estão apresentados nas **Figuras 4.4., 4.5. e 4.6.** As medidas foram realizadas após cada deposição pelo processo de *spin-coating*. Comparando-se os espectros de absorção dos filmes de $FZn^{2+}TR^{3+}/p\text{-czb}$ ($TR = Eu, Tb$) com os filmes de FZn^{2+} tratados a 100 °C e 200 °C observa-se uma maior absorção na região do UV dos filmes $FZn^{2+}TR^{3+}/p\text{-czb}$ ($TR = Eu, Tb$). Este aumento de absorção deve-se, provavelmente, à absorção do ligante p-czb. “Flutuações” da absorção dos filmes obtidos a 100 °C foram também evidenciados. Estas flutuações indicam que, provavelmente, não houve um aumento da espessura dos filmes com o número de transferências do sol com a técnica de *spin-coating*.

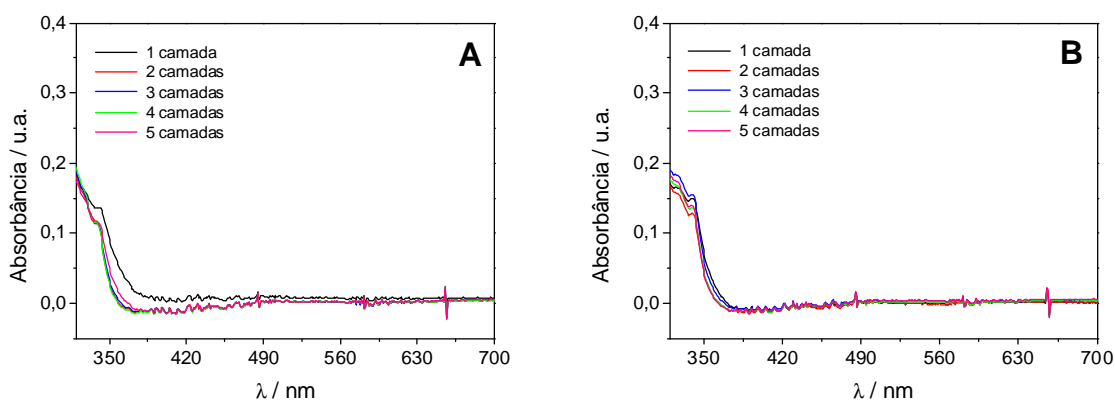


Figura 4.4 Espectros de absorção dos filmes de $FZn^{2+}:Eu^{3+}/p\text{-czb}$ (A), $FZn^{2+}:Tb^{3+}/p\text{-czb}$ (B) tratados a 100 °C.

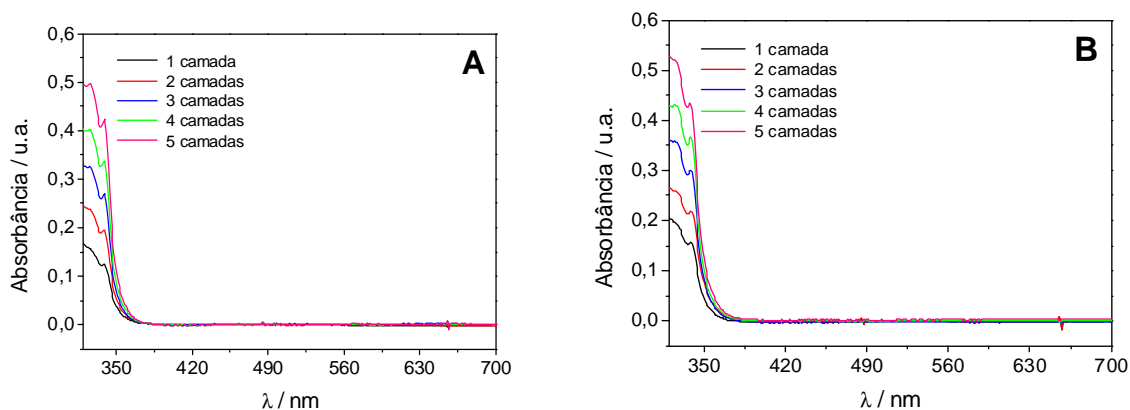


Figura 4.5. Espectros de absorção dos filmes de $FZn^{2+}:Eu^{3+}/p\text{-czb}$ (A), $FZn^{2+}:Tb^{3+}/p\text{-czb}$ (B) tratados a 200 °C.

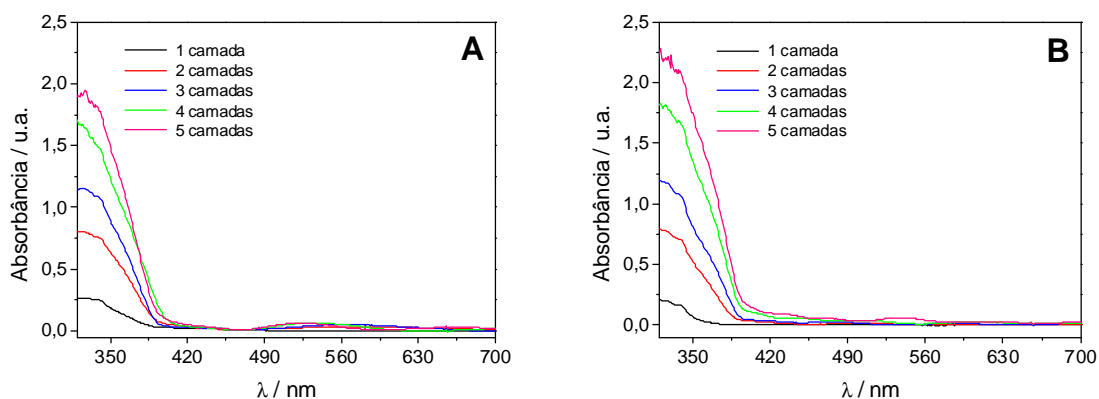


Figura 4.6. Espectros de absorção dos filmes de $FZn^{2+}:Eu^{3+}/p\text{-czb}$ (A), $FZn^{2+}:Tb^{3+}/p\text{-czb}$ (B) tratados a 300 °C.

4.2. Filmes de $FZn^{2+}/p\text{-czb}$

4.2.1. Espectroscopia de Fotoluminescência (PL)

A **Figura 4.7** apresenta o espectro de excitação, com emissão fixada em 405 nm, do filme de $FZn^{2+}/p\text{-czb}$ tratado a 150 °C. O espectro apresenta três bandas largas, em comprimentos de onda de 290, 325 e 340 nm. As bandas observadas são atribuídas às absorções de radiação para os diferentes estados singletes do ligante p-czb.

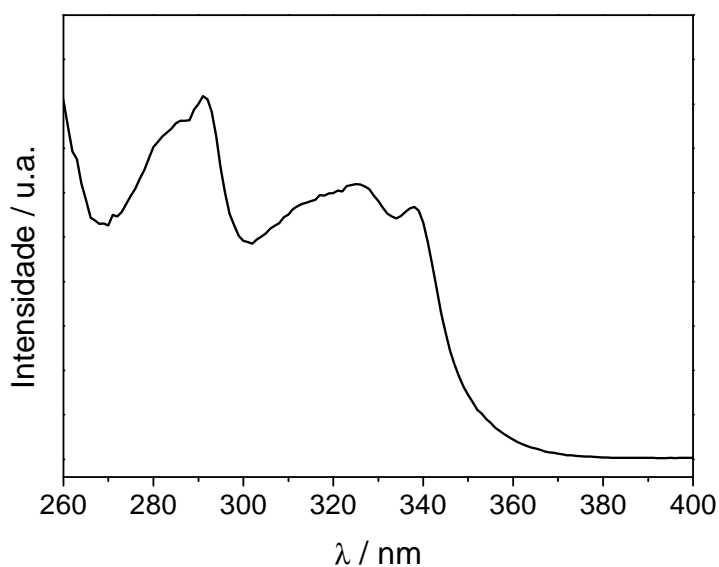


Figura 4.7. Espectro de excitação ($\lambda_{em} = 405$ nm; $f_x = 5$ nm, $f_m = 10$ nm) do filme de $FZn^{2+}/p\text{-czb}$ tratado a 150 °C.

A **Figura 4.8** apresenta os espectros de emissão ($\lambda_{exc} = 340$ nm) do ligante p-czb nos filmes tratados a diferentes temperaturas. Os espectros dos filmes tratados a 50 e 100 °C apresentaram bandas largas de emissão com máximos em 430 e 440 nm; já os espectros dos filmes tratados a 150, 200 e 250 °C apresentaram bandas centradas a 410 nm. Observa-se uma maior intensidade de emissão para o filme tratado a 150 °C; para os filmes obtidos a menores temperaturas, as contribuições vibracionais devido à moléculas do solvente e da matriz orgânica podem contribuir para a desativação da emissão radiativa do ligante. Para os filmes tratados a temperaturas maiores que 150 °C, uma mudança conformacional ou degradação inicial do ligante p-czb com a temperatura ocasionaram uma perda da intensidade de emissão.

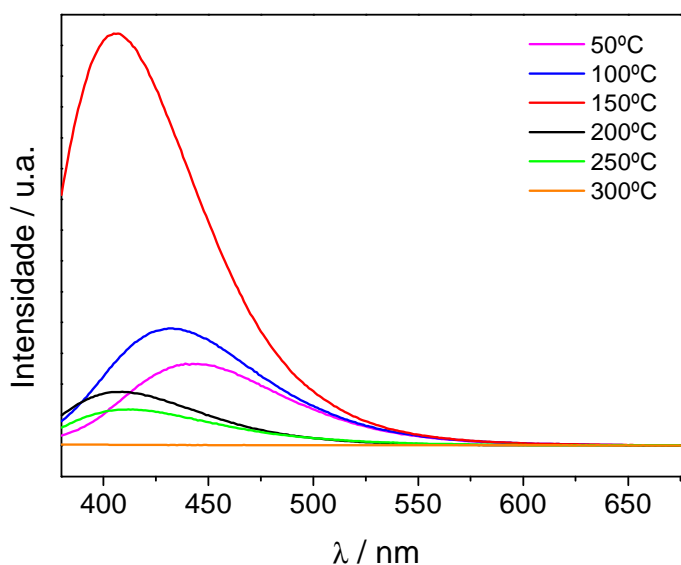


Figura 4.8. Espectros de emissão ($\lambda_{exc} = 290$ nm; $f_x = 1$ nm, $f_m = 0,5$ nm) dos filmes de $FZn^{2+}/p\text{-czb}$ tratados a diferentes temperaturas.

Os processos de emissão denominados fluorescência ocorrem com tempos de vida da ordem de 10 ns e os denominados fosforescência com tempos maiores do que 100 μ s sendo freqüentemente da ordem de ms. A fluorescência pode ser considerada como transição ocorrendo entre estados de mesma multiplicidade (transição permitida) e a fosforescência de diferentes multiplicidades (transição proibida), geralmente $T_1 \rightarrow S$ [78]. Com o objetivo de determinar a origem da emissão do ligante (do primeiro estado excitado singlete S_1 ou do triplete T_1), foram efetuadas medidas de emissão resolvidas no tempo. (**Figura 4.9**). As medidas foram efetuadas com retardamentos (time delay) de 1 ms. Uma banda de baixa intensidade com máximo em ~ 440 nm foi observada. A obtenção dos espectros só foi

possível com fendas de 10 e 5 nm de largura de banda spectral. Estes resultados são indicativos da emissão $T_1 \rightarrow S_0$, sendo, portanto considerada fosforescência. Nos espectros anteriormente obtidos, as bandas de maior intensidade e com máximos de emissão em menores comprimentos de onda (**Figura 4.8**) são devidas às transições $S_1 \rightarrow S_0$. A determinação da energia do estado triplete não foi determinada, utilizando o mesmo procedimento descrito no **Capítulo 3**, devido os espectros dos filmes não serem obtidos à temperatura do nitrogênio líquido.

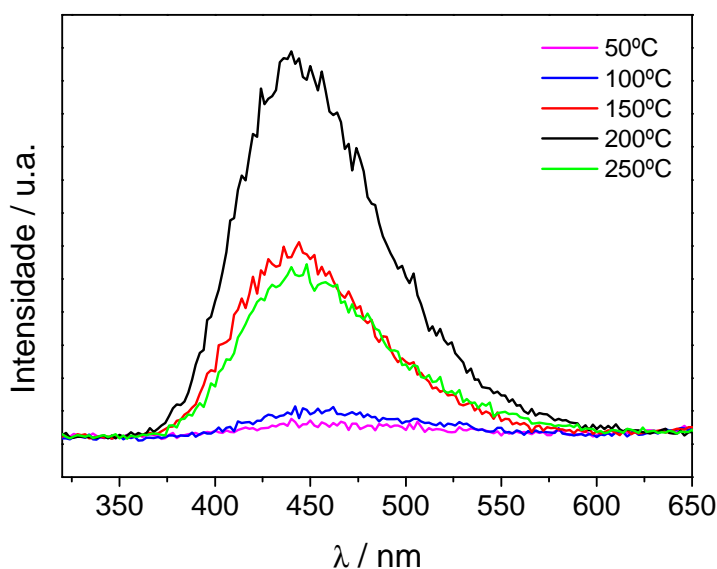


Figura 4.9. Espectros de emissão ($\lambda_{exc} = 290$ nm; $f_x = 10$ nm, $f_m = 5$ nm) resolvidos no tempo dos filmes $FZn^{2+}/p\text{-czb}$ tratados a diferentes temperaturas.

4.2.2. Tempo de Vida

Medidas do tempo de vida da emissão dos filmes tratados a diferentes temperaturas foram realizadas (**Figura 4.10**). As curvas foram obtidas com a excitação fixada em 290 nm e emissão em 440 nm. Sendo as medidas de tempo de vida obtidas por excitação com lâmpada pulsada (~ 3 μ s), não é possível determinar tempos de vida de fluorescência, apenas de fosforescência com tempos de vida superiores a 50 μ s. Para os filmes tratados a 50 e 300 $^{\circ}$ C não foi possível a obtenção dos tempos de vida devido a baixa intensidade das emissões. Para o filme tratado a 100 $^{\circ}$ C, a curva de decaimento foi ajustada a um decaimento monoexponencial, não sendo possível o ajuste de um possível decaimento biexponencial, devido à baixa intensidade de emissão. Como esperado, para sistemas de pouca rigidez e com

moléculas contendo elevadas energias vibracionais, os tempos de vida mostraram-se relativamente baixos. Para os filmes tratados a temperaturas maiores (150, 200 e 250 °C) as curvas foram ajustadas a um decaimento biexponencial, evidenciando a predominância de duas configurações (ou um conjunto de) do ligante. A **Tabela 4.1** apresenta os valores dos tempos de vida obtidos aproximando-se os decaimentos experimentais por curvas exponenciais de primeira (filme de 100 °C) e segunda ordem (filmes de 150, 200 e 250 °C).

