

Universidade Federal de Pernambuco
Centro de Ciências Exatas e da Natureza
Departamento de Química Fundamental

TESE DE DOUTORADO

***SUPRESSÃO SELETIVA DA LUMINESCÊNCIA DE
NANOFILMES DE COMPLEXOS DE LANTANÍDEOS
INDUZIDA POR RADIAÇÃO UV -
n-DOMO: UM DOSÍMETRO MOLECULAR***

Cristiana Gonçalves Gameiro

Orientador: *Prof. Dr. Petrus d'Amorim Santa Cruz*
Co-orientador: *Prof. Dr. Eronides Felisberto da Silva Júnior*

Outubro - 2002

Agradecimentos

Ao professor Petrus Santa Cruz pela orientação e amizade essenciais para o desenvolvimento deste trabalho.

Ao professor Eronides pelas sugestões e explicações sobre as técnicas de termoevaporação e elipsometria utilizadas neste trabalho.

Ao professor Gilberto de Sá pelo apoio e estímulo nesta etapa.

Ao professor Carlos Achete pela compreensão, paciência e pelas opiniões importantes para a complementação deste trabalho.

A prof. Renata Simão por todo apoio, conversas, disponibilidade, confiança depositada em mim.

Ao meu querido amigo José Expedito companheiro de todas as horas, sempre disposto a servir e ajudar em todos os momentos desta jornada.

Ao querido amigo Severino Alves Júnior por ter me ensinado técnicas de síntese, e por ter fornecido algumas medidas de caracterização dos complexos utilizados neste trabalho, enfim de ter passado todo seu conhecimento para mim.

A minha amiga Suzana pela paciência, presteza e apoio nos momentos mais difíceis e também pela amizade.

Aos amigos Wagner, Juliana, Ana Paula, Jayme, Patrícia, Ana Cláudia, pela força e pela amizade. Aos novos amigos Andréa, Tommaso e Lisandra, pela paciência. Enfim, a todos os companheiros do DQF que sempre me deram apoio e atenção.

Às técnicas do BSTR, Kelly e Mônica, pela paciência, compreensão e disposição para me ajudar.

Aos funcionários deste departamento, em especial, Ana e Joana da Biblioteca, Silene (xerox), Marta e D. Dirce (secretaria) e ainda Eliete (Central Analítica) pela atenção e paciência.

Ao Blênio, João e Isnaldo do departamento Física pelas explicações e ensinamentos sobre as técnicas de termoevaporação e elipsometria essenciais para o desenvolvimento desta tese.

A Andréa (Deinha) por compreender as longas horas de trabalho e ao meu amigo Alexandre, um maravilhoso companheiro.

Finalmente, a UFPE, pela estrutura oferecida, ao CNPq, CAPES e Facepe pelo apoio financeiro para o desenvolvimento deste trabalho.

Agradeço a Deus, sem Ele nada disso seria possível, e a minha família, que sempre esteve e estará ao meu lado, em especial ao meu pai, meu grande incentivador.

Resumo

No presente trabalho foi desenvolvido um novo produto, um nanofilme molecular, com propriedades fotônicas, que deu origem a um dispositivo de dosimetria de radiação UV caracterizado pelo ineditismo, bem como pela seletividade, sensibilidade e portabilidade.

A parte ativa do dosímetro, denominado “Nanodosímetro Molecular”, é constituída de um nanofilme de complexo luminescente, de fórmula química dada por $[Ln(\beta\text{-dicetona})_3L]$, $Ln = Tb^{3+}$ ou Eu^{3+} , em que o ligante principal é uma β -dicetona fluorada, e L um ligante secundário que evita incorporação de água na primeira esfera de coordenação.

O filme fino, da ordem de dezenas de nanômetros, é fabricado por temoevaporação a partir dos complexos fotônicos voláteis, ou por dispersões de complexo sob forma de pó policristalino em esmalte à base de nitrocelulose.

O projeto associou pesquisa fundamental e aplicada, chegando à elaboração de protótipo, e em seguida modelo comercial, que promete preencher uma lacuna importante na área de dosimetria pessoal de UV.

O dispositivo N-DOMO I, o mais simples, consiste num nanofilme molecular (parte ativa), cuja luminescência se degrada irreversivelmente com a dose de radiação UV recebida, medindo de forma cumulativa a dose, através de efeito memória da supressão gradativa da luminescência de complexo, no caso, Eu^{3+} . O sinal é facilmente mensurável, resultando em medidas numéricas absolutas quando associadas a curvas de calibração.

Este trabalho viabilizou o desenvolvimento dos dosímetros com características que mimetizem a pele humana quanto ao efeito memória referente aos danos causados pela radiação UV e faixas de sensibilidade compatíveis às indicadas pela OMS.

O dosímetro, caracterizado também pela portabilidade e baixíssimo custo, pode ser usado em grupos de trabalhadores que são expostos em seus ambientes de trabalho, contribuindo de forma definitiva para a prevenção de câncer de pele e outras afecções causadas pelo UV solar ou de fontes artificiais. A sensibilidade do dosímetro pode ser determinada pela espessura dos nanofilmes fabricados, no caso dos dispositivos obtidos por temoevaporação, ou pela concentração do complexo para as dispersões em esmalte, que resultou em novo produto.

Abstract

In this work we have developed a new product, a molecular nanofilm, with photonic properties, from which we have developed a dosimetric device for UV radiation, characterized by its unique behaviour, as well as by its selectivity, sensitivity and compactability.

The active part of the dosimeter, so called “Molecular Nanodosimeters”, is composed of a luminescent complex, with the chemical formulae given by $[\text{Ln}(\beta\text{-dicetona})_3\text{L}]$, $\text{Ln}=\text{Tb}^{3+}$ or Eu^{3+} , in which the main ligand is a fluorinated β -diketone, and L is a secondary ligand that avoids water molecules in the first coordination sphere.

