

Propriedades ópticas do fenilfosfonato de lantânio ou ítrio ativado por térbio para aplicação como dispositivo conversor de luz

Edson M. Abreu* (PQ), Sidney J. L. Ribeiro (PQ)

*ketuiq200x@gmail.com

Universidade Estadual Paulista, Instituto de Química, Dep. de Química Inorgânica, Laboratório de Materiais Fotônicos. Rua Francisco Degni, 55, Quitandinha, Araraquara, SP, Brasil.

Palavras Chave: térbio, fenilfosfonato, rendimento quântico, eficiência quântica, luminescência

Introdução

Os complexos lantanídicos podem ser aplicados como dispositivos moleculares conversores de luz (DMCL) porque tem um ligante sensibilizador que absorve energia na região espectral do UV, e transfere para o íon lantanídeo ativador que emite na região espectral do visível e/ou infravermelho. Essa emissão de energia é avaliada em termos de rendimento quântico que nos indica a eficiência do sistema em termos de fótons emitidos por absorvidos. Este trabalho apresenta a síntese, caracterização e estudo das propriedades luminescentes dos compostos de coordenação fenilfosfonatos de lantânio ou ítrio dopado com térbio ($\text{Ln}_{0,90}\text{Tb}_{0,10}[\text{O}_3\text{PO}(\text{C}_6\text{H}_5)]_3$, Ln = La ou Y).

Resultados e Discussão

O complexo foi sintetizado através do método de precipitação a temperatura e pressão ambiente, que é a reação química entre o ligante ácido fenilfosfônico e os cloretos de terras raras (ítrio, lantânio e térbio) em meio aquoso. Na formação dos complexos foi usada a estratégia de dois íons lantanídeos, um inerte e outro ativador de luminescência como o térbio. A justificativa é a diminuição do custo final no processo porque utiliza concentrações menores de íons ativadores no complexo, ao invés de utilizar apenas o térbio coordenado ao ligante. E do ponto de vista estrutural, os íons inertes nos complexos tem raios iônicos com pequenas diferenças em relação ao íon ativador, beneficiando um estudo cristalográfico mais detalhado de sítios de simetria e emissão das intensidades de luminescência. Nos espectros de absorção no IV dos complexos e do ligante fenilfosfônico, observou-se deslocamento para região de menor energia das bandas de $\nu_{\text{P-O}}$ assimétrico de 1140 para 1130 cm^{-1} e simétrico a 1089 para 1053 cm^{-1} . Esta observação pode ser um indicativo de dois modos de coordenação diferentes dos ligantes, os modos sugeridos seriam ligantes bidentados em ponte e quelantes bidentados para os complexos. No espectro de emissão de luminescência (Fig. 1) foi observado quatro bandas referentes as transições $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_{3-6}$, sendo a de maior intensidade a 540 nm referente a transição $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ na região espectral do verde. Nos espectros de emissão observou-se que a banda a 540 nm se separa para o complexo Y/Tb, tendo outro perfil para o composto de coordenação La/Tb.

38ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química

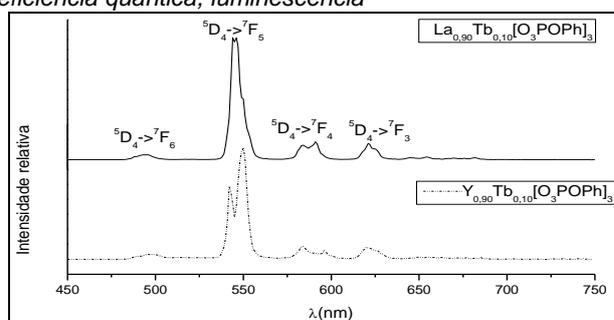


Figura 1. Espectro de emissão do $\text{La}_{0,90}\text{Tb}_{0,10}[\text{O}_3\text{PO}(\text{C}_6\text{H}_5)]_3$ e $\text{Y}_{0,90}\text{Tb}_{0,10}[\text{O}_3\text{PO}(\text{C}_6\text{H}_5)]_3$; $\lambda_{\text{excitação}}$ 275 nm a temperatura ambiente

O tempo de vida do estado excitado $^5\text{D}_4$ ($\lambda_{\text{excitação}}$ 275 nm; $\lambda_{\text{emissão}}$ 540 nm) do íon Tb^{3+} para os complexos foi da ordem de 3,10 e 5,69 milissegundos a 298 e 77K respectivamente para La/Tb. E 3,05 e 5,17 ms a 298 e 77 K respectivamente para Y/Tb. Estes tempos de vida considerados longos são atribuídos a estrutura cristalina em ponte (ou quelante) já sugerida no IV. As eficiências da transferência de energia dos complexos foram estimadas através da equação¹ $\Phi_{\text{GI}} = \Phi_{\text{TE}}\Phi_{\text{Tb}}$; sendo Φ_{GI} o rendimento quântico global absoluto medido, Φ_{TE} a eficiência de transferência de energia e Φ_{Tb} rendimento quântico intrínseco, onde $\Phi_{\text{Tb}} = (\tau_{\text{observado}} / \tau_{\text{radiativo}})$ a 298K/77K). Os Φ_{GI} medidos pelo método de Wright foram 52 e 58% para La/Tb e Y/Tb respectivamente. E as Φ_{TE} foram de 95,4 e 98,3% para La/Tb e Y/Tb respectivamente. Demonstrando que são sistemas eficientes para DMCL. As coordenadas de cromaticidade (x;y) dos complexos La/Tb e Y/Tb extraídas dos espectros de emissão foram (0,27;0,58) e (0,32;0,54) respectivamente. A comparação da cromaticidade dos complexos em relação ao padrão de luminescência (0,28; 0,60) de sulfeto de cádmio foram extremamente ótimas.

Conclusões

Os complexos sintetizados podem ser aplicados como DMCL eficientes que emitam verde.

Agradecimentos

CAPES e FAPESP

¹ Ma, D.; Qin, L.; Zhao, X.; Guo, H.; Liu, J., J. C. *Synthetic Met.* **2012**, 162, 2282.