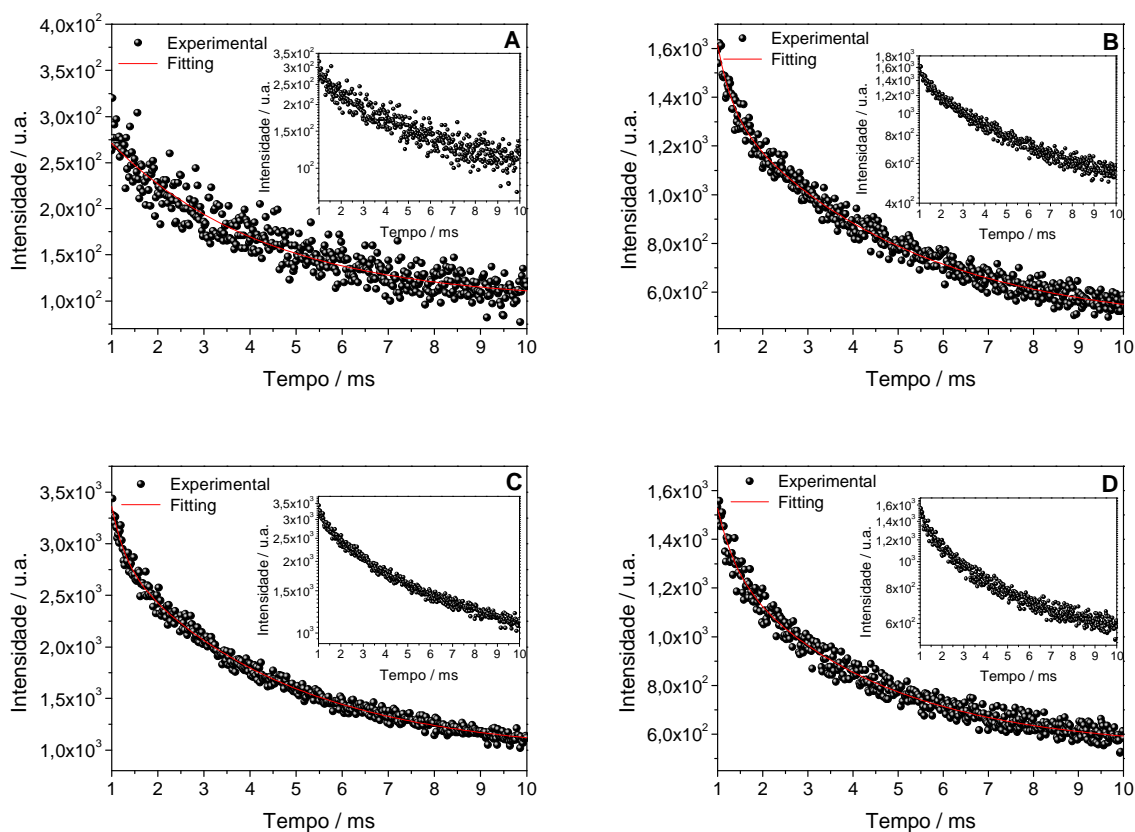


Figura 4.10. Curvas de decaimento dos filmes de $FZn^{2+}:p\text{-czb}$ tratados a (A) 100, (B) 150, (C) 200, e (D) 250 °C. Nos insertos são apresentados os decaimentos \log Intensidade x tempo. $\lambda_{exc} = 290$ nm, $\lambda_{em} = 440$ nm; $f_x = 10$ nm, $f_m = 5$ nm.

Tabela 4.1. Valores dos tempos de vida da fosforescência do ligante p-czb nos filmes de $FZn^{2+}:p\text{-czb}$ tratados a diferentes temperaturas. $\lambda_{exc} = 290$ nm, $\lambda_{em} = 440$ nm; $f_x = 10$ nm, $f_m = 5$ nm.

Temperatura / °C	Tempo de vida τ (ms)	
	τ_1	τ_2
100	$3,36 \pm 0,18$	—
150	$0,32 \pm 0,05$	$4,01 \pm 0,18$
200	$0,29 \pm 0,03$	$3,64 \pm 0,11$
250	$0,38 \pm 0,07$	$3,39 \pm 0,18$

4.3. Filmes de $FZn^{2+}:Gd^{3+}/p\text{-czb}$

4.3.1. Espectroscopia de Fotoluminescência (PL)

Complexos de Gd^{3+} são preparados com o intuito de se determinar a energia do estado triplete T_1 em compostos de coordenação contendo TR. Por apresentar elevado paramagnetismo ($S=7/2$) e efeito de átomo pesado, o Gd^{3+} pode induzir um forte cruzamento intersistema Singlete/Triplete em seus ligantes e consequentemente emissão mais intensa do estado Triplete (Fosforescência) [14].

A **Figura 4.11** apresenta os espectros de excitação e emissão do filme de $FZn^{2+}:Gd^{3+}/p\text{-czb}$ tratado a 200 °C. O espectro de excitação ($\lambda_{em} = 410$ nm) exibe três bandas largas a 290, 325 e 340 nm; como no espectro do filme de $FZn^{2+}/p\text{-czb}$, sem a presença de Gd^{3+} a excitação é realizada diretamente nos níveis de energia do ligante. A emissão do filme $FZn^{2+}:Gd^{3+}/p\text{-czb}$ ($\lambda_{exc} = 290$ nm) apresenta uma forte luminescência na região do azul com uma banda centrada em 410 nm. Os espectros de emissão dos filmes tratados a diferentes temperaturas apresentam bandas largas com máximos entre 410 e 420 nm (**Figura 4.12**). Filmes tratados a 200 °C exibem maior intensidade de emissão. A presença do Gd^{3+} levou a pequenos deslocamentos das bandas para maiores valores de energia em relação aos filmes $FZn^{2+}/p\text{-czb}$.

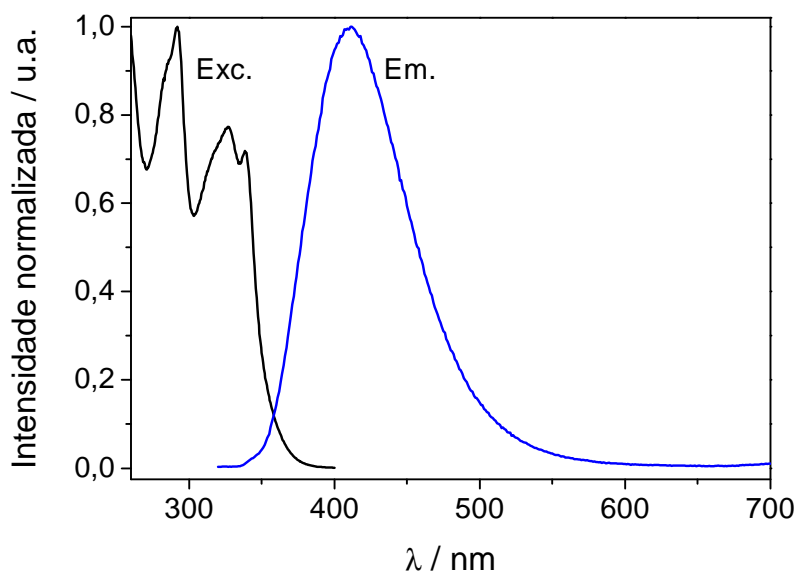


Figura 4.11. Espectros de excitação ($\lambda_{em} = 410$ nm; $f_x = 5$ nm, $f_m = 10$ nm) e emissão ($\lambda_{exc} = 290$ nm; $f_x = 5$ nm, $f_m = 10$ nm) do filme de $FZn^{2+}:Gd^{3+}/p\text{-czb}$ tratado a 200 °C.

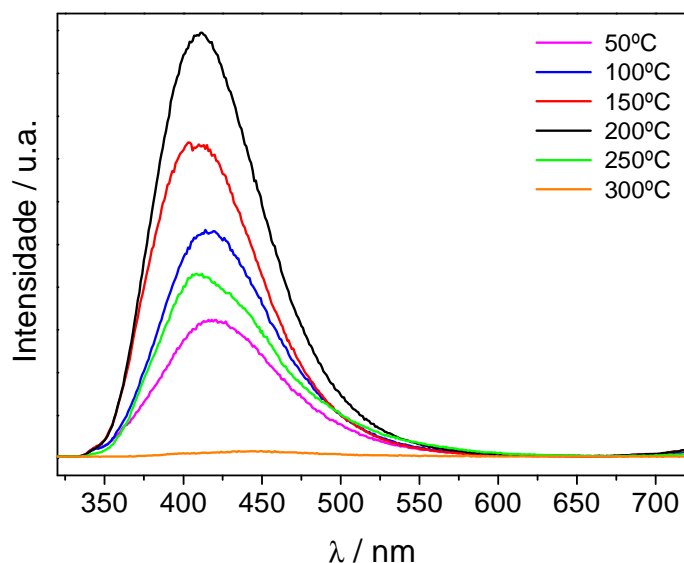


Figura 4.12. Espectros de emissão ($\lambda_{exc} = 290$ nm; $f_x = 1$ nm, $f_m = 0,5$ nm) dos filmes de $FZn^{2+}:Gd^{3+}/p\text{-czb}$ tratados a diferentes temperaturas.

Como descrito no **Capítulo 3**, através do espectro de emissão do complexo $[Gd(p\text{-czb})_3(H_2O)_2]$ a energia do estado triplete do p-czb foi determinada como sendo ~ 23250 cm^{-1} . Nos filmes de $FZn^{2+}:Gd^{3+}/p\text{-czb}$, a determinação da energia do estado triplete do p-czb não foi possível ser determinada devido os espectros de emissão dos filmes não serem obtidos à temperatura do nitrogênio líquido.

Espectros de emissão resolvidos no tempo (**Figura 4.13**) foram obtidos para se determinar a origem da emissão do ligante (do primeiro estado excitado singlete S_1 ou do triplete T_1). As medidas foram efetuadas com retardamentos (*time delay*) de 1 ms. Como nos filmes $FZn^{2+}/p\text{-czb}$ uma banda de baixa intensidade com máximo em ~ 440 nm foi observada.

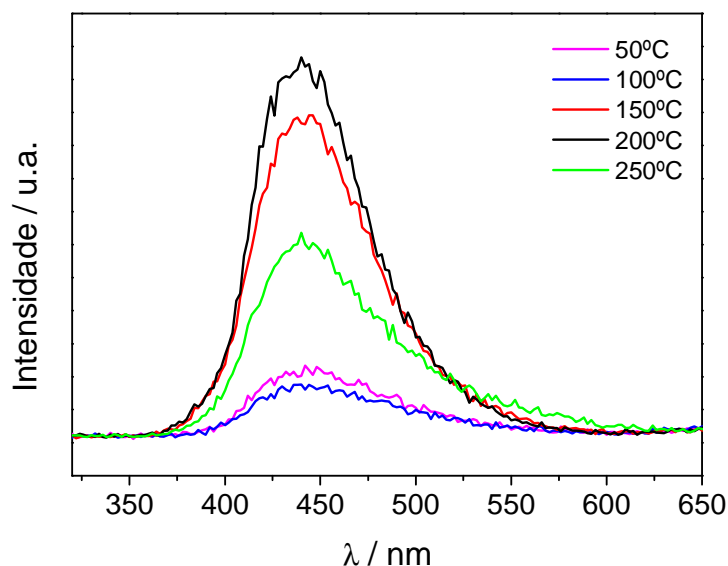


Figura 4.13. Espectros de emissão ($\lambda_{exc} = 290$ nm) resolvidos no tempo ($f_x = 10$ nm; $f_m = 5$ nm) dos filmes de $FZn^{2+}:Gd^{3+}/p\text{-czb}$ tratados a diferentes temperaturas.

4.3.2. Tempo de Vida

Medidas cinéticas da emissão referentes à fosforescência do ligante do estado tripleto T_1 para o estado singlete S_0 foram realizadas (**Figura 4.14**). As curvas foram ajustadas a um decaimento monoexponencial para o filme tratado a 50°C e a um decaimento bi-exponencial para os filmes tratados a maiores temperaturas. Os valores dos tempos de vida estão apresentados na **Tabela 4.2**. Medidas de tempos de vida são de difícil interpretação, uma vez que seria esperada uma diminuição do número de moléculas de água com o aquecimento. Num ambiente com várias espécies que podem promover (como, por exemplo, o Gd^{3+}) ou desativar a emissão do tripleto (H_2O , OH^- , acetato, lactato, Cl^- , etanol), a retirada do solvente com o aquecimento pode também permitir a aproximação deste e de outros “*quencher*” aos centros emissores causando o aparente paradoxo de menor número total de moléculas de água e menor intensidade de emissão. A maior rigidez provocada pela perda de solvente e conseqüente aumento da concentração de centros emissores deve ser sempre considerada. Uma comparação entre os valores de tempos de vida apresentados nas **Tabelas 4.1 e 4.2** indica uma pequena influência nas propriedades fotofísicas causada pela presença do Gd^{3+} nos filmes. As baixas intensidades de fosforescência dificultam uma melhor interpretação dos resultados.

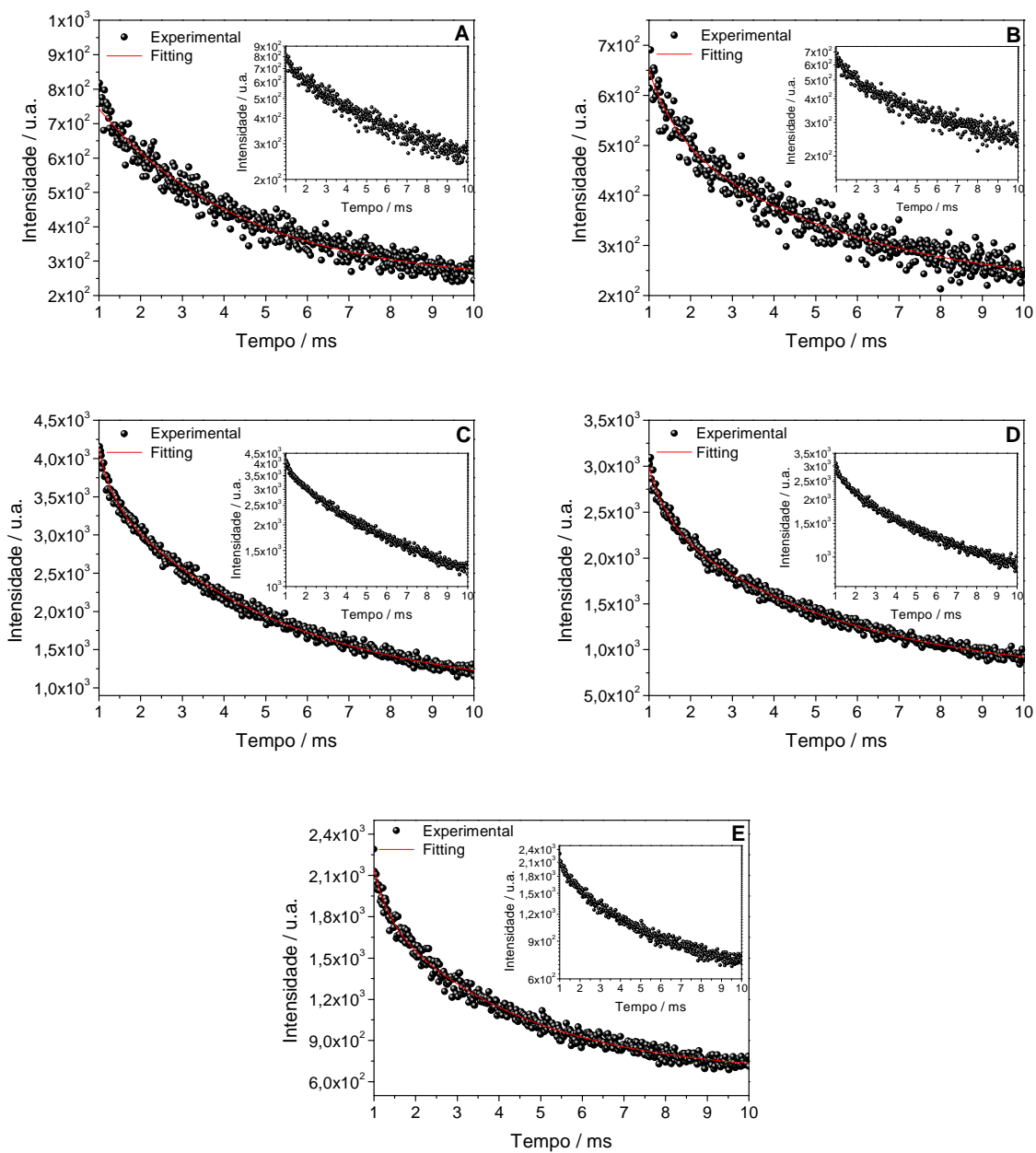


Figura 4.14. Curvas de decaimento dos filmes de $FZn^{2+}:Gd^{3+}/p\text{-czb}$ tratados a (A) 50, (B) 100, (C) 150, (D) 200 e (E) 250 °C. Nos insertos são apresentados os decaimentos \log Intensidade x tempo. $\lambda_{exc} = 290$ nm, $\lambda_{em} = 440$ nm; $f_x = 10$ nm, $f_m = 5$ nm.

Tabela 4.2. Valores dos tempos de vida da fosforescência do ligante p-czb nos filmes de $FZn^{2+}:Gd^{3+}/p\text{-czb}$ tratados a diferentes temperaturas. $\lambda_{exc} = 290$ nm, $\lambda_{em} = 440$ nm; $f_x = 10$ nm, $f_m = 5$ nm.