The thin film, of about tens of nanometers, is produced by thermoevaporation from photonic volatile complexes, or by dispersion of the complex, in the polycrystalline powder form, in nitrocellulose-based enamel.

The project has associated the fundamental and applied research, up to the design of a prototype, followed by a commercial model, that will fill up an important gap in the area of UV personal dosimetry.

The device N-DOMO I, the simplest one, consist of a molecular nanofilm (active part), in which the luminescence degrades irreversibly with the UV radiation dose received, measuring the dose cummulatively, through the memory effect of the luminescence quenching of the complex, in this case, of Eu^{3+} . The response is easily measurable, resulting in numerical absolute measurements when associated to calibration curves.

This work has made feasible the development of dosimeters with characteristics that mimetize the human skin regarding the memory effect related to the damage caused by UV radiation and the sensitivity range is compatible with the ones determined by WHO.

The dosimeter, also characterized by its compactability and very low cost, can be used in groups of workers that are exposed in their work place, definitively contributing for skin cancer prevention and other diseases caused solar UV or artificial sources. The sensitivity of the dosimeter can be determined by the film thickness of the nanofilms produced, for the devices obtained by thermoevaporation, or through the complex quantity for the dispersions in the enamel medium, which has resulted in a new product.

Índice

Apresentação e Objetivos	7
Capítulo 1 - Introdução	9
1.1- Os lantanídeos	9
1.2- Complexos de Lantanídeos	11
1.3- Aspectos da Luminescência dos Íons Lantanídeos	16
1.4- A Tecnologia de Nanofilmes	27
1.5- A radiação Ultravioleta (UV): efeitos e danos à saúde	28
1.6- Dosimetria	35
Capítulo 2 - Síntese e Caracterização	42
2.1- Síntese dos complexos	42
2.2- Fabricação dos nanofilmes	45
2.3- Compostos dispersos em esmalte (spin coating)	45
2.4- Caracterização	45
Capítulo 3 - Considerações Gerais sobre Termoevaporação	54
3.1- Aspectos Teóricos	54
3.2- Caracterização de filmes finos	67
3.3- Preparação de filmes finos	70
3.4- Medidas de Elipsometria	79
Capítulo 4 - Microscopia de Força Atômica (AFM)	85
4.1- Introdução	85
4.2- Modo Contato	88
4.3- Modo Dinâmico	89
4.4- Outras medidas desenvolvidas pelo AFM	92
Capítulo 5 - Resultados e Discussões	94
5.1- Ponto de fusão/decomposição (pfd)	94
5.2 -Teste de solubilidade	95
5.3- Espectroscopia de absorção infravermelho por transformada de Fourier	95
5.4- Espectroscopia na região Ultravioleta-Visível	97
5.5- Análise Termogravimétrica	98
5.6- Resultados da Elipsometria	101
5.7- Luminescência	106
5.8- Medidas na Esfera de Integração	141
5.9- Fotolitografia UV	143
5.10- Resultados da Microscopia de Força Atômica (AFM)	145
5.11- Espectrometria de Massa	157
5.12- O dispositivo N-DOMO I e a empresa Ponto Quântico S&D	160
Capítulo 6 - Conclusões e Perspectivas	161
6.1- Conclusões	161
6.2- Perspectivas	162
Referências	163
ANEXOS	172

Apresentação e Objetivos

A nanotecnologia é uma área que vem crescendo cada vez mais devido às potenciais aplicações resultantes de pesquisas em nanociência. Novos materiais vem surgindo, muitas vezes associados a novas propriedades intrínsecas às dimensões nanométricas, justificando o interesse da comunidade científica.

No presente trabalho foi desenvolvido um novo produto, um nanofilme molecular com propriedades fotônicas, que deu origem a um dispositivo de dosimetria de radiação UV, caracterizado pelo ineditismo tanto do processo quanto do material, nunca utilizado para este fim.

O objetivo inicial deste trabalho era de produzir nanofilmes para dispositivos eletroluminescentes. Ao iniciar-se as medidas espectroscópicas nos filmes finos produzidos, verificou-se uma inesperada variação da luminescência em função do tempo de exposição/excitação à radiação ultravioleta (UV). A partir daí, começaram os estudos mais detalhados deste processo que levou a resultados bastante promissores e de potencial aplicação. Este trabalho passou a ter por objetivo final o desenvolvimento de um dosímetro molecular para radiação UV, devido aos crescentes problemas associados a esta radiação, conforme alerta da OMS, e a inexistência de dispositivos de dosimetria pessoal similares aos usados por profissionais expostos a outros tipos de radiação.

O nanofilme de complexo luminescente constitui a parte ativa do dosímetro, primeiro de uma série (N-DOMO I, II e III). Esses “nanodosímetros moleculares” prometem preencher uma lacuna importante na área de dosimetria pessoal de UV, que, ao contrário da dosimetria de altas energias, não trazia opções viáveis para uso pessoal em larga escala, conforme constatou-se nas últimas reuniões da International Conference on Dosimetry.

O projeto associou pesquisa fundamental e aplicada, chegando à elaboração de protótipo, e em seguida modelo comercial, apresentado em conferências internacionais e em Salão de Inovação Tecnológica em São Paulo, através de empresa incubada na UFPE.

O dispositivo N-DOMO I, o mais simples, consiste numa parte ativa, um nanofilme molecular, cuja luminescência se degrada irreversivelmente com a dose de radiação UV recebida, medindo de forma cumulativa a dose, através de efeito memória da supressão gradativa da luminescência do complexo, no caso, de Eu^{3+} . O sinal é facilmente mensurável,

resultando em medidas numéricas absolutas quando associadas a curvas de calibração, mostradas no final do trabalho.

