

SÍNTESE , CARACTERIZAÇÃO, E ESTUDO DE PROPRIEDADES ESPECTROSCÓPICAS LUMINESCENTES DE FILMES NANOESTRUTURADOS POLIMÉRICOS DOPADOS COM COMPLEXOS DE TERRAS RARAS PARA APLICAÇÃO EM OLEDs - CASO DO EURÓPIO

Gabriel de Souza Hachisu, Maria C. F. da Cunha Felinto, Hermi F. de Brito, Jian Kai
Instituto De Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN

INTRODUÇÃO

Os íons terras raras (TR) vem sendo amplamente utilizados como fósforos em diversas aplicações, como marcadores ópticos, Dispositivos Orgânicos Emissores de Luz (OLEDs), sinalizadores, displays etc[1], devido à suas emissões oriundas das transições características dos íons: Eu^{3+} (vermelho), Tb^{3+} (verde), Dy^{3+} (amarelo) e Tm^{3+} (azul). Como os íons TR^{3+} apresentam valores baixos de coeficiente de absorvidade molar ($\text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$), busca-se a utilização de ligantes coordenados aos íons TR (como β -dicetonatos e óxidos de fosfina) que possuam alta absorvidade no ultravioleta e transferência de energia intramolecular eficiente para o nível emissor da TR^{3+} .

OBJETIVO

Este trabalho tem por objetivo desenvolver métodos de preparação de filmes luminescentes de biopolímeros dopados com complexos de európio e terbio visando à utilização dos mesmos em aplicações biológicas e como material para desenvolver dispositivos OLEDs. O projeto também visa estudar propriedades luminescentes/magnéticas destes materiais visando aplicações posteriores como agentes de fluoroimunoensaio, entregadores de drogas, dispositivos eletromagnéticos.

METODOLOGIA

SÍNTESE

Na preparação do complexo hidratado, $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$, onde $\text{TTA}^- =$ tenoiltrifluoroacetato foi utilizado como precursor o cloreto de európio $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Este composto, de partida, foi obtidos a partir da reação do óxido de terra rara Eu_2O_3 em suspensão aquosa com ácido clorídrico concentrado. A preparação dos cloretos de terras raras, $\text{TRCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ é necessária, pois a reação direta do ácido Hacac, com o óxido de Eu é extremamente lenta, além deste óxido ser insolúvel em água, o que dificulta a reação e a posterior separação dos reagentes e produtos. De maneira geral, a síntese dos complexos β -dicetonatos de TR^{3+} , de fórmula geral $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ e $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{TPPO})_2]$ foi baseada nos procedimentos descritos na literatura [2–4], mas com algumas modificações no método de preparação. Os filmes de PHB e PMMA foram obtidos na forma de filmes flexíveis transparentes pelo método de derramamento [5,6] (Fig 1).

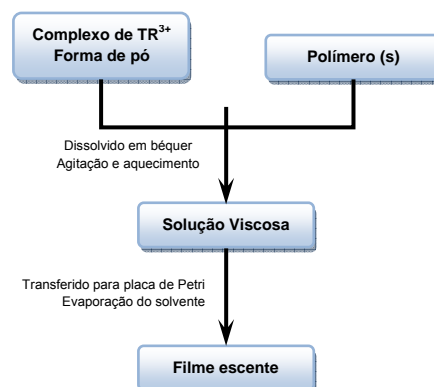


Figura. 1 Fluxograma da preparação dos filmes dopados com complexos de TR^{3+} .

CARACTERIZAÇÃO

Os complexos foram caracterizados por análise elementar do metal, absorção na região do infravermelho, Raio-X e análise térmica. Já os filmes foram caracterizados por espectros de absorção na região do infravermelho, raio-X, AFM, análise térmica e medidas de propriedades luminescentes.

RESULTADOS

Os dados de análise elementar de carbono, e hidrogênio (CH) e da titulação complexométrica concordam com a estequiometria $\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ e $\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{tppo})_2$.

Observou-se de forma qualitativa que os filmes de PHB (poli-3-hidroxybutilato) dopados com complexos de terras raras trivalentes são semelhantes ao filme puro quanto à flexibilidade, transparência e elasticidade. Por outro lado, os filmes de PMMA (polimetilmetacrilato) puros ou dopados com complexos de terras raras trivalentes são menos flexíveis e mais transparentes quando comparado àqueles contendo apenas o polímero PHB.

Os espectros de Infravermelho mostraram que os ligantes estão coordenados pelas carbonilas e P=O grupos (FIG 2).

Os AFMs mostraram que as superfícies são homogêneas e nos filmes dopados observa-se a deposição dos cristais do complexo com espessura máxima menores que $500\mu\text{m}$.

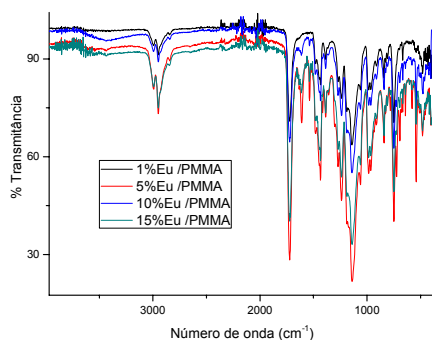


Figura. 2 Infravermelho dos filmes de PMMA dopados com Eu^{3+}

Os Espectros de excitação registrados com emissão monitorada em

$\sim 612\text{nm}$ mostraram bandas do ligante centradas em aproximadamente 312nm . Já os espectros de emissão exibem bandas oriundas das transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ ($J = 0-4$) do íon metálico.

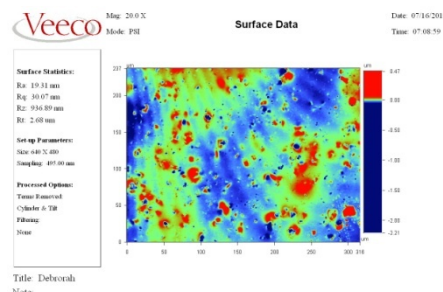


Figura 3 AFM do filme de PMMA dopado com Eu

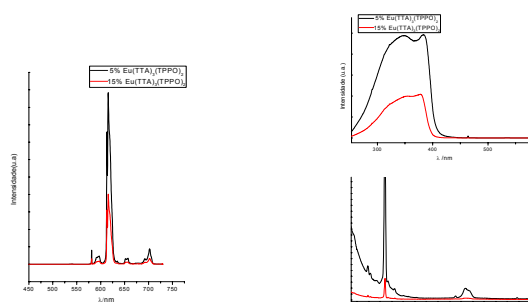


Figura. 4 Espectros de Excitação e emissão dos filmes de PMMA

CONCLUSÕES

As propriedades luminescentes, estabilidade térmica e simplicidade da preparação desse complexo fazem dele um material atraente para várias aplicações, tais como fósforos e OLED.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] R. Stefani, A.D. Maia, E.E.S. Teotonio, M.A.F. Monteiro, M.C.F.C. Felinto, H.F.; Brito. J. of Solid State Chem. 179, 1075-1081 (2006).
- [2] MELBY, L.R.; ABRAMSON, E.; CARIS, J.C.; ROSE, N.J.; J. Am. Chem. Soc., v.86, p.5117-5125, 1964.

APOIO FINANCEIRO AO PROJETO
Inct-INAMI –MCT, CNPq CAPES, FAPESP