Temperatura / °C	Tempo de vida τ (ms)	
	τ_1	τ_2
50	$3,48 \pm 0,11$	—
100	$0,64 \pm 0,19$	$4,51 \pm 0,74$
150	$0,31 \pm 0,03$	$4,24 \pm 0,11$
200	$0,44 \pm 0,05$	$4,31 \pm 0,18$
250	$0,33 \pm 0,05$	$3,41 \pm 0,13$

4.4. Filme de $FZn^{2+}:Eu^{3+}/p\text{-czb}$

4.4.1. Espectroscopia de Fotoluminescência (PL)

Os espectros de excitação dos filmes de $FZn^{2+}:Eu^{3+}/p\text{-czb}$ (**Figura 4.15**) mostram-se idênticos aos dos filmes contendo Gd^{3+} apresentados na **Figura 4.11**, indicando que a excitação nestes filmes é também realizada diretamente através das bandas do ligante. A **Figura 4.15** apresenta os espectros de excitação e emissão do filme $FZn^{2+}:Eu^{3+}/p\text{-czb}$ tratado a 200 °C. O espectro de excitação, com emissão fixada na banda correspondente à transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ (615 nm), apresenta três bandas largas, em comprimentos de onda de 290, 325 e 340 nm. A excitação através das bandas relativas às transições intraconfiguracionais $f-f$ do Eu^{3+} (exemplo: $^7F_0 \rightarrow ^5L_6$ em 394 nm) não são observadas. O espectro de emissão exibe bandas a 578, 590, 615, 650 e 697 nm, atribuídas às transições do $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ ($J = 0, 1, 2, 3, 4$) do Eu^{3+} , com a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ mais intensa (transição hipersensitiva). O processo de transferência de energia do ligante p-czb para o Eu^{3+} , como relatado para o complexo $[Eu(p\text{-czb})_3(H_2O)_2]$ não é eficiente, uma vez que a energia do estado triplete do ligante p-czb (23.800 cm^{-1}) é próxima dos níveis de maior energia ($^5D_3 - 24.400 \text{ cm}^{-1}$; $^5L_6 - 25.200 \text{ cm}^{-1}$; 5L_7 ; 5D_4 ; etc) do Eu^{3+} e pode ocorrer retrotransferência de energia destes níveis para o nível triplete T_1 do ligante [79]. A emissão observada na forma de uma banda larga abaixo de 650 nm é atribuída à fluorescência do ligante, pois é suprimida quando obtemos o espectro resolvido no tempo (**Figura 4.17**). Considerações relativas à largura da banda em 578 nm ($^5D_0 \rightarrow ^7F_0$), que permitiriam um possível conhecimento do número de ambientes de simetria, são limitadas pela complexidade da vizinhança ao redor do Eu^{3+} . Podemos afirmar que a

largura da mesma à meia altura $> 50 \text{ cm}^{-1}$ é indicativa de mais de uma espécie, semelhante a um sistema polimérico [9]; as condições experimentais como a largura de banda espectral de 1 nm (30 cm^{-1}) também limitam maiores conclusões.

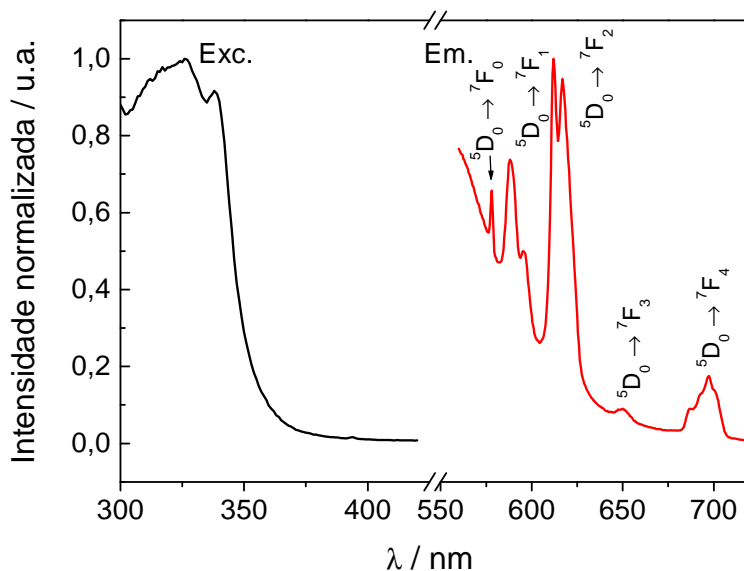


Figura 4.15. Espectros de excitação ($\lambda_{em} = 615 \text{ nm}$; $f_x = 1 \text{ nm}$, $f_m = 2 \text{ nm}$) e emissão ($\lambda_{exc} = 290 \text{ nm}$; $f_x = 5 \text{ nm}$, $f_m = 1 \text{ nm}$) do filme de $FZn^{2+}/Eu^{3+}:p\text{-czb}$ tratado a $200 \text{ }^\circ\text{C}$.

Espectros de emissão dos filmes tratados a 100 , 200 e $300 \text{ }^\circ\text{C}$ foram obtidos (**Figura 4.16**); os filmes obtidos a $200 \text{ }^\circ\text{C}$ apresentaram maior intensidade de emissão. A menor intensidade de emissão do filme tratado a $100 \text{ }^\circ\text{C}$, também pode ser explicada pelos decaimentos não-radiativos devido às moléculas de água, solvente e da matéria orgânica da própria matriz do filme. Já o filme tratado a $300 \text{ }^\circ\text{C}$ apresenta baixa luminescência devido às mudanças conformacionais e ao provável início da decomposição do ligante p-czb.

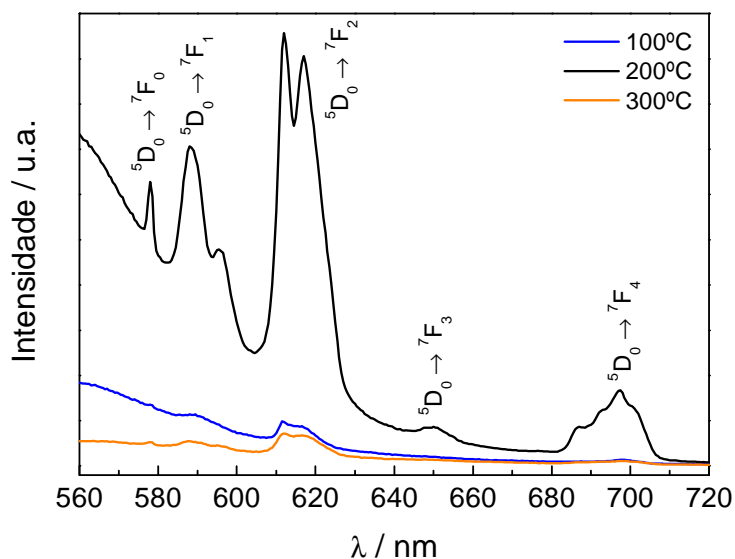


Figura 4.16. Espectros de emissão ($\lambda_{exc} = 290$ nm; $f_x = 5$ nm, $f_m = 1$ nm) dos filmes de $FZn^{2+}/Eu^{3+}:p\text{-czb}$ tratados a diferentes temperaturas.

Para suprimir a emissão do ligante, espectros resolvidos no tempo, com retardo no tempo de 1 ms, foram obtidos para os filmes tratados a 50, 100, 150, 200, 250 e 300 °C (**Figura 4.17**). A emissão do ligante (fluorescência) não é evidenciada no espectro de emissão resolvido no tempo devido ao curto tempo de vida do estado excitado singlete do ligante e consequentemente a emissão observada é devida somente ao Eu^{3+} . A fosforescência do ligante de baixa intensidade e com tempos de vida da ordem de 4 ms (**Figura 4.13**) não é observada. As mesmas bandas atribuídas às transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ ($J = 0, 1, 2, 3, 4$) do Eu^{3+} foram observadas. Como os espectros foram obtidos com uma lâmpada pulsada de xenônio, de 150 W, as intensidades de emissão em relação aos espectros obtidos com uma lâmpada contínua de xenônio, de 450 W, são bem menos intensas, sendo necessário o uso de maiores fendas.

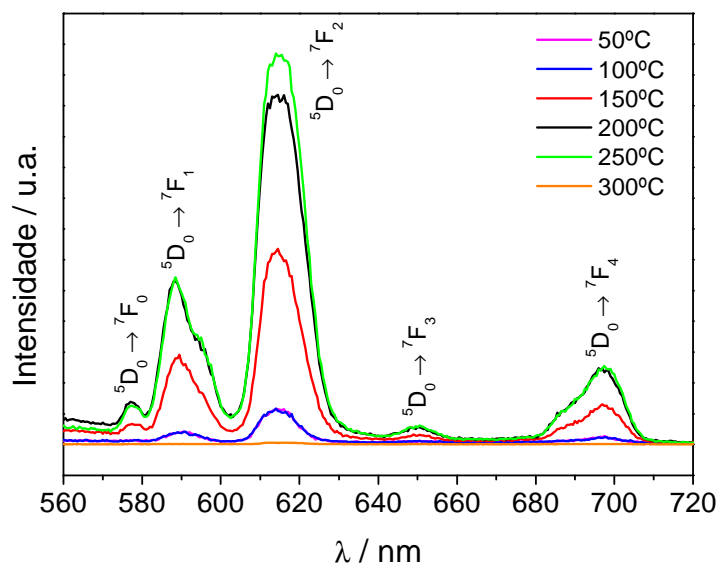


Figura 4.17. Espectros de emissão resolvidos no tempo ($\lambda_{exc} = 290$ nm; $f_x = 10$ nm, $f_m = 5$ nm) dos filmes de $FZn^{2+}/Eu^{3+}:p\text{-czb}$ tratados a diferentes temperaturas.

A relação entre as áreas das bandas relativas à transição hipersensitiva ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ e a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ permite obter informações do ambiente em torno do íon Eu^{3+} . Devido à transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ ser de caráter dipolo-elétrico (DE) suas intensidades são fortemente dependentes da simetria e do ambiente ao redor do íon. A transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ é permitida pelo mecanismo de dipolo-magnético (DM), sendo muito pouco influenciada pelo ambiente de coordenação e, geralmente, é tomada como um padrão para medir as intensidades relativas das outras bandas do espectro de emissão. Vários autores tentam interpretar o valor da relação das áreas ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2 / {}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ com a simetria ao redor do Eu^{3+} , quanto maior a relação menor é a simetria do complexo e maior é o caráter de covalência da interação ligante- Eu^{3+} . Em um sistema com centro de inversão a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ (DM) será a mais intensa, uma vez que a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ (DE) é proibida [80]. Foster et al [81,82] consideram a relação ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2 / {}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ como função da polarizabilidade do ligante (maiores valores para ligantes mais polarizáveis). A **Tabela 4.3** apresenta os valores das relações entre as áreas das bandas relativas às transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ e ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ em função da temperatura de aquecimento dos filmes. Os valores encontrados demonstram a presença do ambiente de simetria em torno do íon afastado de um sistema com centro de inversão e com pouca dependência das temperaturas de aquecimento.

4.4.2. Tempo de Vida

A **Figura 4.18** apresenta as curvas de decaimento referentes à transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ do Eu^{3+} . Fixou-se a excitação em 290 nm e a emissão em 615 nm. As curvas de decaimento apresentaram um comportamento bi-exponencial. Para os filmes aquecidos a 50 e 100 °C, este comportamento é provavelmente devido à presença da emissão do p-czb considerando a baixa emissão do Eu^{3+} . Os valores com menor tempo de vida ($\sim 0,3$ ms) corresponderiam ao menor tempo de vida da fosforescência do ligante, não havendo participação das emissões de maior tempo vida (~ 4 ms) devido à sua baixa intensidade (**Tabelas 4.1 e 4.2**). Para os filmes que apresentam maior intensidade de emissão (150, 200 e 250 °C) a participação do ligante deixa de ser significativa e os valores encontrados de $\sim 0,7$ ms e ~ 2 ms podem ser atribuídos à presença de pelo menos dois ambientes (ou um conjunto de) ao redor do Eu^{3+} no sistema.

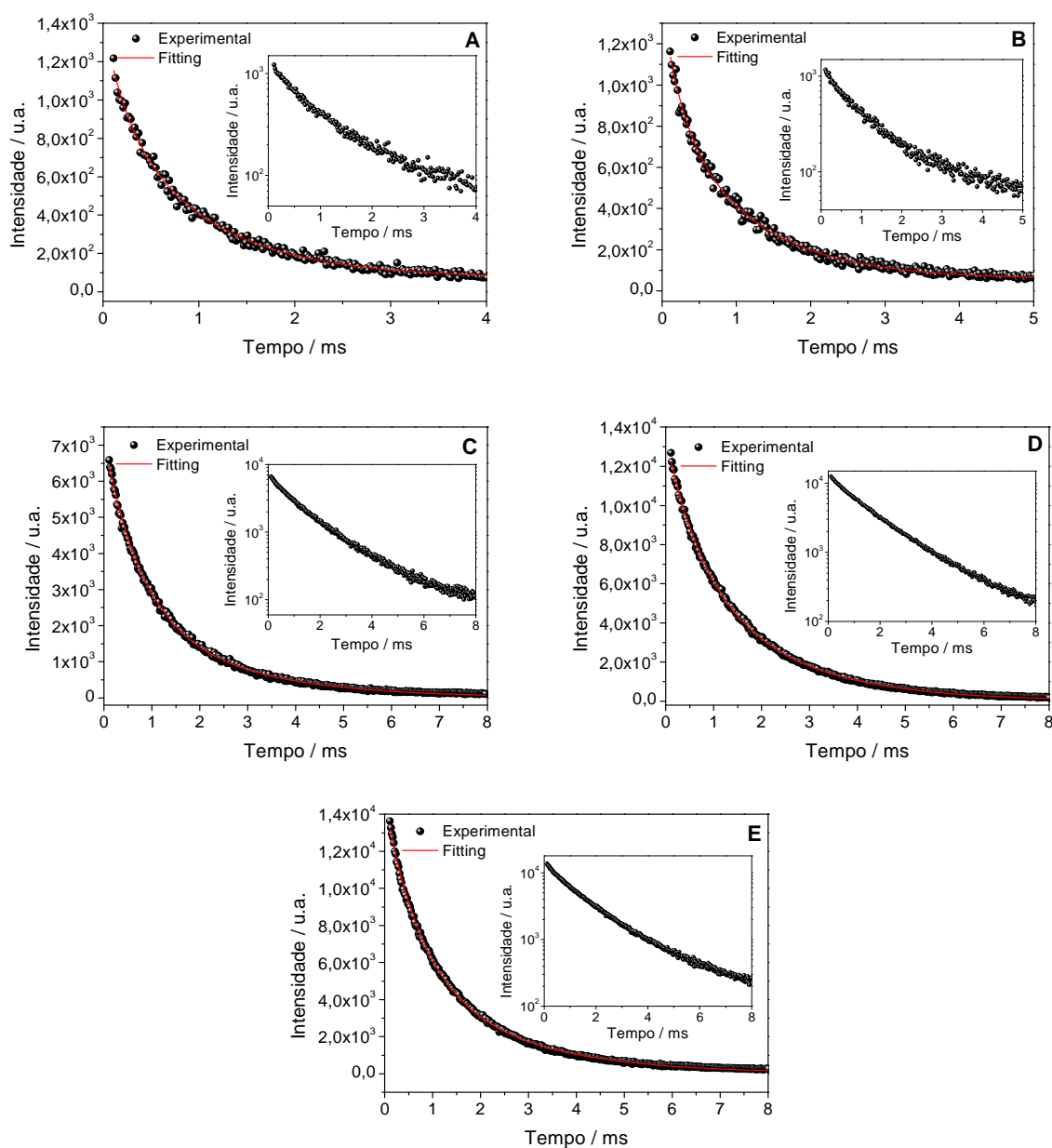


Figura 4.18. Curvas de decaimento dos filmes de $FZn^{2+}:Eu^{3+}/p\text{-czb}$ tratados a (A) 50, (B) 100, (C) 150, (D) 200 e (E) 250 °C. Nos inserts são apresentados os decaimentos \log Intensidade x tempo. $\lambda_{exc} = 290$ nm, $\lambda_{em} = 440$ nm; $f_x = 10$ nm, $f_m = 5$ nm.

Tabela 4.3. Número de moléculas de água coordenadas ao Eu³⁺ (q); tempos de vida da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ (τ_1 e τ_2) e a relação entre as áreas das bandas relativas às transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ em relação à $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ dos filmes de FZn²⁺:Eu³⁺/p-czb. $\lambda_{exc} = 290$ nm, $\lambda_{em} = 440$ nm; $f_x = 10$ nm, $f_m = 5$ nm.