O dosímetro, caracterizado também pela sensibilidade, seletividade, portabilidade e baixíssimo custo, pode ser usado em grupos de trabalhadores que são expostos em seus ambientes de trabalho, contribuindo de forma definitiva para a prevenção de câncer de pele e outras afecções causadas pelo UV solar ou de fontes artificiais. A sensibilidade do dosímetro pode ser determinada pela espessura dos nanofilmes fabricados, no caso dos dispositivos obtidos por termoevaporação, ou pela concentração do complexo para as dispersões em esmalte, que resultou em novo produto.

Para viabilizar o desenvolvimento dos dosímetros com características que mimetizem a pele humana quanto ao efeito memória referente aos danos causados pela radiação UV, faixas de sensibilidade compatíveis às indicadas pela OMS e seletividade vêm sendo determinadas. Um extenso estudo foi e continua sendo realizado pelo grupo, envolvendo colaborações citadas nos capítulos que seguem, dentro do Grupo de Arquitetura de Materiais para Dispositivos Fotônicos, coordenado pelo orientador dos trabalhos de tese.

No capítulo 1, introduziremos alguns conceitos básicos, essenciais para o bom entendimento do trabalho. Em seguida, no capítulo 2 trataremos de descrever a síntese dos complexos de lantanídeo utilizados, e as técnicas utilizadas na caracterização destes compostos, dos nanofilmes e das dispersões em esmaltes.

O capítulo 3 traz em detalhes a técnica utilizada na fabricação dos nanofilmes, no caso, a termoevaporação e ainda a técnica de elipsometria, importante para assegurar a qualidade dos nanofilmes obtidos.

No capítulo 4, trataremos da Microscopia de Força Atômica (AFM), uma ferramenta indispensável para análise da superfície dos nanofilmes e para o acompanhamento em tempo real dos eventuais efeitos da radiação UV sobre os nanofilmes.

Finalmente, no capítulo 5, serão relatados os resultados, acompanhados de discussões, de todas as etapas do projeto, incluindo a caracterização dos nanofilmes e das dispersões de complexos em esmalte, e no capítulo 6 serão apresentadas as principais conclusões, as perspectivas associadas ao projeto, e finalmente temos a bibliografia utilizada no decorrer do trabalho.

Em anexo encontra-se a primeira página da primeira patente do dispositivo, depositada e publicada, e das publicações em periódicos indexados.

Capítulo 1 - Introdução

1.1- Os lantanídeos

Os lantanídeos compreendem os elementos químicos de número atômico 58 a 71 (Ce-Lu), os quais têm seus orbitais $4f$ gradualmente preenchidos. Eles fazem parte dos metais conhecidos como terras-raras, que também incluem o escândio (Sc), ítrio (Y) e lantânio (La). Suas propriedades luminescentes foram observadas primeiramente por Urbain em 1907, com a descoberta da catoluminescência do fósforo $Gd_2O_3:Eu$. Só após quase meio século, em 1960, que apareceram outros fósforos para geração da luminescência primária vermelha para a televisão: $YVO_4:Eu$, $YVO_4Eu:Bi$, $Y_2O_3:Eu$, $Gd_2O_3:Eu$, $Y_2O_2S:Eu$. Na mesma época apareceram $Y_2O_2S:Tb$ para mostradores digitais especiais e compostos com Tb e Ce para mostradores digitais de rápido decaimento, além de outros fósforos que melhoraram a qualidade das lâmpadas fluorescentes¹. Em 1962, iniciou-se os estudos sobre a utilização deste materiais em laser e foram Samelson e et al. que apresentaram o primeiro laser de lantanídeos com o complexo o benzoilacetato de európio². Cerca de dez anos depois, em 1970, a medicina ganhou um forte aliado nos diagnósticos radiológicos e mamografia com a descoberta do tungstato de cálcio dopado. Mais tarde surgiram $Gd_2O_2S:Tb$, $Y_2O_2S:Tb$, $LaOBr:Tb$, $BaFCl:Eu$ entre outros, disponíveis comercialmente¹. As indústrias de fósforos, por sua vez, utilizam $Y_{2-x}Eu_xO_3$ (com óxidos binários e ternários na sua preparação) como emissor de luz vermelha e o $BaMgAl_{10}O_{17}:Eu^{+2}$ como emissor de luz azul em lâmpadas fluorescentes³.

A química dos lantanídeos evolui rapidamente expandido suas aplicações para várias áreas de pesquisa e tecnologia. A espectrofluorometria por exemplo, é capaz de detectar traços destes elementos da ordem de 10^{-15} mol/L, através de sua luminescência³. A forte luminescência emitida em bandas finas com o tempo de vida do estado emissor longo também possibilita a utilização destes materiais como “marcadores luminescentes” através do método denominado fluoroimunológicos (FIA)⁴⁻⁷. Estes “marcadores” investigam a presença de compostos biológicos que estão em baixíssimas concentrações, as quais o métodos químicos são incapazes de medir. Além do mais, estes íons lantanídeos podem se comportar como sondas estruturais identificando estruturas como por exemplo, as proteínas e ácidos nucleicos, principalmente compostos com ligantes macrocíclicos^{5,8} (ex: $[M \subset bpy.bpy.bpy] Cl_3$, $M=Eu^{3+}$, Gd^{3+} , La^{3+} e Tb^{3+}). Muitos marcadores de Eu^{3+} já estão bastante desenvolvidos e alguns já são usados comercialmente^{8,9}, entretanto ainda é necessário aperfeiçoar esta metodologia, como o

uso da fluoroimunologia resolvida no tempo^{10,11}. Em busca de medidas ainda mais precisas, Yuan e et al. sintetizaram um novo quelato tetradentado com β -dicetona complexado com Eu^{3+} que coordena covalentemente com proteínas para ser utilizado em FIA resolvida no tempo. A albumina bovina, a estreptavidina e a fetoproteína humana foram “marcadas” e um aumento de 4-5 de magnitude no limite de detecção foi registrado^{9,10}.

Os cátions dos lantanídeos são ácidos duros e interagem preferencialmente com base duras como o fluoreto e oxigênio e de forma menos eficaz com base moles como nitrogênio, enxofre, fósforo e etc... A interação com base moles se dá em solventes orgânicos, pois em meio aquoso raramente conseguem competir com as moléculas de água. Para os íons lantanídeos, o estado de oxidação +3 é geralmente o mais estável até mesmo em solução aquosa. O íon +2 pode ser produzido também neste meio. Estes íons +3 apresentam uma variedade de números de coordenação e geometria acomodando entre 3 até 12 diferentes ligantes¹³. A princípio não há restrição para sua geometria e número de coordenação, é preciso apenas que haja um equilíbrio entre as forças eletrostáticas e o impedimento estérico. De uma maneira geral, os números de coordenação mais comuns são 8 e 9 em meio aquoso ou em solventes orgânicos¹³.

Os íons lantanídeos (a maioria no estado de oxidação 3+), possuem a configuração eletrônica $[\text{Xe}] 4f^n$, e com exceção do lantânio ($n=0$), e lutécio ($n=14$), apresentam propriedades óticas devido a transições f-f. Na maioria, são paramagnéticos com exceção do La^{3+} (f^0) e Lu^{3+} (f^{14}), diamagnéticos. Suas configurações eletrônicas são representadas por estados espectroscópicos que podem ser descritos pelos termos $^{2S+1}L_J$, como mostra o diagrama da fig. 1.1¹³ para o Eu^{3+} , Tb^{3+} e Tm^{3+} , onde L corresponde ao número quântico do momento angular orbital total (0, 1, 2, 3... ou equivalentes à S, P, D, F...), S o número quântico de momento angular de *spin* total e J o número quântico que descreve o momento angular total ($\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$).

Os elétrons f destes íons estão protegidos por orbitais mais externos completamente preenchidos $5s^2$ e $5p^6$, minimizando interações com o campo dos ânions ligantes e dipolos. Esta proteção faz com que os espectros eletrônicos desses íons sejam caracterizados por bandas particularmente finas, característica importante para diversas aplicações. O emprego tecnológico destes íons é bastante vasto - em TV a cores (CRT), displays de emissão de campo¹³⁻¹⁷, armazenamento de informações sobre raios-X absorvidos pelo material⁷, participam do processo de conversão ascendente de energia (UP-CONVERSION)^{18,19}, funcionam como revestimento antirefletor para células solares^{20,21}, são utilizados como sensores visuais de

temperatura¹⁵, cintiladores⁷, lasers em estado sólido⁷, melhoram o desempenho de fibras óticas para aplicação em telecomunicações, etc. Atualmente constituem parte ativa de dosímetros de radiação ultravioleta²²⁻²⁶ para uso pessoal tipo n-DOMO (nanodosímetros moleculares), que serão tratados em seguida com mais detalhes, por serem resultantes dos trabalhos desta tese.

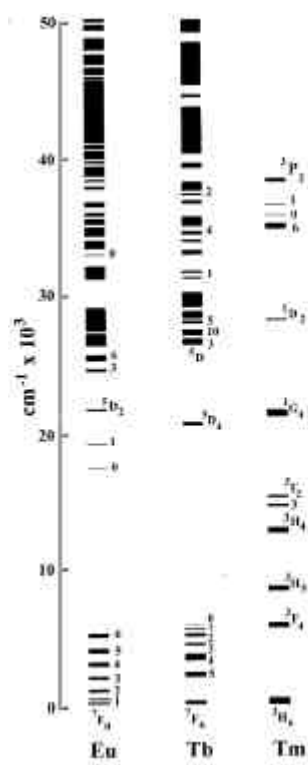


fig. 1.1- Diagrama de energia para a configuração $4f^n$ dos íons Eu^{3+} , Tb^{3+} e Tm^{3+} .

1.2- Complexos de Lantanídeos

Na década de 60, Thompson e et al. reportaram as constantes de estabilidade para diversos complexos com ácido dipicolínico²⁸, piperidina²⁸, NTA²⁹... Nesta mesma época quase todos os conceitos básicos sobre as β -dicetonas já tinham sido elucidados. Muitos trabalhos surgiram devido ao seu emprego como lasers^{30,31} (ex: Eu^{3+} tetradentados com CF_3 e aromáticos), como reagentes de deslocamento para RMN³², para cromatografia gasosa na separação de metais³³ e mais tarde como sondas estruturais^{34,36}.

A química das β -dicetonas iniciou-se muito cedo, nos meados de 1887. A primeira série de publicações neste campo apareceu com Combes³⁵ descrevendo a síntese de acetilacetato (acac) de Na, Be, Mg, Al, Fe, Pb, Cu, Ni e Co. Em seguida, Claise e et al. sintetizaram complexos de β -dicetona com Cu. Próximo de 1900, os primeiros acac tetradentado de Th, Ce e tridentados hidratados de Ln, Y e Gd foram investigados³⁵, e também as β -dicetonas com Fe^{3+} , Co^{3+} , Cr^{3+} , Sc^{3+} , Mg^{3+} e Cu^{3+} . Foram estudados complexos de potássio com monoclorobis(acac)- Pt^{3+} , que teve sua estrutura de raios-X elucidada em 1962, e β -dicetonas com Al, Cu. Observou-se o comportamento de haletos de metais com acac assim como o complexo $\text{Ti}(\text{acac})\text{Cl}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$, o qual foi testado em vários solventes³⁵. De 1904 à 1914 foram publicadas algumas referências nesta área envolvendo o complexos com Mg, Ca, Sr, Ba, Be, Zn, Cd, Al, Fe, Co, Ce, Sc, entretanto, foram Morgan e et al. que trouxeram uma significativa contribuição de 1914-1928, publicando uma dúzia de artigos sobre metais com β -dicetonas e sobre a química do acac. Nestes trabalhos³⁵, os autores sugeriram a estabilidade do acac na seguinte ordem: univalente < bi < tri < tetra, onde os dois últimos assumiriam estruturas octaédrica e cúbica, respectivamente.