Temperatura/°C	q^*	Tempo de vida τ (ms)		$0 \rightarrow 2/0 \rightarrow 1$
		τ_1	τ_2	
50	1	0,25 ± 0,04	1,00 ± 0,03	3,0
100	1	0,26 ± 0,03	1,12 ± 0,03	2,9
150	0 e 1	0,74 ± 0,02	2,21 ± 0,05	2,5
200	0 e 1	0,75 ± 0,02	2,01 ± 0,03	2,5
250	0 e 1	0,74 ± 0,02	2,21 ± 0,04	2,8

* Calculado conforme [27] e com um erro de +/- 1.

$$q_{50,100} = 1,05 \left(\frac{1}{1} - 0,2 \right) = 0,84$$

$$q(1)_{150-250} = 1,05 \left(\frac{1}{0,75} - 0,2 \right) = 1,1 \quad q(2)_{150-250} = 1,05 \left(\frac{1}{2,1} - 0,2 \right) = 0,3$$

O valor de 0,2 foi obtido como descrito no item 3.2.3 [27], sendo a média da relação das intensidades das transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_1 / ^5D_0 \rightarrow ^7F_{0,1,2,3,4}$ igual a 0,25, obtida da **Figura 4.17**.

4.4. Filme de FZn²⁺:Tb³⁺/p-czb

4.4.1. Espectroscopia de Fotoluminescência

Espectros de emissão e excitação dos filmes de FZn²⁺:Tb³⁺/p-czb foram obtidos (**Figura 4.19**). O espectro de excitação, como nos filmes descritos anteriormente, consistem de bandas a 295, 325 e 340 nm. O espectro de emissão apresenta quatro bandas com máximos a 488 nm ($^5D_4 \rightarrow ^7F_6$), 543 nm ($^5D_4 \rightarrow ^7F_5$), 585 nm ($^5D_4 \rightarrow ^7F_4$) e 622 nm ($^5D_4 \rightarrow ^7F_3$). Uma banda larga, atribuída à emissão do ligante (fluorescência) é observada em comprimentos de onda menores que 600 nm. Como a energia do estado tripleto T₁ do ligante p-czb é de 23.800 cm⁻¹ (**Figura 3.14**), cerca de 3300 cm⁻¹ maior que o nível 5D_4 do Tb³⁺ (20.500 cm⁻¹), a transferência de energia é muito eficiente, não havendo retrotransferência para o estado T₁ do ligante [77] e uma forte emissão na região do verde é observada; conseqüentemente, ao

contrário do que se observa para o Eu^{3+} , o p-czb é um eficiente ligante transferidor de energia para o Tb^{3+} . A dependência da intensidade com a temperatura de tratamento térmico também foi analisada (**Figura 4.20**); observou-se o mesmo comportamento como nos filmes de $FZn^{2+}:Eu^{3+}/p\text{-czb}$.

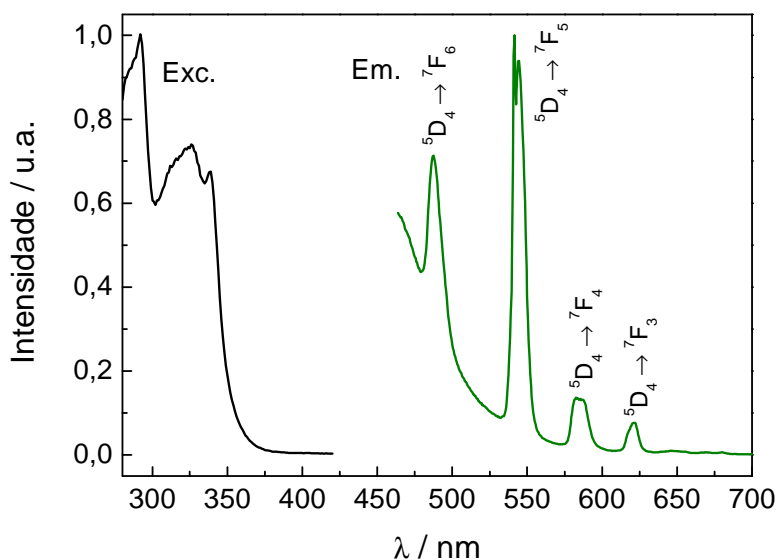


Figura 4.19. Espectros de emissão ($\lambda_{exc} = 290$ nm; $f_x = 2$ nm, $f_m = 0,5$ nm) e excitação ($\lambda_{em} = 543$ nm; $f_x = 1$ nm, $f_m = 0,5$ nm) do filme de $FZn^{2+}:Tb^{3+}/p\text{-czb}$ tratado a 200 °C.

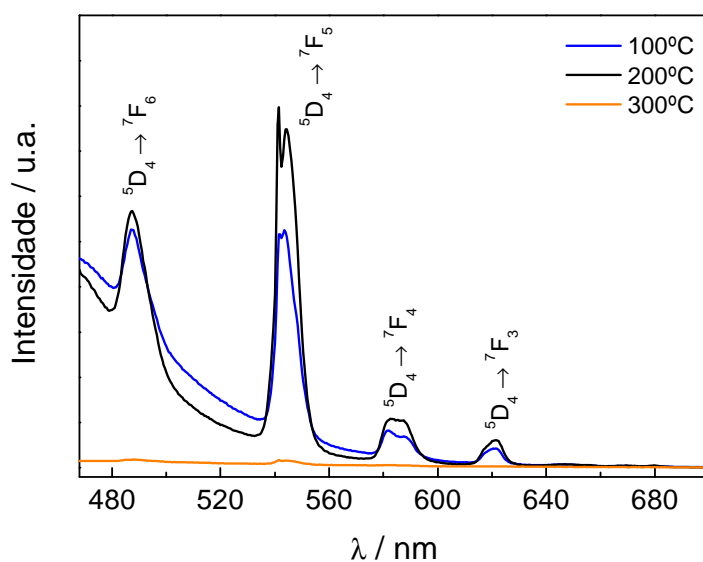


Figura 4.20. Espectros de emissão ($\lambda_{exc} = 290$ nm; $f_x = 1$ nm, $f_m = 0,5$ nm) dos filmes de $FZn^{2+}:Tb^{3+}/p\text{-czb}$ tratados a diferentes temperaturas.

Medidas da emissão do Tb^{3+} resolvidas no tempo (retardo no tempo de 1 ms) foram realizadas para os filmes tratados a diferentes temperaturas (**Figura 4.21**). Devido à eficiência do ligante p-czb para o Tb^{3+} , os espectros mostraram-se com alta intensidade. As mesmas bandas de emissão do Tb^{3+} , ligeiramente alargadas assim como nos espectros obtidos com lâmpada contínua, foram observadas.

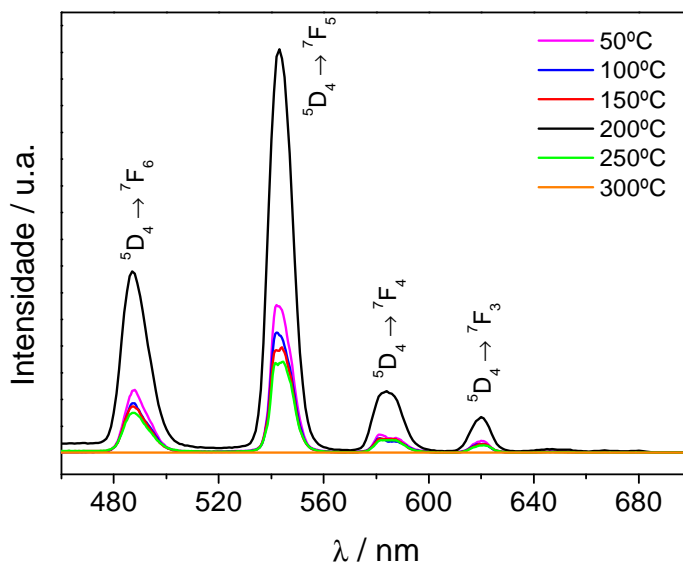


Figura 4.21. Espectros de emissão, resolvidos no tempo ($\lambda_{exc} = 290$ nm; $fx = 5$ nm, $fm = 5$ nm) dos filmes de $FZn^{2+}:Tb^{3+}/p\text{-czb}$ tratados a diferentes temperaturas.

4.4.2. Tempo de Vida

A **Figura 4.22** apresenta as curvas de decaimento referentes ao nível 5D_4 do Tb^{3+} monitorado através da transição $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ dos filmes de $FZn^{2+}:Tb^{3+}/p\text{-czb}$. Nestes filmes, como pode ser observado, os valores de intensidade (ainda que relativos) de emissão do Tb^{3+} são muito maiores, em consequência, a possível participação de emissão do ligante é desprezível e as curvas podem ser ajustadas a um decaimento monoexponencial, indicando a prevalência de um ambiente, ou vários muito semelhantes, ao redor do Tb^{3+} . Os tempos de vida para os filmes tratados a maiores temperaturas foram mais altos, devido a menores perdas não-radiativas, através das moléculas de solvente (**Tabela 4.4**). Neste caso não podemos fazer as considerações efetuadas para o composto $Tb(p\text{-czb})_3(H_2O)_2$ como descrito no ítem **3.3.4**, por não ser possível a determinação experimental do número de moléculas de água. No entanto, se considerarmos a mesma taxa de decaimento radiativo no composto

($= 0,74 \text{ ms}^{-1}$), obteríamos os valores que seriam aproximados a zero em todas as temperaturas.

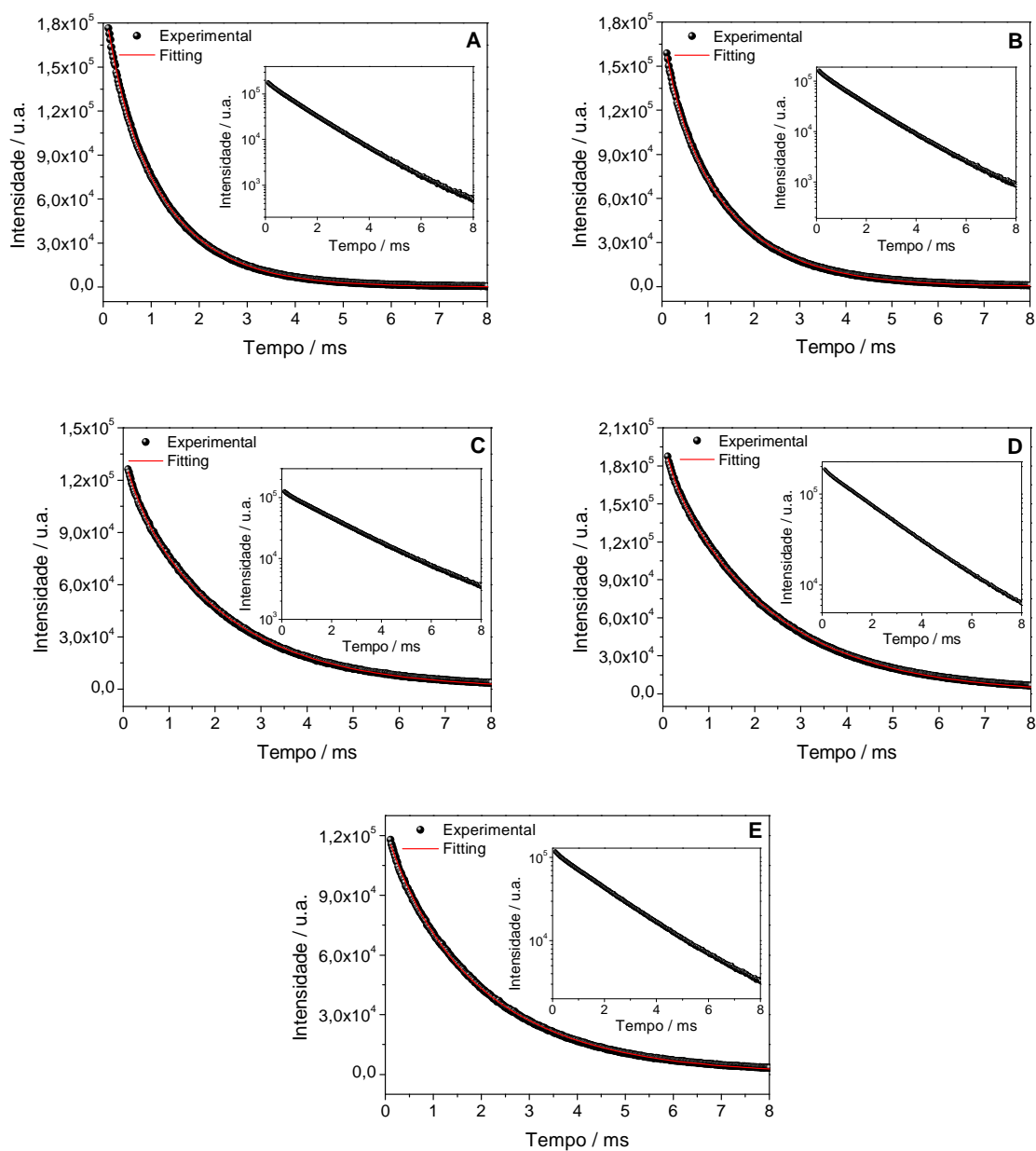


Figura 4.22. Curvas de decaimento do estado excitado 5D_4 do Tb^{3+} dos filmes de $FZn^{2+}:Tb^{3+}/p\text{-czb}$ tratados a (A) 50, (B) 100, (C) 150, (D) 200 e (E) 250 °C. Nos inserts são apresentados os decaimentos \log Intensidade x tempo. $\lambda_{exc} = 290 \text{ nm}$, $\lambda_{em} = 543 \text{ nm}$; $f_x = 5 \text{ nm}$, $f_m = 5 \text{ nm}$.

Tabela 4.4. Valores dos tempos de vida relativo à transição $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ dos filmes de $FZn^{2+}:Tb^{3+}/p\text{-czb}$ tratados a diferentes temperaturas. $\lambda_{exc} = 290$ nm, $\lambda_{em} = 543$ nm; $f_x = 5$ nm, $f_m = 5$ nm.

Temperatura / °C	Tempo de vida τ (ms)
50	$1,12 \pm 0,01$
100	$1,27 \pm 0,01$
150	$1,94 \pm 0,01$
200	$2,12 \pm 0,01$
250	$1,92 \pm 0,01$

4.5. Coordenadas de Cromaticidade

O diagrama de cromaticidade (**Figura 4.23**) e suas respectivas coordenadas foram obtidos utilizando o Spectra Lux Software [36] a partir do espectro de emissão (**Figura 4.11**) do filme de $FZn^{2+}:Gd^{3+}/p\text{-czb}$ tratado a 200 °C. As coordenadas obtidas a partir do diagrama foram: $x = 0,16$ e $y = 0,08$ (padrão azul CIE: $x = 0,15$; $y = 0,06$ [35]), indicando que este filme apresenta características de cor de um bom candidato a luminóforo azul.

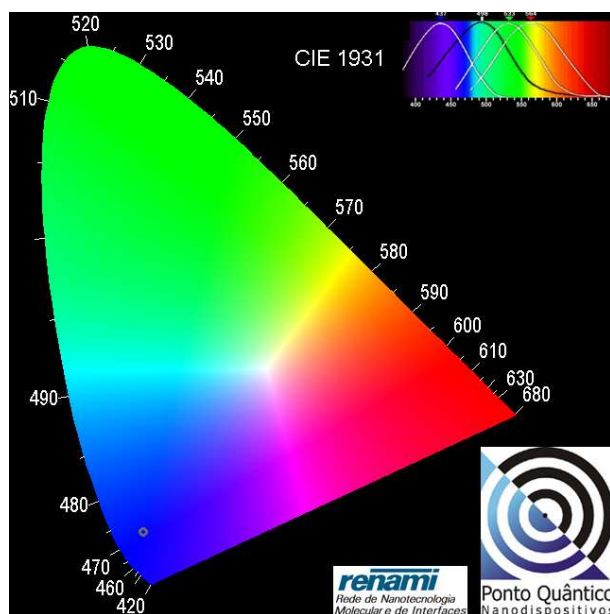


Figura 4.23. Diagrama de cromaticidade do filme de $FZn^{2+}:Gd^{3+}/p\text{-czb}$ tratado a 200 °C.

4.6. Difractometria de Raios-X (XRD)

Filmes de $FZn^{2+}:Tb^{3+}/p\text{-czb}$ tratados a 100, 200 e 300 °C foram analisados por difratometria de raios-X (XRD). Para os filmes tratados termicamente a 100 e 200 °C não foi possível verificar a existência da formação de ZnO por DRX, devido, provavelmente, à grande quantidade de matéria orgânica ainda presente. A **Figura 4.24** apresenta o difratograma de raios-X do filme tratado a 300 °C. Analisando aos difratogramas, percebe-se a existência da formação de planos cristalinos, referentes aos planos de difração (100), (002) (101), (110) e (112) com orientação preferencial no plano (002) devido à fase cristalina hexagonal do tipo wurtzita do ZnO. Observa-se um pico alargado de difração na região entre 22 e 25° e 38 e 40°, referente, provavelmente, ao substrato utilizado.