Os primeiros relatos sobre cristalografia de raios-X apareceram na década de 20, e na década seguinte importantes contribuições foram publicadas descrevendo a síntese de derivados de acac, e em meados da década de 30 sintetizou-se o complexo de potássio com acac, volátil sob vácuo³⁵. Após um longo período de publicações escassas neste área, em 1945 Calvin e Wilson identificaram a aromaticidade no anel da β -dicetona em complexos de Cu com acetoacetato de etila³⁵ (fig. 1.2).

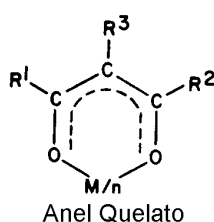


fig. 1.2-Caráter aromático do anel quelato. M=metal e n= nº de ligantes coordenados.

Logo em seguida, isolou-se La, Gd, Nd, $\text{Yb}(\text{acac})_3$ sem água de cristalização, e foram investigados pela primeira vez os espectros de infravermelho destes metais complexados com β -dicetonas. Nos anos 50, a química de complexos de β -dicetonas atingia mais de 100 artigos publicados sobre as suas propriedades físicas e aplicações analíticas. Uma série de relatos sobre constantes de formação de β -dicetonas em meio aquoso foram feitos concomitante com

estudos de raios-X de Be, Fe, Co, Ni, Pt, Ce, Y(β -dicetona)³⁵. Este mesmos autores também realizaram a análise de espectro ultravioleta de alguns complexos de acac com metais, e baseados nos seus resultados, puseram em dúvida o caráter aromático do anel quelato. A confirmação sobre a aromaticidade do anel veio entre 1959-1960, baseado em substituições eletrofílicas no C-3 do anel de seis membros do acac. Logo em seguida, uma série de tio- β -dicetonas foram obtidas pela substituição do oxigênio da carbolina por enxofre³⁵. Na década seguinte vários métodos de preparação foram reavaliados e postulados³⁷⁻⁴⁰, e mais relatos sobre β -dicetonas voláteis foram publicados^{39,40}.

Na década de 80, Thompson e et al. publicaram artigos sobre adutos com ortofenantrolina, trifenilfosfina, dimetilsulfóxido e 2,2'-dipiridina de Eu(fod)₃ para funcionar como reagente de deslocamento para RMN⁴¹. Ainda nesta época, este mesmo autor tratou de compostos de Eu(terpy)³⁺ de luminescência laranja⁴², e também de outros 11 compostos⁴³. Cinco anos mais tarde, isômeros de β -dicetonas foram investigados^{44,45} e foi observado o efeito de filtro interno, onde as banda de absorção dos complexos de Eu³⁺ sobrepõe a luminescência do íon, reduzindo-a nestes comprimentos de onda^{46,47}. A síntese e determinação da estrutura de diversos adutos de β -dicetonas foram estudados, dentre eles dpm⁴⁸, tta⁴⁹ (fig. 1.3), tmh e dmh⁵⁰ (fig.1.3) e btfa⁴⁸, fod, fpa e hfa (fig. 1.4).

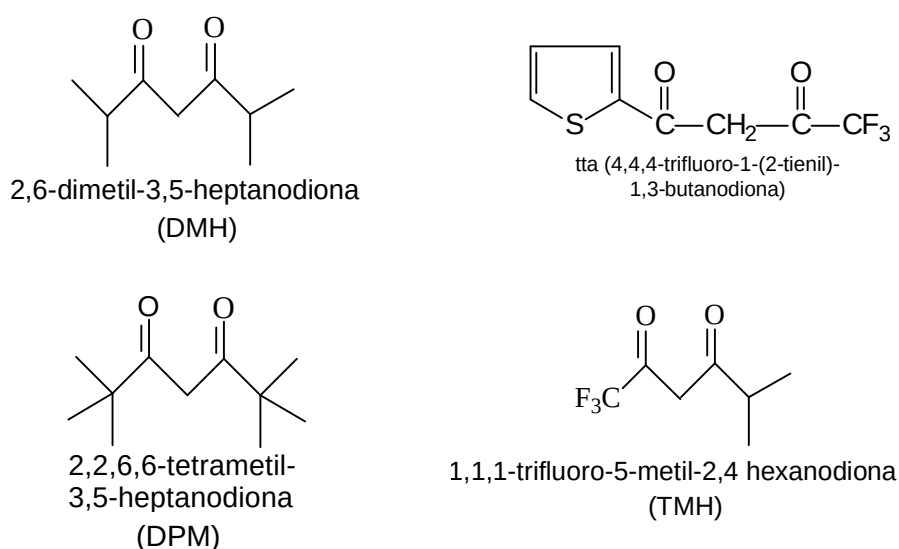


fig. 1.3- β -dicetonas estudadas nas referências 48-50. TTA foi estudada neste trabalho.

Muitos artigos foram publicados nos anos 90 tratando de uma variedade tópicos relacionados a complexos de β -dicetonas⁵¹⁻⁶³. Dentre os assuntos tratados, temos a introdução de modelos teóricos na previsão das estruturas⁵⁹, dos espectros eletrônicos^{51,59}, das

propriedades espectrocópicas de novos complexos conversores de luz⁵⁵ e na determinação dos parâmetros de intensidade para as transições f-f⁵³. Estes complexos também foram estudados sob forma de filmes moleculares ordenados (Langmuir-Blodgett)⁵⁴ ou foram introduzidos em sílica gel⁵⁶, e em silicatos⁶³, a fim de se maximizar sua luminescência.

Recentemente também tem havido uma ampla investigação⁶⁴⁻⁷¹ sobre estes complexos com β -dicetonas, devido a sua alta eficiência quântica⁷ (definida como a razão do número de fótons emitidos e o número de fótons absorvidos) à temperatura ambiente.

Artigos utilizando complexos de β -dicetonas como parte ativa de dispositivos, vêm sendo recentemente publicados na área, relatando desde o comportamento deste complexo sob forma de filmes moleculares para uso em dispositivos eletroluminescentes^{65,66} e dosimetria²²⁻²⁶, passando por sistemas híbridos em matrizes poliméricas para aplicação na tecnologia de LEDs usados em displays^{67,68}, chegando à elaboração, através de modelos teóricos, de ligantes ótimos para o desenvolvimento de dispositivos conversores de luz de alta eficiência^{21,69}.

A volatilidade destes quelatos foi recentemente estudada com o objetivo da utilização dos mesmos como precursores para as técnicas de CVD (deposição química por vapor) e MOCVD (deposição química por vapor de metalorgânicos) na busca da fabricação de filmes de alta qualidade⁷¹⁻⁷⁵.

Como já foi citado, estes complexos são eficientes conversores de radiação^{2,5,13} sob excitação UV, onde os ligantes agem como excelentes *antenas* absorvendo radiação UV^{1,2,5,13} e transferindo energia para os emissores Ln³⁺. Esses complexos possuem antenas com alto coeficiente de absorção ($\epsilon=10^4$ - 10^5 M⁻¹cm⁻¹), eficiente transferência de energia metal-ligante, e estados excitados com tempo de vida longo⁷⁶. Todo este interesse está relacionado ao desenvolvimento de dispositivos moleculares conversores de radiação, os chamados DMCR^{4,21-26}.

Neste trabalho utilizou-se β -dicetonas, todas fluoradas, para evitar o decaimento não radioativo via osciladores C-H, aumentando sua luminescência⁶⁴ (fig. 4). As β -dicetonas são insolúveis em água⁷⁶, limitando seu uso em algumas aplicações, não sendo o caso do presente trabalho.

As β -dicetonas comportam-se como bases duras e constituem ligantes bidentados quando o próton α -carbonila é retirado por uma base resultando no equilíbrio enol-enolato⁷⁷. A carga negativa fica deslocalizada entre os átomos de oxigênio coordenando assim o íon lantanídeo. O equilíbrio enol-enolato é ilustrado na fig. 1.5.

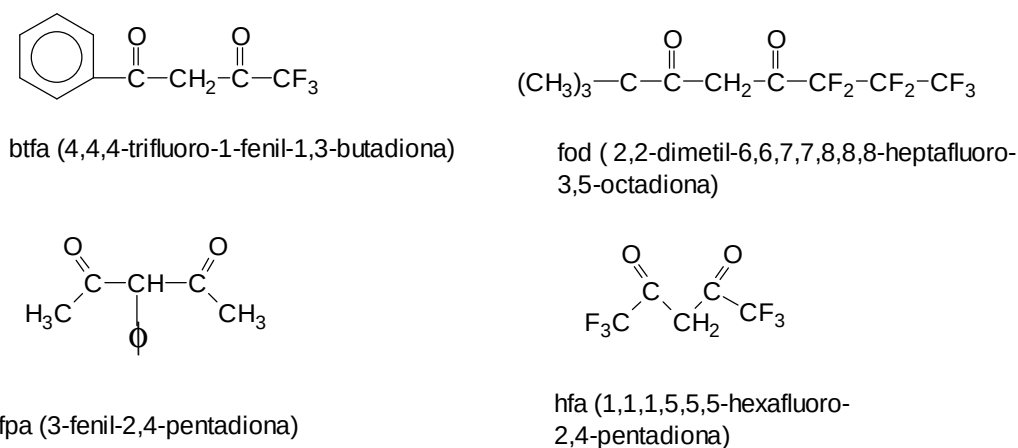


fig. 1.4- Algumas β -dicetonas utilizadas neste trabalho.

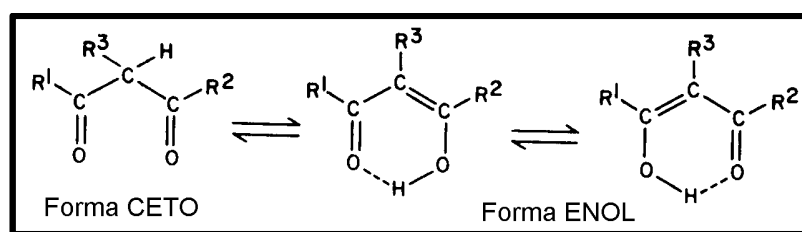


fig. 1.5- Equilíbrio enol-enolato. R, R' e R'' podem ser iguais ou diferentes.

Sabe-se que o número de coordenação dos Ln^{3+} mais comum é 8 ou 9, portanto, além de acomodar 3 moléculas de β -dicetonas o íon ainda comporta de 1-3 moléculas de água^{79,80}. As moléculas de água, entretanto, propiciam o decaimento não-radiativo pelo acoplamento vibrônico O-H, daí justifica-se adição de heteroligantes neutros como 1,10-fenantrolina (phen); 2,2'-bipiridina (bipy) e 2,2'-dipiridina-N,N'-dióxido (bipy- O_2) (fig. 1.6).