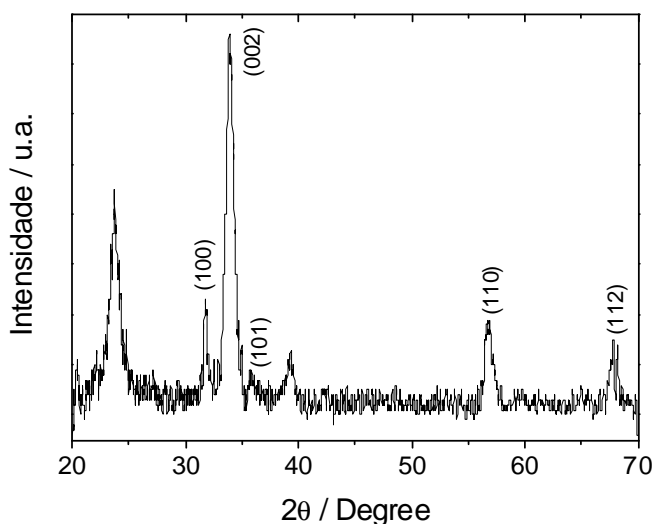


Figura 4.24. Difractograma de raios-X do filme de $FZn^{2+}:Tb^{3+}/p\text{-czb}$ tratado a 300 °C.

4.7. Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM e FESEM)

As superfícies dos filmes de $FZn^{2+}:Gd^{3+}/p\text{-czb}$ tratados a temperaturas de 100, 200 e 300 °C foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (FESEM) (**Figuras 4.25, 4.26 e 4.27**). As superfícies dos filmes tratados a 100 e 200 °C apresentaram-se lisas e os filmes mostraram-se homogêneos. A presença de alguns poros

superfície dos filmes tratados a 100 e 200 °C pode ser devida à evaporação do solvente durante o tratamento térmico. A formação inicial de partículas de ZnO no filme tratado a 200 °C pode ser evidenciada. Partículas de ZnO, com diâmetro variando de 30 a 100 nm, confirmadas também pelo espectro de UV-Vis, , podem ser observadas para os filmes tratados a 300 °C.

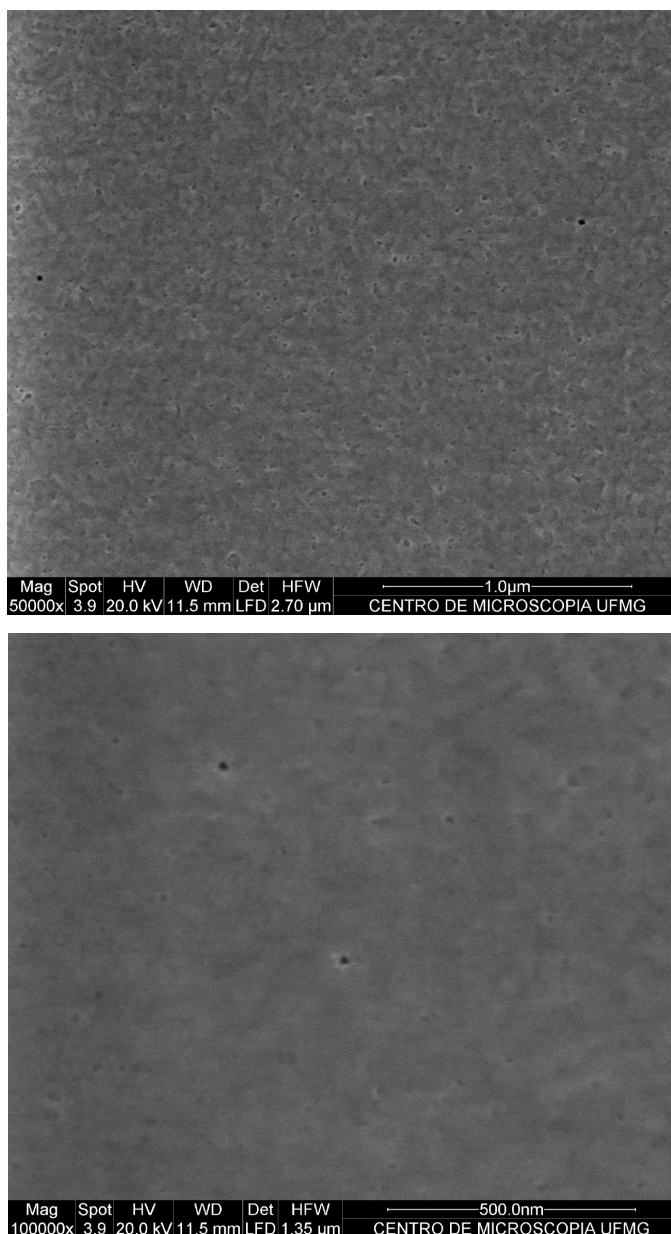


Figura 4.25. Micrografias de FESEM da superfície do filme de $FZn^{2+}:Gd^{3+}/p\text{-czb}$ tratado a 100 °C.

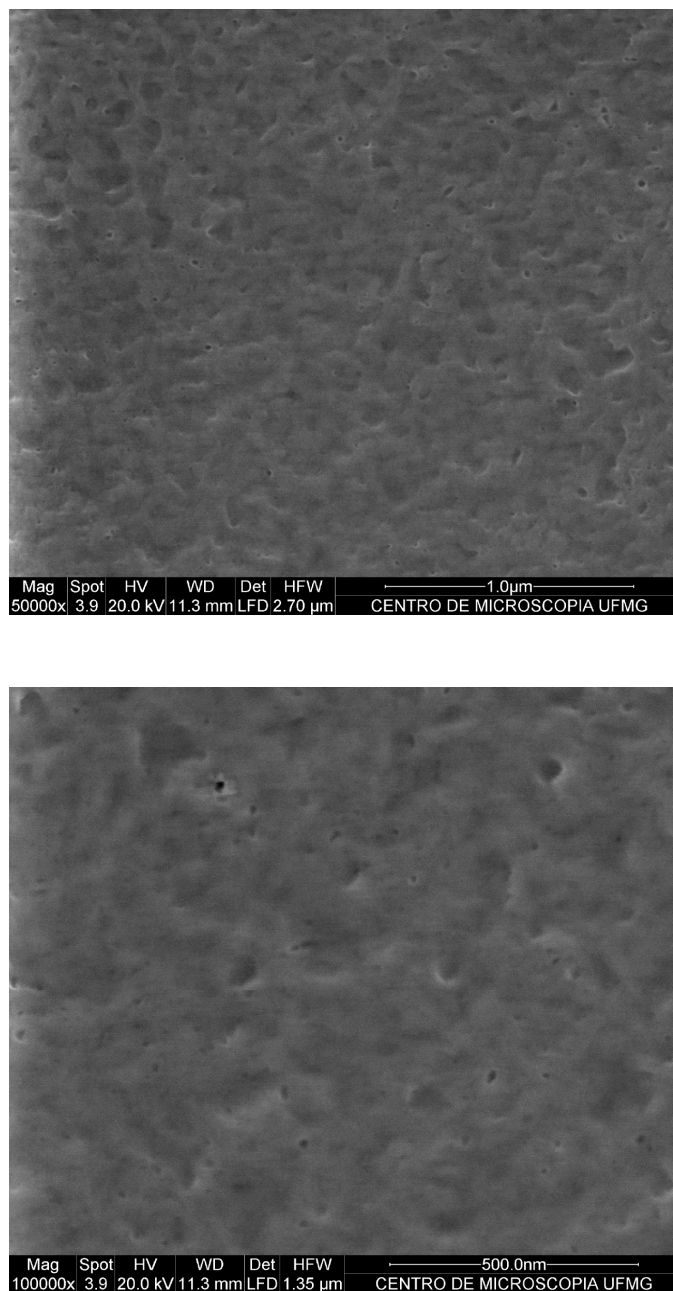


Figura 4.26. Micrografias de FESEM da superfície do filme de $FZn^{2+}:Gd^{3+}/p\text{-czb}$ tratado a 200 °C.

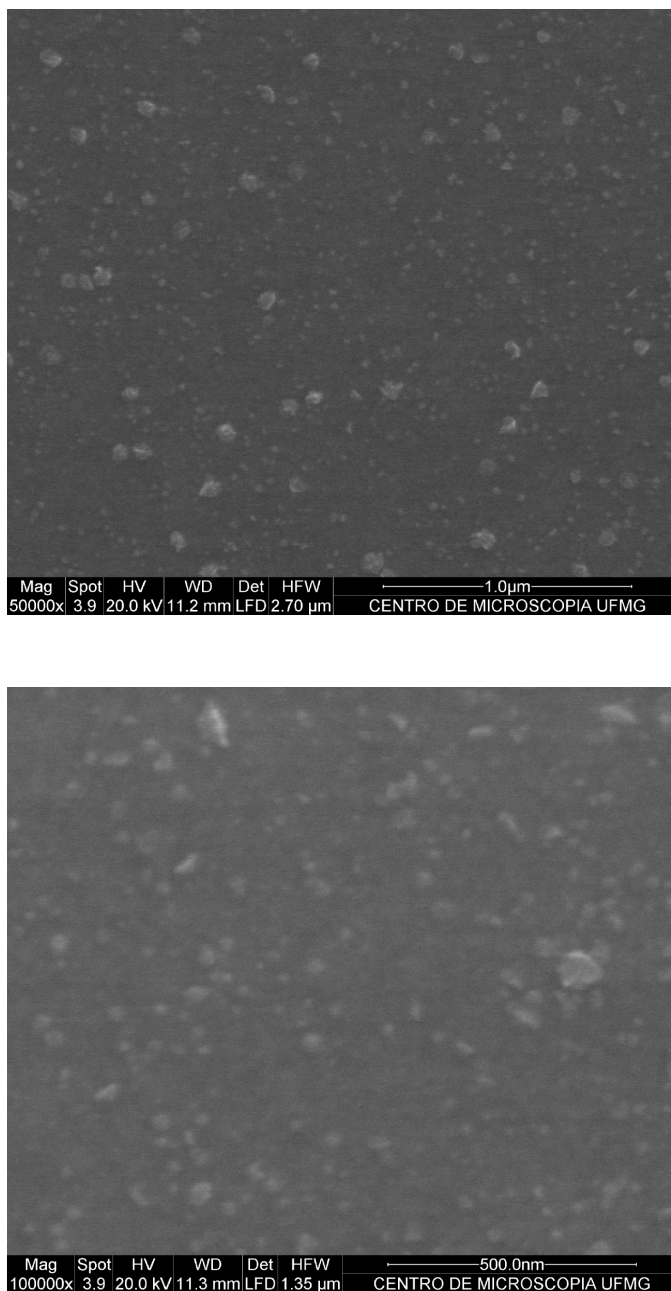


Figura 4.27. Micrografias de FESEM da superfície do filme de $FZn^{2+}:Gd^{3+}/p\text{-czb}$ tratado a 300 °C.

A espessura do filme de $FZn^{2+}:Tb^{3+}/p\text{-czb}$ obtido por *spin-coating* tratado a 300 °C após cada deposição (5 camadas) pode ser evidenciada por microscopia eletrônica de varredura (SEM) (**Figura 4.28**), e um valor de aproximadamente 760 nm foi observado. Para os filmes tratados a temperaturas de 100 e 200 °C não foi possível obter imagens por SEM devido à deformação do filme provocada pelo feixe de elétrons incidente.

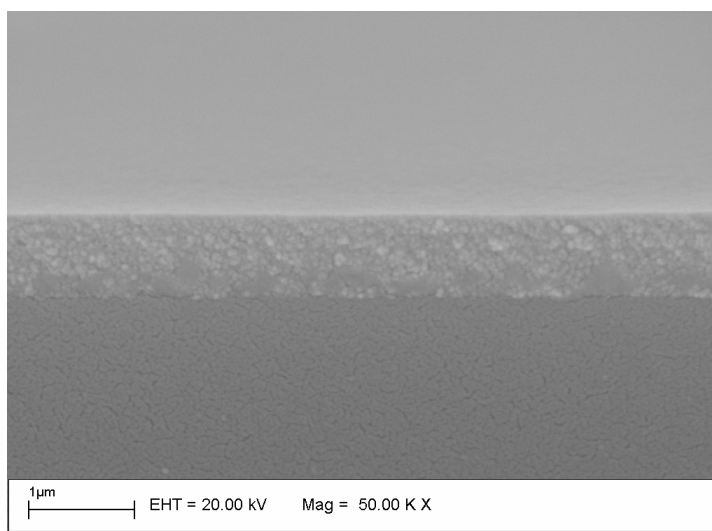


Figura 4.28. Micrografia de SEM do filme (corte transversal) de $FZn^{2+}:Tb^{3+}/p\text{-czb}$ tratado a 300°C.

4.8. Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM)

As **Figuras 4.29** e **4.30** apresentam micrografias dos filmes $Zn^{2+}:Gd^{3+}/p\text{-czb}$ tratados a 200 e 300 °C. Observa-se nos filmes a formação de planos cristalográficos (distância aproximada de 3Å) referentes à formação de ZnO e também a presença de material amorfo.

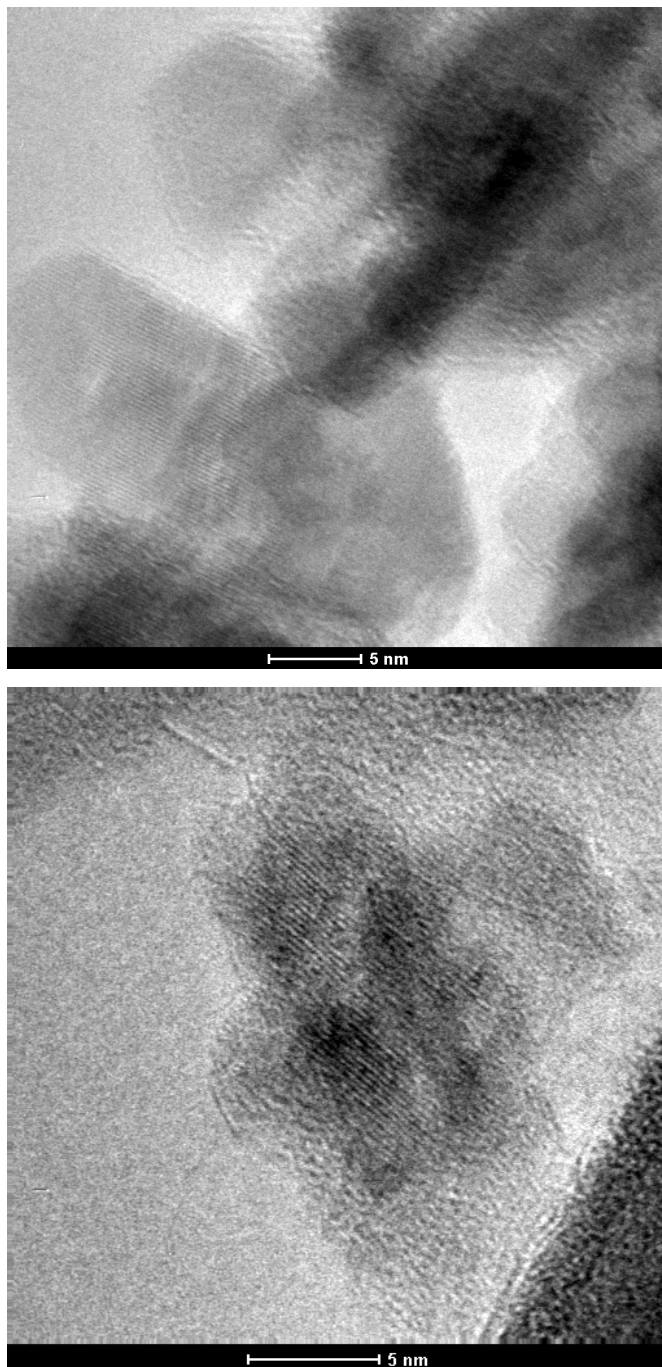


Figura 4.29. Micrografias de TEM do filme de $FZn^{2+}:Gd^{3+}/p\text{-czb}$ tratado a 200 °C.