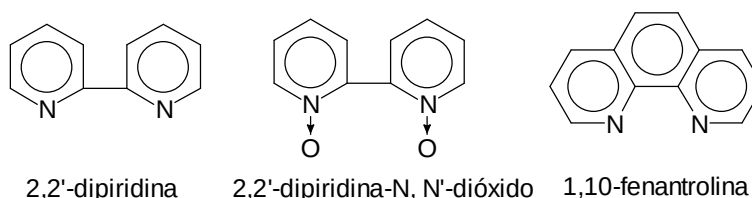


fig. 1.6- Alguns dos ligantes substituintes (heterobiaril) da água que foram utilizados neste trabalho.

Estes ligantes, denominados heterobiaril, são bidentados e coordenam através de átomos de nitrogênio, ou oxigênio no caso de bipy- O_2 .

Difícilmente os heterobiariis coordenariam com o íon em meio aquoso na ausência das β -dicetonas, entretanto, a forte interação com estas, contribuem para a formação do complexo de Eu^{3+} e Tb^{3+} final mostrados na fig. 1.7. Esta interação se deve à presença de pelo menos um substituinte aromático e outro eletronegativo ou aromático⁷⁷. Além disso, as propriedades químicas e físicas destes compostos permitem seu uso de forma favorável comparativamente a outros complexos voláteis⁸¹. Desta maneira, é possível sublimar sob baixo vácuo, neste trabalho, complexos de β -dicetonas, de forma a se obter um filme fino uniforme com uma forte luminescência, comparável à da forma cristalina⁸², aumentando desta forma a potencialidade tecnológica do material.

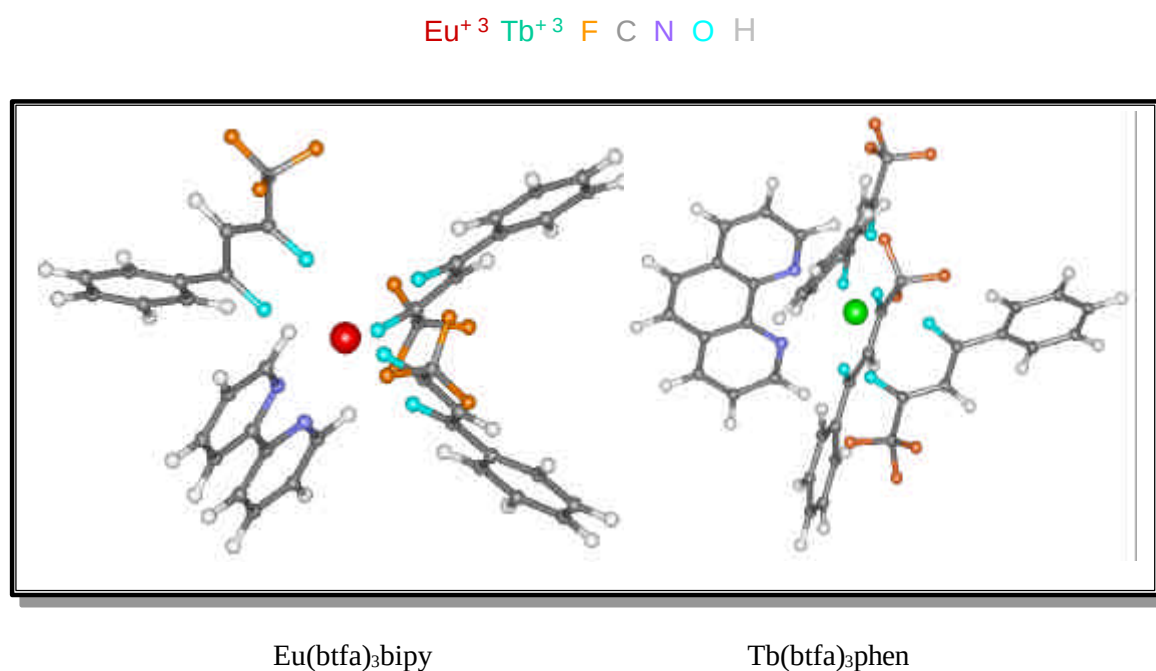


fig. 1.7- Complexos de Eu^{3+} e Tb^{3+} com btfa e ligantes heterobiariil, sintetizados neste trabalho.

1.3- Aspectos da Luminescência dos Íons Lantanídeos

Durante milênios a humanidade utilizou “luz quente” para iluminação, como torchas, velas, filamento de tungstênio. A “luz fria” era conhecida através da bioluminescência de organismos vivos e brilho de fósforos de alguns minerais após exposição ao sol¹². O fenômeno da luminescência ganhou espaço devido a sua alta aplicabilidade tecnológica, como em lasers¹, espectrofluorometria⁴, fluoroimunologia⁵, sondas estruturais⁶, entre outros.

O termo luminescência foi estabelecido em 1888 pelo físico alemão Eihardt Wiedemann para “todos fenômenos de luz não condicionados ao aumento na temperatura”¹². Esta

propriedade está relacionada com a diferença de energia entre dois estados quânticos, o emissor e o estado fundamental. Em alguns casos, utiliza-se um sensibilizador e um emissor para que este fenômeno ocorra com mais eficiência.