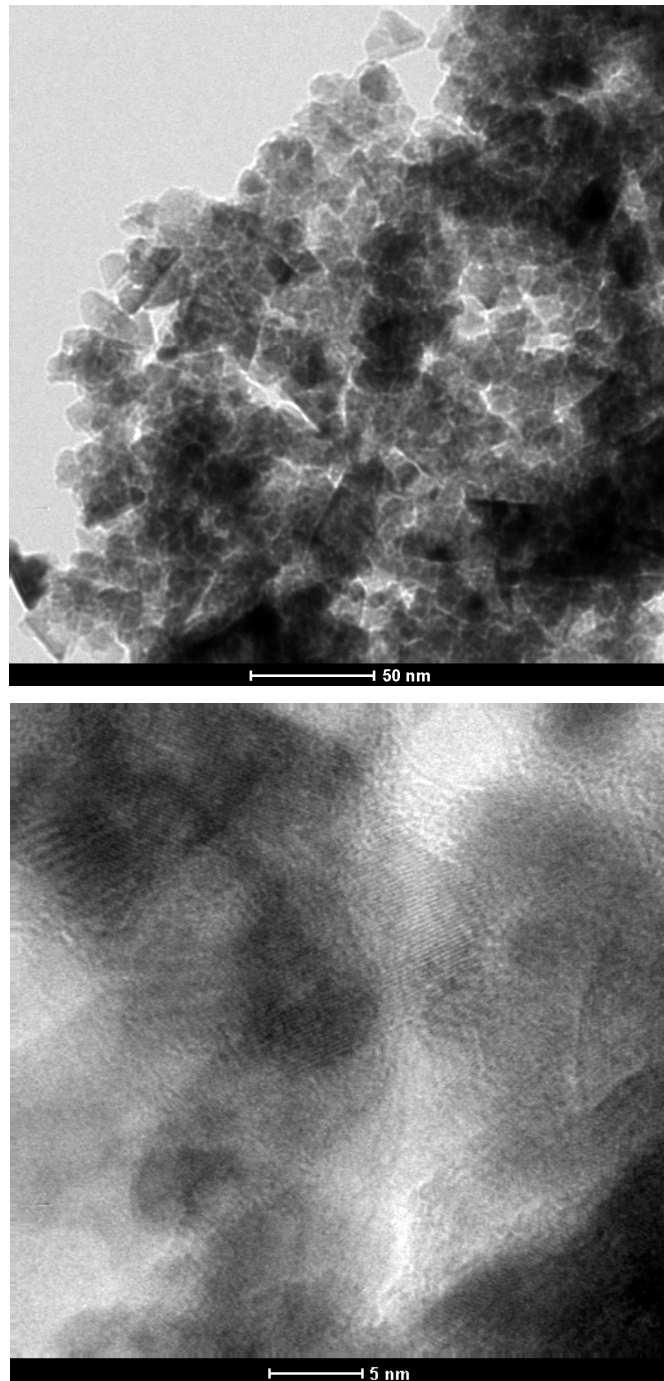


Figura 4.30. Micrografias de TEM do filme de $FZn^{2+}:Gd^{3+}/p\text{-czb}$ tratado a 300 °C.

Capítulo 5

Filmes de $\text{FZn}^{2+}:\text{Eu}^{3+}/\text{ttfa}$ e $\text{FZn}^{2+}:\text{Tb}^{3+}/\text{dbm}$

5. Filmes de $\text{FZn}^{2+}:\text{Eu}^{3+}/\text{ttfa}$ e $\text{FZn}^{2+}:\text{Tb}^{3+}/\text{dbm}$

Filmes luminescentes, estáveis e transparentes de $\text{FZn}^{2+}:\text{Eu}^{3+}/\text{ttfa}$ e $\text{FZn}^{2+}:\text{Tb}^{3+}/\text{dbm}$ foram obtidos pelo processo sol-gel. Filmes de 1 camada foram produzidos pela técnica de *dip-coating* e caracterizados por Espectroscopia de Fotoluminescência (PL).

5.1. Espectroscopia de Fotoluminescência (PL)

As **Figuras 5.1** e **5.2** apresentam os espectros de excitação e emissão dos filmes de $\text{FZn}^{2+}:\text{Eu}^{3+}/\text{ttfa}$ e $\text{FZn}^{2+}:\text{Tb}^{3+}/\text{dbm}$ tratados a 150 °C por 15 minutos. Os espectros de excitação foram obtidos com as emissões fixadas em 612 e 543 nm, para os filmes de $\text{FZn}^{2+}:\text{Eu}^{3+}/\text{ttfa}$ e $\text{FZn}^{2+}:\text{Tb}^{3+}/\text{dbm}$, respectivamente. Os espectros de excitação apresentaram bandas largas com máximos em 350 e 360 nm atribuídos à transferência de energia dos betadicetonatos para Eu^{3+} e Tb^{3+} , respectivamente. O espectro de emissão do filme de $\text{FZn}^{2+}:\text{Eu}^{3+}/\text{ttfa}$ (**Figura 5.1**) apresenta bandas a 578, 590, 612, 650 e 698 nm, atribuídas às transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ ($J=0,1,2,3,4$) com a transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ mais intensa. O espectro de emissão do filme de $\text{FZn}^{2+}:\text{Tb}^{3+}/\text{dbm}$ apresenta bandas de emissão do térbio a 488, 543, 581 e 622 nm, que são atribuídas às transições $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_J$ ($J = 6, 5, 4, 3$). A emissão mais intensa $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ é observada a 543 nm. Para o filme de $\text{FZn}^{2+}:\text{Eu}^{3+}/\text{ttfa}$ uma forte intensidade de emissão da transição proibida $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ (578 nm) indica a ausência de um centro de inversão ao redor do íon.

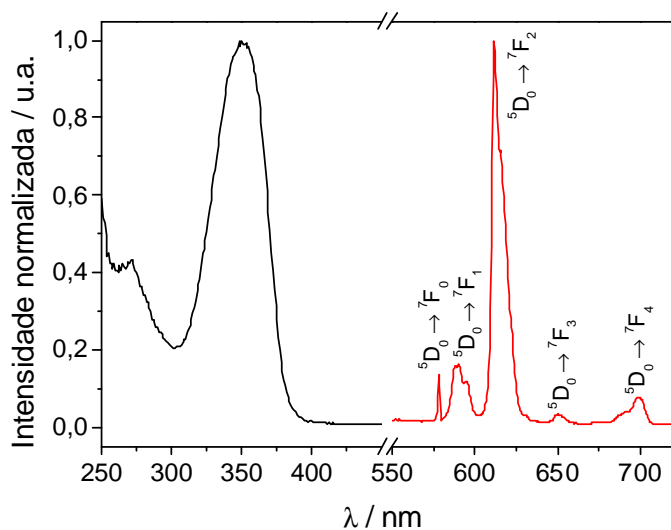


Figura 5.1. Espectros de excitação ($\lambda_{em} = 612$ nm; $fx = 0,5$ nm, $fm = 5$ nm) e emissão ($\lambda_{exc} = 350$ nm; $fx = 5,0$ nm, $fm = 0,5$ nm) do filme de $FZn^{2+}:Eu^{3+}/tfa$ tratado a 150 °C por 15 minutos.

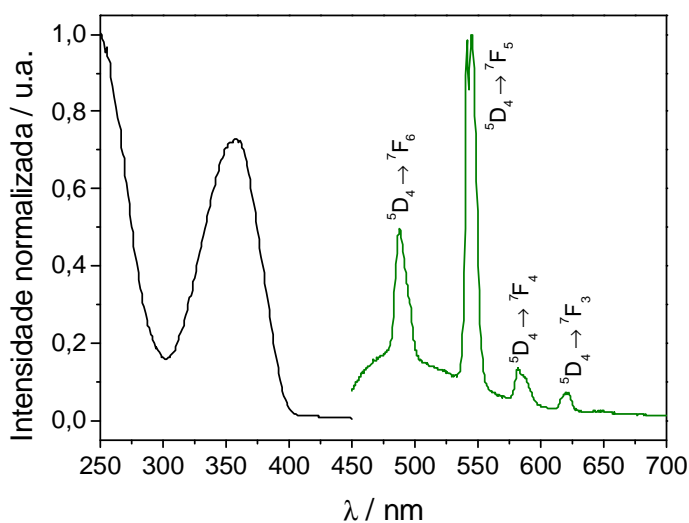


Figura 5.2. Espectros de excitação ($\lambda_{em} = 543$ nm; $fx = 1$ nm, $fm = 5$ nm) e emissão ($\lambda_{exc} = 360$ nm; $fx = 5,0$ nm, $fm = 1$ nm) do filme de $FZn^{2+}:Tb^{3+}/dbm$ tratado a 150 °C por 15 minutos.

A **Figura 5.3** apresenta o espectro de emissão do $[Eu(tfa)_3 2H_2O]_{(s)}$ (**Figura 5.3 (a)**) e do filme de $FZn^{2+}:Eu^{3+}/tfa$ (**Figura 5.3(b)**) com excitação em 350 nm. Como mostra o *inset*, a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ apresenta uma largura à meia-altura de 10 cm^{-1} para $[Eu(tfa)_3 2H_2O]_{(s)}$ (a) e ~ 35 cm^{-1} para o filme $FZn^{2+}:Eu^{3+}/tfa$ (b). De acordo com Bünzli [9], quando a transição

$^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ apresenta largura à meia-altura estreita ($\sim 2 \text{ cm}^{-1}$), somente um ambiente químico para o Eu^{3+} está presente. Uma banda larga correspondente à transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ com largura à meia-altura $> 10 \text{ cm}^{-1}$ sugere que o sistema possui um comportamento polimérico evidenciando a existência de diferentes sítios de coordenação para o íon Eu^{3+} no sistema. Devemos também considerar que a largura de fenda espectral de $0,5 \text{ nm}$ (15 cm^{-1}), não permite conclusões definitivas.

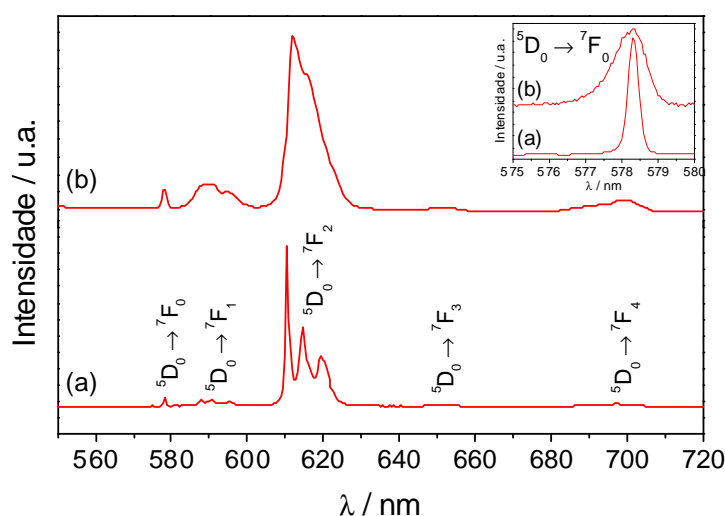


Figura 5.3. Espectros de emissão do (a) $[Eu(tffa)_3 \cdot 2H_2O]_s$ ($f_x = 0,5 \text{ nm}$, $f_m = 0,2 \text{ nm}$) e do (b) filme de $FZn^{2+}:Eu^{3+}/tfa$ ($\lambda_{exc} = 350 \text{ nm}$; $f_x = 5 \text{ nm}$, $f_m = 0,5 \text{ nm}$) tratado a $150 \text{ }^\circ\text{C}$ por 15 minutos.

A intensidade da emissão em função da temperatura foi analisada para investigar a estabilidade térmica dos filmes. A **Figura 5.4** apresenta os espectros de emissão dos filmes de $FZn^{2+}:Eu^{3+}/tfa$ tratados termicamente a $50, 100, 150, 200, 250$ e $300 \text{ }^\circ\text{C}$ por 15 minutos. Os filmes tratados a $150, 200$ e $250 \text{ }^\circ\text{C}$ apresentaram maior intensidade de emissão do que os tratados à temperatura menores. Este comportamento é provavelmente devido à liberação de água e etanol que promovem o *quenching* devido a perdas através dos modos vibracionais dessas moléculas. A intensidade de luminescência dos filmes tratados à temperatura acima de 300°C diminui devido ao início da decomposição do tffa. Um comportamento similar foi observado para os filmes de $FZn^{2+}:Tb^{3+}/dbm$ (**Figura 5.5**) onde a decomposição do dbm se inicia a temperaturas menores.

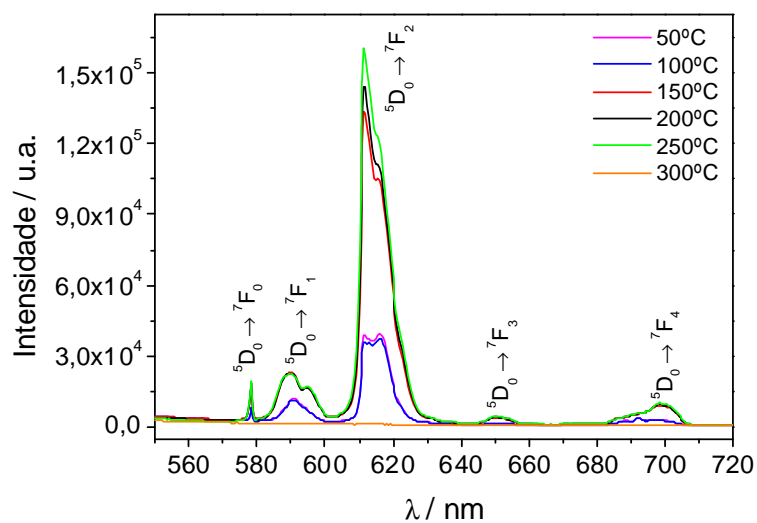


Figura 5.4. Espectros de emissão ($\lambda_{exc} = 350$ nm; $f_x = 5$ nm, $f_m = 0,5$ nm) dos filmes de $FZn^{2+}:Eu^{3+}/ttfa$ tratados a 50, 100, 150, 200, 250 e 300 °C.

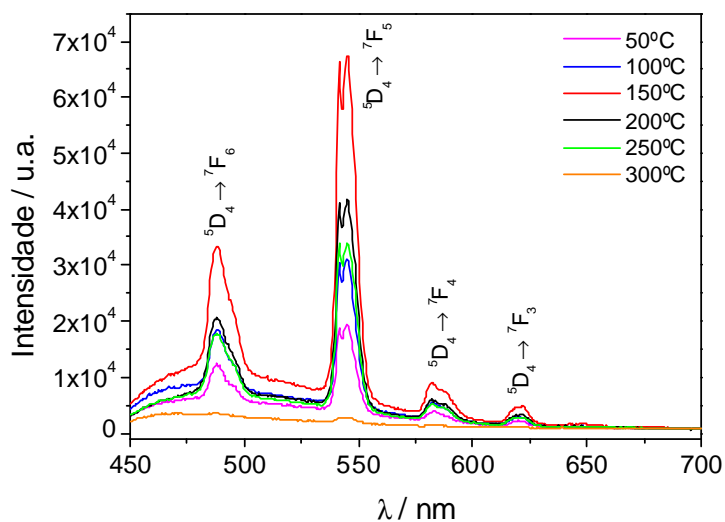


Figura 5.5. Espectros de emissão ($\lambda_{exc} = 360$ nm; $f_x = 5$ nm, $f_m = 1$ nm) dos filmes de $FZn^{2+}:Tb^{3+}/dbm$ tratados a 50, 100, 150, 200, 250, 300 °C.

A intensidade das transições ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ para o filme de $\text{FZn}^{2+}:\text{Eu}^{3+}/\text{ttfa}$ e ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_5$ para o filme de $\text{FZn}^{2+}:\text{Tb}^{3+}/\text{dbm}$ foram comparadas, tratando termicamente os filmes a $150\text{ }^\circ\text{C}$ por 15 minutos e repetindo o processo até 2 horas de tratamento térmico (**Figura 5.6**). Observa-se que a intensidade de emissão do filme $\text{FZn}^{2+}:\text{Eu}^{3+}/\text{ttfa}$ diminui mais lentamente que o do filme $\text{FZn}^{2+}:\text{Tb}^{3+}/\text{dbm}$. Este comportamento é devido, provavelmente, à menor estabilidade térmica do ligante dbm.

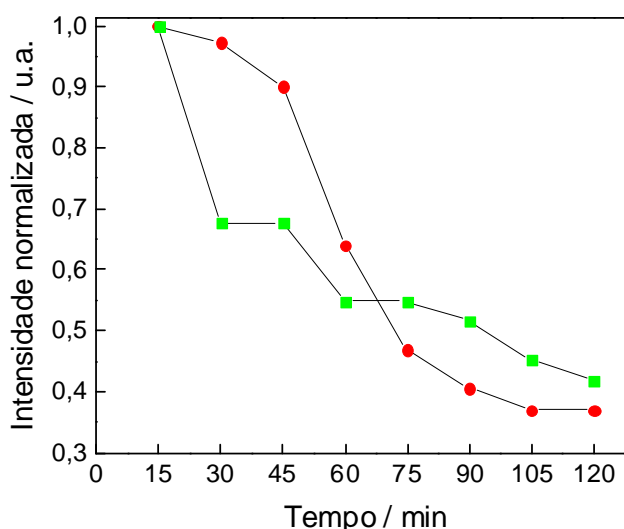


Figura 5.6. Dependência da intensidade de luminescência com o tempo de aquecimento corresponde à transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ do Eu^{3+} (●) e ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_5$ do Tb^{3+} (■) dos filmes de $\text{FZn}^{2+}:\text{Eu}^{3+}/\text{ttfa}$ e $\text{FZn}^{2+}:\text{Tb}^{3+}/\text{dbm}$, respectivamente, tratados a $150\text{ }^\circ\text{C}$.

5.2. Tempo de Vida

Medidas cinéticas de emissão referente aos estados excitados ${}^5\text{D}_0$ do Eu^{3+} ${}^5\text{D}_4$ e do Tb^{3+} dos filmes tratados a diferentes temperaturas foram realizadas analisando-se os decaimentos das transições (${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$) e (${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_5$), respectivamente (**Figuras 5.7 e 5.8**). As curvas consistem de decaimentos exponenciais. Para os filmes $\text{FZn}^{2+}:\text{Eu}^{3+}/\text{ttfa}$ as curvas de decaimento foram melhor ajustadas através de um decaimento monoexponencial, dando um valor médio de $0,7\text{ ms}$; para decaimentos bi-exponenciais, o tempo de vida médio encontrado foi de $\tau_1 = 0,2$ and $\tau_2 = 0,7\text{ ms}$. Para os filmes de $\text{FZn}^{2+}:\text{Tb}^{3+}/\text{dbm}$, as curvas foram melhor ajustadas através de um decaimento biexponencial. Os valores médios encontrados foram de $0,2$ e $0,9\text{ ms}$. Os tempos de vida foram calculados com o auxílio do “software” gráfico ORIGIN.

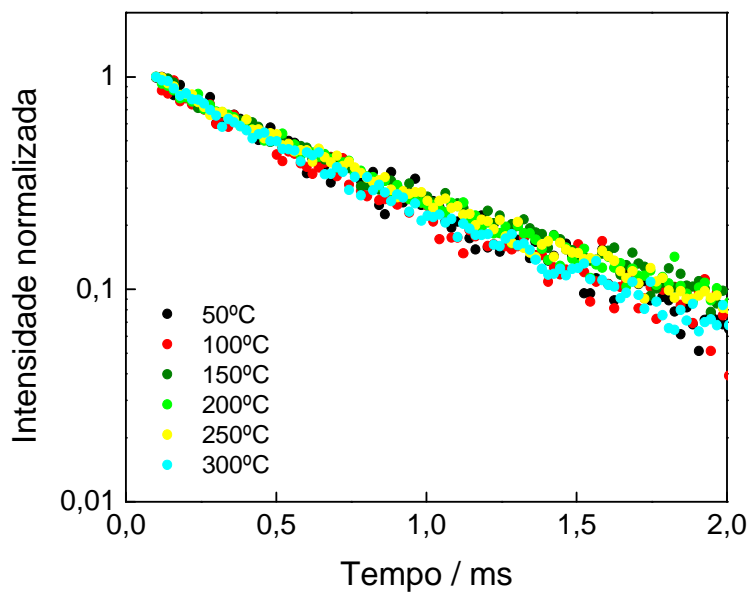


Figura 5.7. Curvas de decaimento do estado excitado 5D_0 do Eu^{3+} nos filmes de $FZn^{2+}:Eu^{3+}/ttfa$ tratados a 50, 100, 150, 200, 250 e 300°C. $\lambda_{exc}= 350$ nm, $\lambda_{em}= 612$ nm, $f_x = 10$ nm, $f_m = 5$ nm.

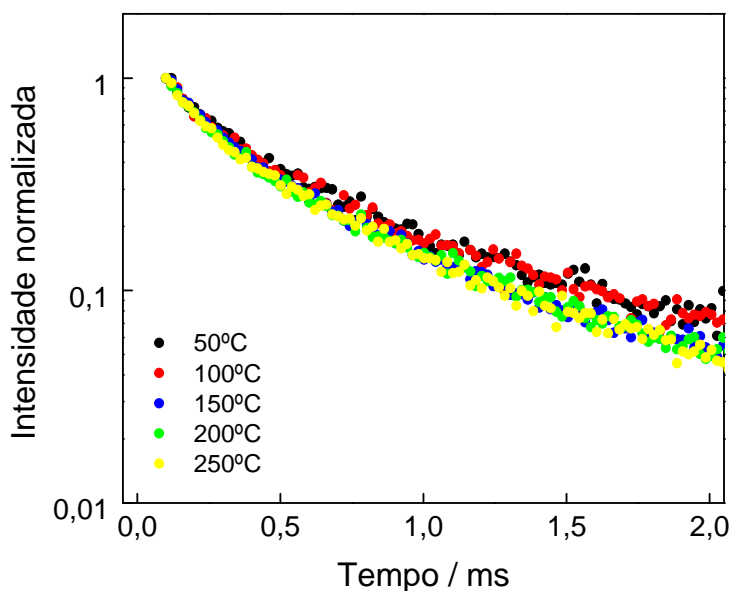


Figura 5.8. Curvas de decaimento do estado excitado 5D_4 do Tb^{3+} nos filmes de $FZn^{2+}:Tb^{3+}/dbm$ tratados a 50, 100, 150, 200 e 250. $\lambda_{exc}= 360$ nm, $\lambda_{em}= 543$ nm, $f_x 10 =$ nm, $f_m = 5$ nm.

5.3. Coordenadas de Cromaticidade

O diagrama de cromaticidade (**Figura 5.9**) e suas respectivas coordenadas foram gerados a partir do espectro de emissão dos filmes de $FZn^{2+}:Eu^{3+}/ttfa$ e $FZn^{2+}:Tb^{3+}/dbm$ tratados a 150 °C, **Figuras 5.1 e 5.2**, respectivamente. As coordenadas obtidas a partir do diagrama foram: $x = 0,60$ e $y = 0,40$ para o filme de $FZn^{2+}:Eu^{3+}/ttfa$ e $x = 0,23$ e $y = 0,50$ para o filme $FZn^{2+}:Tb^{3+}/dbm$. Para o filme de Eu^{3+} , os valores se aproximam daqueles requeridos como padrões CIE (vermelho ($x = 0,64$, $y = 0,33$)). As coordenadas para o filme de Tb^{3+} apresentam valores afastados dos luminóforos padrões (CIE 1931 [35]) para o verde ($x = 0,30$, $y = 0,60$).

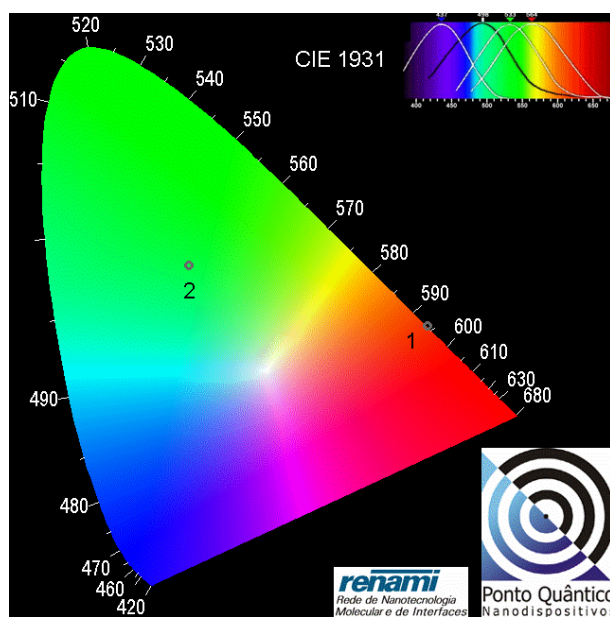


Figura 5.9. Diagrama de cromaticidade dos filmes de $FZn^{2+}:Eu^{3+}/ttfa$ (1) e $FZn^{2+}:Tb^{3+}/dbm$ (2) tratados a 150 °C.

Capítulo 6

Conclusões

6. Conclusões

Complexos de $[\text{Gd}(\text{p-czb})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$, $[\text{Tb}(\text{p-czb})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ e $[\text{Eu}(\text{p-czb})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ e filmes finos transparentes de íons lantanídicos coordenados pelo derivado carbazólico 4-(9H-carbazol-9-il) benzóico (p-Hczb) e as β -dicetonas dibenzoilmetano (Hdbm) e tenoiltrifluoroacetona (Htfa) foram sintetizados e caracterizados. O ligante p-Hczb sintetizado foi caracterizado e sua estrutura foi confirmada por RMN. Espectros de excitação, emissão e curvas de decaimentos foram obtidos para os complexos $[\text{Gd}(\text{p-czb})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$, $[\text{Tb}(\text{p-czb})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ e $[\text{Eu}(\text{p-czb})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ tratados termicamente a 350 °C. Pelo espectro de emissão resolvido no tempo do complexo $[\text{Gd}(\text{p-czb})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$, à temperatura do nitrogênio líquido, foi possível determinar a energia do estado triplete T_1 do ligante p-czb, localizado no início da banda, a 420 nm (23.800 cm^{-1}). O espectro de emissão do complexo de Gd^{3+} , à temperatura ambiente, apresentou uma banda larga com máximo em 500 nm, apresentando uma emissão azul-esverdeada, referente à emissão do ligante. Os espectros de emissão dos complexos de Eu^{3+} e Tb^{3+} apresentaram bandas finas características das transições intraconfiguracionais $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ ($J = 0, 1, 2, 3, 4$) e $^5D_4 \rightarrow ^7F_J$ ($J = 6, 5, 4, 3$), respectivamente. A transferência de energia do ligante p-czb para o complexo de $[\text{Tb}(\text{p-czb})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ mostrou-se eficiente, uma vez que a diferença de energia entre o estado 5D_4 do Tb^{3+} (20.500 cm^{-1}) e o nível mais baixo de energia do estado triplete do ligante é de 3.300 cm^{-1} . Para o complexo $[\text{Eu}(\text{p-czb})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$, a transferência de energia do ligante p-czb para o Eu^{3+} não mostrou-se eficiente devido à energia do estado triplete do ligante p-czb (23.800 cm^{-1}) estar próxima do nível de energia 5D_3 (24.400 cm^{-1}) do Eu^{3+} , havendo retrotransferência de energia do nível 5D_3 para o nível triplete T_1 do ligante. O diagrama de cromaticidade e suas respectivas coordenadas indicaram que os compostos de Tb^{3+} e Eu^{3+} atuam como bons luminóforos verde e vermelho, respectivamente, uma vez que suas coordenadas se aproximam daquelas requeridas como padrões pela CIE (*Comission Internationale de l'Eclairage*).

Filmes híbridos orgânico-inorgânicos denominados $\text{FZn}^{2+}/\text{p-czb}$, $\text{FZn}^{2+}:\text{TR}^{3+}/\text{p-czb}$ ($\text{TR} = \text{Eu}^{3+}, \text{Tb}^{3+}, \text{Gd}^{3+}$), $\text{FZn}^{2+}:\text{Eu}^{3+}/\text{tfa}$ e $\text{FZn}^{2+}:\text{Tb}^{3+}/\text{dbm}$ foram obtidos pelo processo sol-gel utilizando acetato de zinco dihidratado como precursor não-alcóxido. Filmes $\text{FZn}^{2+}:\text{Eu}^{3+}/\text{tfa}$ e $\text{FZn}^{2+}:\text{Tb}^{3+}/\text{dbm}$, obtidos pela técnica de *dip-coating*, mostraram-se luminescentes, transparentes e estáveis termicamente até 300°C. Filmes $\text{FZn}^{2+}:\text{TR}^{3+}/\text{p-czb}$ ($\text{TR} = \text{Eu}^{3+}, \text{Tb}^{3+}, \text{Gd}^{3+}$), com espessura de aproximadamente 760 nm foram obtidos pela

técnica de *spin-coating*. As superfícies dos filmes tratados a 100 e 200 °C apresentaram-se lisas e os filmes mostraram-se homogêneos. Os filmes obtidos mostraram-se luminescentes, estáveis, apresentando homogeneidade em sua superfície e alta transparência na região do visível.

Os espectros de emissão dos filmes de $\text{FZn}^{2+}:\text{Eu}^{3+}/\text{p-czb}$ apresentaram bandas com máximos a 578, 590, 615, 650 e 697 nm referentes às transições ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_J$ ($J = 0, 1, 2, 3, 4$) do Eu^{3+} , com a transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ mais intensa (transição hipersensitiva). Assim como no complexo de $[\text{Eu}(\text{p-czb})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$, o processo de transferência de energia do ligante p-czb para o Eu^{3+} não se mostrou eficiente. Os espectros de emissão dos filmes de $\text{FZn}^{2+}:\text{Tb}^{3+}/\text{p-czb}$ exibiram quatro bandas com máximos a 488 nm (${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_6$), 543 nm (${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_5$), 585 nm (${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_4$) e 622 nm (${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_3$). Ambos os filmes ($\text{FZn}^{2+}:\text{Eu}^{3+}/\text{p-czb}$ e $\text{FZn}^{2+}:\text{Tb}^{3+}/\text{p-czb}$) apresentaram emissões advindas da emissão do ligante p-czb, influenciando na pureza das emissões das cores vermelha e verde, respectivamente. Uma forte luminescência azul (comprimentos de onda entre 410 e 420 nm) foi evidenciada no filme de $\text{FZn}^{2+}:\text{Gd}^{3+}/\text{p-czb}$. O diagrama de cromaticidade e suas respectivas coordenadas foram obtidos a partir do espectro de emissão do filme de $\text{FZn}^{2+}:\text{Gd}^{3+}/\text{p-czb}$ tratado a 200 °C. As coordenadas obtidas a partir do diagrama foram: $x = 0,16$ e $y = 0,08$ (padrão azul CIE: $x = 0,15$ $y = 0,06$), indicando que este filme apresenta características de cor de um bom candidato a luminóforo azul.

Os filmes de $\text{FZn}^{2+}:\text{Eu}^{3+}/\text{ttfa}$ e $\text{FZn}^{2+}:\text{Tb}^{3+}/\text{dbm}$ apresentaram as transições características do Eu^{3+} e Tb^{3+} , respectivamente. As coordenadas configuracionais de cromaticidade indicaram que o filme $\text{FZn}^{2+}:\text{Eu}^{3+}/\text{ttfa}$ apresentou boas características para um candidato a luminóforo vermelho.

Capítulo 7

Referências Bibliográficas

7. Referências

- [1] Sastri, V. S.; Bünzli, J.-C.; Rao, V. R.; Rayudu, G. V. S.; Perumareddi, J. R. *Modern Aspects of Rare Earths and their Complexes*. Elsevier: Amsterdam, 2003.
- [2] Jones, W. D. The Rare-Earth-Metal Bottleneck. *IEEE Spectrum*. January 2010, p. 68.
- [3] Bradscher, K. Folha de São Paulo. 4 de Janeiro 2010.
- [4] Abrão, A. *Química e Tecnologia das Terras-Raras*. CETEM/CNPq, Rio de Janeiro, 1994.
- [5] Zongsen, Y.; Minbo, C. *Rare Earth Elements and their Applications*. Metallurgical Industry Press, Beijing, 1995.
- [6] Loureiro, F. E. V. L. *Terras-Raras no Brasil – Depósitos, recursos identificados, reservas*. CETEM, Rio de Janeiro, 1994.
- [7] Cotton, S. *Lanthanides and Actinides*. Oxford University Press, New York, 1991.
- [8] Porcher, P. em *Rare Earths*. Editado por. Saez, R. e Caro, P. Editorial Complutense, Madrid, 1998, p. 43.
- [9] Bünzli, J. -C. G.; Choppin, G. R. *Lanthanide Probes in Life, Chemical and Earth Sciences, Theory and Practice*. Elsevier Amsterdam, Oxford, New York/Tokyo 1989, p.219.
- [10] Carnall, W. T.; Goodman, G. L.; Rajnak, K.; Rana, R. S. A systematic analysis of the spectra of the lanthanides doped into single crystal LaF₃. *J. Chem. Phys.* 90 (1989) 3443-3457.
- [11] Serra, O.A., Tese de Livre Docência. IQ – USP (1976).
- [12] Lis, S. and Choppin, G.R. Luminescence study of europium(III) complexes with several dicarboxylic acids in aqueous solution. *J. Alloys Compd.* 225 (1995) 257-260.
- [13] Thompson, L. C.; Serra, O. A.; Riehl, J. P.; Richardson, F. S.; Schwartz, R. W. Emission spectra of Cs₂NaTbCl₆ and Cs₂NaYCl₆:Tb³⁺. *Chem. Phys.* 26 (1977) 393-401.

[14] Strasser, A.; Vogler A. Phosphorescence of gadolinium(III) chelates under ambient Conditions. *Inorg. Chim. Acta* 357 (2004) 2345-2348.

[15] Weissman, S.I. Intramolecular Energy Transfer The Fluorescence of Complexes of Europium. *J. Chem. Phys. Intramolecular Energy Transfer The Fluorescence of Complexes of Europium* 10 (1942) 214.

[16] Tsaryuk, V.; Zhuravlev, K.; Kudryashova, V.; Zolin, V.; Legendziewicz, J.; Pekareva, I.; Gawryszewska, P. Peculiarities of the excitation energy transfer in europium and terbium aromatic carboxylates and nitrate complexes with sulfoxides: Blocking effect. *J. Photochem. Photobiol., A* 197 (2008) 190-196.

[17] Meng, Q.G.; Fu, L.S.; Wang, S.B.; Zhang, H.J.; Li, H.R.; Chuai, X.H.; Li, Y.H.; Zhang, S.Y. Preparation and optical characterization of an organoeuropium-doped sol-gel transparent luminescence thin film. *Thin Solid Films* 388 (2001) 87-92.

[18] Sabbatini, N.; Guardigli, M.; Lehn, J.-M. Luminescent lanthanide complexes as photochemical supramolecular devices. *Coord. Chem. Rev.* 123 (1993) 201-228.

[19] Whan, R. E.; Crosby, G. A. Luminescence Studies of Rare Earth Complexes: Benzoylacetate and Dibenzoylmethide Chelates. *J. Mol. Spectrosc.* 8 (1962) 315-327.

[20] Crosby, G. A.; Whan, R. E.; Alire, R. M. Intramolecular Energy Transfer in Rare Earth Chelates. Role of the Triplet State. *J. Chem. Phys.* 34 (1961) 743-748.

[21] Crosby, G. A.; Whan, R. E.; Freeman, J. J. Spectroscopic Studies of Rare Earth Chelates. *J. Phys. Chem.* 66 (1962) 2493-2499.

[22] Kleinerman, M.; Energy migration in lanthanide chelates. *J. Chem. Phys.* 51 (1969) 2370-2381.

[23] Binnemans, K. Lanthanide-Based Luminescent Hybrid Materials. *Chem. Rev.* 109 (2009) 4283-4374.

[24] Horrocks Jr, W. deW.; Sudnick, D.R. Lanthanide Ion Luminescence Probes of the Structure of Biological Macromolecules. *Acc. Chem. Res.* 14 (1981) 384-392.

- [25] Horrocks Jr, W. deW; Sudnick, D.R. Lanthanide Ion Probes of Structure in Biology. Laser-Induced Luminescence Decay Constants Provide a Direct Measure of the Number of Metal-Coordinated Water Molecules. *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 334-340.
- [26] Supkowski, R. M.; Horrocks, Jr, W. deW. On the determination of the number of water molecules, q , coordinated to europium(III) ions in solution from luminescence decay lifetimes. *Inorg. Chim. Acta* 340 (2002) 44-48.
- [27] Hazenkamp, M. F.; Blasse, G. Rare-Earth Ions Adsorbed onto Porous Glass: Luminescence as a Characterizing Tool. *Chem. Mater.* 2 (1990) 105-110.
- [28] Carnall, W. T. *Handbook on the physics and chemistry of rare earths*. Gschneider, Jr., Eyring, L., Eds.; North Holland: Amsterdam, 1979; Cap. 24.
- [29] Binnemans, K. *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*. v. 35. p. 107-272, 2005, Ed. Gschneidner, Jr. K. A.; Bünzli, J. –C. G.; Pecharsky, V. K. Elsevier, Amsterdam.
- [30] Zheng, Y.; Cardinali, F.; Armaroli, N.; Accorsi, G. Synthesis and Photoluminescence Properties of Heteroleptic Europium(III) Complexes with Appended Carbazole Units. *Eur. J. Inorg. Chem.* (2008) 2075-2080.
- [31] Juan, P.; Xiaotian, G.; Jianbo, Y.; Yanhui, Z.; Ying, Z.; Yunyou, W.; Bo, S. Synthesis and fluorescence studies on novel complexes of Tb(III) and Eu(III) with 4-(9H-carbazol-9-yl) benzoic acid. *J. Alloys Compd.*, 426 (2006) 363-367.
- [32] Zheng, Y.; Cardinali, F.; Armaroli, N.; Accorsi, G. Synthesis and Photoluminescence Properties of Heteroleptic Europium(III) Complexes with Appended Carbazole Units. *Eur. J. Inorg. Chem.* 2008, 2075–2080.
- [33] Maestro, P. *Rare Earths*. Editado por. Saez, R. e Caro, P. Editorial Complutense, Madrid, 1998, p. 317.
- [34] Wyszecki, G.; Stiles, W. S. *Color Science: Concepts and Methods, Quantitative Data and Formulae*, 2nd ed. Wiley-Interscience New York 2000.
- [35] <http://2.dx1.elecfans.com/dm/elec/R-REC-BT.709-5.pdf> [acessado em 27/04/2010].
- [36] Santa-Cruz, P. A.; Teles, F. S. *Spectra Lux Software v.2.0*, Ponto Quântico Nanodispositivos, 2003.

- [37] Hench, L. L.; West, J. K. The Sol-Gel Process. *Chem. Rev.* 90 (1990) 33-72.
- [38] Brinker, C. J.; Scherer, G. W. *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, Academic Press: San Diego. CA, 1989.
- [39] Buckley, A. M.; Greenblatt, A. The Sol-Gel Preparation of Silica Gels. *J. Chem. Educ.* 71 (1994) 599-602.
- [40] Schottner, G. Hybrids sol-gel derived polymers: applications of multifunctional materials. *Chem. Mater.* 13 (2001) 3422-3435.
- [41] Guglielmi, M.; Carturan, G. Precursors for sol-gel preparations. *J. of Non-Cryst. Solids* 100 (1988) 16-30.
- [42] Silva, R.F.; Zaniquelli, M.E.D. Aluminium doped zinc oxide films: formation process and optical properties. *J. Non-Cryst. Solids* 247 (1999) 248-253.
- [43] Silva, R.F.; Zaniquelli, M.E.D. Aluminium-doped zinc oxide films prepared by an inorganic sol-gel route. *Thin Solid Films* 449 (2004) 86-93.
- [44] Keeling-Tucker, T.; Brennan, J.D. Fluorescent Probes as Reporters on the Local Structure and Dynamics in Sol-Gel-Derived Nanocomposite Materials. *Chem. Mater.* 13 (2001) 3331-3350.
- [45] Jiang, S.; Yu, D.; Ji, X.; An, L.; Jiang, B. Confined crystallization behavior of PEO in silica networks. *Polymer* 41 (2000) 2041-2046.
- [46] Loy, D.A., Jamison, G.M., Baugher, B.M., Myers, S.A., Assink, R.A., Shea, K. J. Sol-Gel Synthesis of Hybrid Organic-Inorganic Materials. Hexylene- and Phenylene-Bridged Polysiloxanes. *Chem. Mater.* 8 (1996) 656-663.
- [47] Franville, A.C., Zambon, D., Mahiou, R., Chou, S., Troin, Y., Cousseins, J.C. Synthesis and optical features of an europium organic-inorganic silicate hybrid *J. Alloy Compd.* 275 (1998) 831-834.
- [48] *Hybrid Materials. Synthesis, Characterization, and Applications*. Editado por Guido KICKELBICK. Wiley-VCH, 2006.

- [49] Nassar, E.; Serra, O.A. Propriedades fotofísicas de Eu^{3+} e Tb^{3+} imobilizados em sílica gel funcionalizada com b-Dicetonas. *Quim. Nova*, 23 (2000) 16-19.
- [50] Lowell, R.M.; Edward, T.K. Luminescence Behavior of Europium Complexes in Sol-Gel Derived Host Materials *Chem. Mater.* 5 (1993) 1697-1700.
- [51] Jin, T.; Tsutsumi, T. S.; Deguchi, Y.; Machida, K-i.; Adachi, G.-y. Luminescence Property of the Terbium Bipyridyl Complex Incorporated in Silica Matrix by a Sol-Gel Method. *J. Electrochem. Soc.* 142 (1995) L195-L197.
- [52] Yan, B.; Zhang, H.-j; Wang, S.-b; Ni, J.-z. Luminescence properties of the ternary rare earth complexes with β -diketones and 1,10-phenanthroline incorporated in silica matrix by a sol-gel method. *Mater. Chem. Phys.* 51 (1997) 92-96.
- [53] Zhang, H.J.; Fu, L.S.; Wang, S.B.; Meng, Q.G.; Yang, K.Y.; Ni, J.Z. Luminescence characteristics of europium and terbium complexes with 1,10-phenanthroline in-situ synthesized in a silica matrix by a two-step sol-gel process. *Mater. Lett.* 38 (1999) 260-264.
- [54] Meng, Q.G.; Fu, L.S.; Wang, S.B.; Zhang, H.J.; Li, H.R.; Chuai, X.H.; Li, Y.H.; Zhang, S.Y. Preparation and optical characterization of an organoeuropium-doped sol-gel transparent luminescence thin film. *Thin Solid Films* 388 (2001) 87-92.
- [55] Spanhel, L.; Anderson, M. A. Semiconductor Clusters in the Sol-Gel Process: Quantized Aggregation, Gelation, and Crystal Growth in Concentrated ZnO Colloids. *J. Am. Chem. Soc.* 113 (1991) 2826-2833.
- [56] Bao, D.; Gu, H.; Kuang, A. Sol-gel-derived c-axis oriented ZnO thin films. *Thin Solid Films* 312 (1998) 37-39.
- [57] Baik, D. G.; Cho, S. M. Application of sol-gel derived films for ZnO/n-Si junction solar cells. *Thin Solid Films* 354 (1999) 227-231.
- [58] Tang, W.; Cameron, D. C. Aluminum-doped zinc oxide transparent conductors deposited by the sol-gel process. *Thin Solid Films* 238 (1994) 83-87.
- [59] Ohyama, M.; Kozuka, H.; Yoko, T. Sol-gel preparation of ZnO films with extremely preferred orientation along (002) plane from zinc acetate solution. *Thin Solid Films* 306 (1997) 78-85.
- [60] Valle, G. G.; Hammer, P.; Pulcinelli, S. H.; Santilli, C. V. Transparent and conductive ZnO:Al thin films prepared by sol-gel dip-coating. *J. Eur. Ceram. Soc.* 24 (2004) 1009-1013.

- [61] Lin, K-m.; Tsai, P. Parametric study on preparation and characterization of ZnO:Al films by sol-gel method for solar cells. *Mater. Sci. Eng., B* 139 (2007) 81–87.
- [62] Ge, C.; Xie, C.; Cai, S. Preparation and gas-sensing properties of Ce-doped ZnO thin-film sensors by dip-coating. *Mater. Sci. Eng., B* 137 (2007) 53–58.
- [63] Wang, M.; Lee, K. E.; Hahn, S. H.; Kim, E. J.; Kim, S.; Chung, J. S.; Shin, E. W.; Park, C. Optical and photoluminescent properties of sol-gel Al-doped ZnO thin films. *Mater. Lett.* 61 (2007) 1118–1121.
- [64] Jimenez-González, A. E.; Urueta, J. A. S.; Suárez-Parra, R. Optical and electrical characteristics of aluminum-doped ZnO thin films prepared by sol-gel technique. *J. Crystal Growth* 192 (1998) 430-438.
- [65] Silva, R.F. “Filmes de óxidos de zinco dopado com alumínio ou európio: preparação e caracterização”, 127f. Tese (Doutorado em Ciências) – FFCLRP, Universidade de São Paulo, 2001.
- [66] Che, P.; Meng, J.; Guo, L. Oriented growth and luminescence of ZnO:Eu films prepared by sol-gel process. *J. Lumin.* 122 (2007) 168-171.
- [67] Chen, P.; Ma, X.; Yang, D. ZnO:Eu thin-films: Sol-gel derivation and strong photoluminescence from $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ transition of Eu^{3+} ions. *J. Alloys Compd.* 431 (2007) 317–320.
- [68] Liu, Z.; Li, Y. Sol-gel synthesis and luminescence property of ZnO:(La,Eu)Cl nanocomposite thin films. *Thin Solid Films* 516 (2008) 5557-5561.
- [69] Shannon, R, D. Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides. *Acta Cryst.* A32 (1976) 751-767.
- [70] Tokumoto, M. S.; Briois, V.; Santilli, C. V.; Pulcinelli, S. H. Preparation of ZnO Nanoparticles: Structural Study of the Molecular Precursor. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 26 (1997) 547-551.
- [71] Wu, J-Y; Pan, Y-L; Zhang, X-J; Sun, T; Tian, Y-P; Yang, J-X; Chen, Z-N. Synthesis, photoluminescence and electrochemical properties of a series of carbazole-functionalized ligands and their silver(I) complexes, *Inorg. Chim. Acta* 360 (2007) 2083-2091.
- [72] Charles, R. G.; Ohlmann, R. C. Europium thenoyltrifluoroacetate, preparation and fluorescence properties, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 27 (1965) 255-259.

- [73] Blasse, G.; Grabmaier, B. C. *Luminescent Materials*. Springer-Verlag, Berlin, 1994.
- [74] Tobita, S.; Arakawa, M.; Tanaka, I. Electronic Relaxation Processes of Rare-Earth Chelates of Benzoyltrifluoroacetone. *J. Phys. Chem.* 88 (1984) 2697-2702.
- [75] Tobita, S.; Arakawa, M.; Tanaka, I. The Paramagnetic Metal Effect on the Ligand Localized $S_1 \rightarrow T_1$ Intersystem Crossing in the Rare-Earth-Metal Complexes with Methyl Salicylate. *J. Phys. Chem.* 89 (1985) 5649-5654.
- [76] Lima, P. P.; Malta, O. L.; Alves-Jr., S. Estudo espectroscópico de complexos de Eu^{3+} , Tb^{3+} e Gd^{3+} com ligantes derivados de ácidos dicarboxílicos. *Quim. Nova* 28 (2005) 805-808.
- [77] Latva, M.; Takalo, H; Mikkala, V.-M.; Matachescuc, C.; Rodríguez-Ubisb, J. C.; Kankare, J. Correlation between the lowest triplet state energy level of the ligand and lanthanide (III) luminescence quantum yield. *J. Lumin.* 75 (1997) 149-179.
- [78] Lakowicz, J. R. *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, 1983 Plenum Press, New York.
- [79] Dieke, G. H. *Spectra and Energy Levels of Rare Earth Ions in Crystals*, John Wiley & Sons, New York, 1968, p.189.
- [80] Thompson, L. C.; Kuo, S. C. Orange Luminescence from Europium(III) Compounds. *Inorg. Chim. Acta*, 149 (1988) 305-306.
- [81] Foster, D. R.; Richardson, F. S.; Vallarino, L. M.; Shillady, D. Magnetic Circularly Polarized Luminescence Spectra of $\text{Eu}(\beta\text{-diketonate})_3\text{X}_2$ Complexes in Nonaqueous Solution. *Inorg. Chem.* 22 (1983) 4002-4009.
- [82] Foster, D. R.; Richardson, F. S. Magnetic Circularly Polarized Luminescence Spectra of 9-Coordinate Europium (III) Complexes in Aqueous Solution. *Inorg. Chem.* 22 (1983) 3996-4002.

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](#)