O primeiro passo para o processo de luminescência é a absorção da energia de uma fonte adequada. Esta excitação pode ser por radiação eletromagnética (raios-X, UV, visível ou infravermelho (IV)) ou pode ser por feixe de elétrons, eletricidade...¹². Ao interagir com a radiação, os íons Ln^{3+} , com orbitais semi-preenchidos, absorvem energia via transferência de um ligante para o caso de complexos^{76,77,81}, via bandas de transferência de carga $4f^n-4f^{n-1}5d^1$, via um íon sensibilizador¹⁸, ou diretamente pelos níveis 4f. Os íons trivalentes como Eu^{3+} e Tb^{3+} apresentam luminescência no visível em solução ou em estado sólido, dependendo da simetria do meio. Os espectros de luminescência destes compostos apresentam bandas estreitas comparadas aos metais de transição, características de orbitais blindados pouco perturbados pela vizinhança (fig. 1.8).

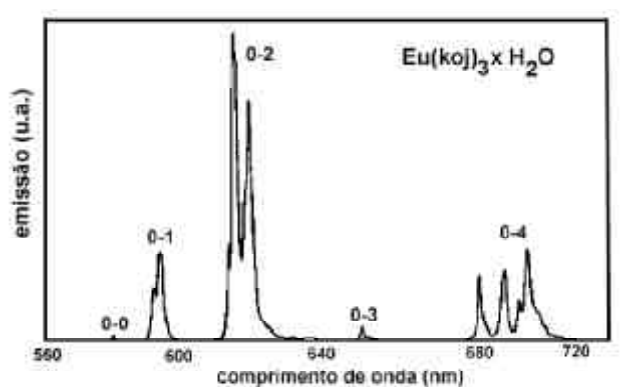


fig. 1.8- Espectro característico no complexo com ácido kójico (koj) mostrando as possíveis transições $^5D_0-^7F_J$, $J=0, 1, 2, 3$ e 4 ^[83].

Por mecanismos de dipolo elétrico, as transições $4f - 4f$ são proibidas pela regra de Laporte em sítios centro-simétricos ou para o íon livre¹². Esta regra não permite transições eletrônicas por dipolo elétrico (DE) entre estados de mesma paridade como $f-f$, $d-d$, $p-p$ ¹². Esta regra é relaxada devido à interação com o campo cristalino, que mistura os estados de mesmo J , como acontece, por exemplo, com íons lantanídeos em complexos. A regra de seleção de *spin* é também relaxada pelo acoplamento *spin-órbita*.

Esse processo pode ser interpretado da seguinte forma: o íon livre é submetido aos operadores do campo central (H_0), do acoplamento spin-órbita (H_{so}), da repulsão eletrônica (H_{re})⁷, dando origem à quebra de degenerescência dos estados e do número quântico do momento angular total (ex. $^7F_J=0, 1, 2...6$). Num ambiente químico (cristal, vidro ou em

solução), a simetria esférica do íon livre é perturbada, e dependendo desta simetria, a degenerescência de cada nível espectroscópico existente pode ser destruída sob influência de um campo elétrico assimétrico. Este último, descrito pelo operador do campo cristalino (H_{cc}), é responsável pelo relaxamento da regra de Laporte. Este operador soma-se ao $H_{\text{íon livre}}$ como se segue (com ordens de grandeza indicadas)⁸, resultando nos diagramas mostrados na fig. 1.9, no caso do Eu^{3+} , e Tb^{3+} .

$$H_{\text{total}} = H_{\text{íon livre}} + H_{cc} (10^2 \text{ cm}^{-1}) \quad \text{eq.1.1}$$

$$\text{Onde: } H_{\text{íon livre}} = H_0 + H_{so} (10^3 \text{ cm}^{-1}) + H_{re} (10^4 \text{ cm}^{-1})$$

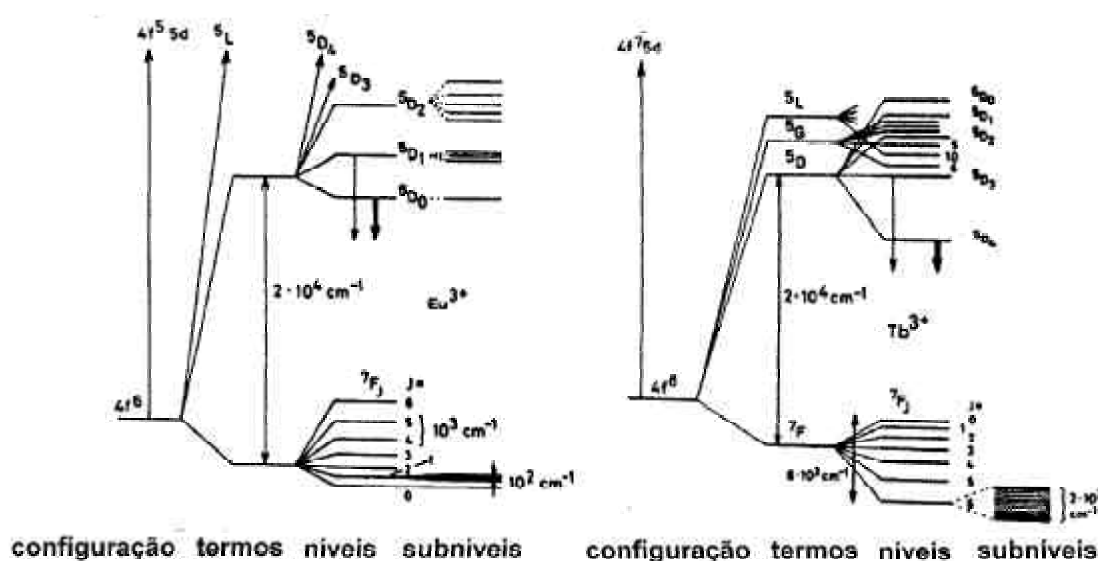


fig. 1.9- Diagrama parcial de energia para Eu^{3+} e Tb^{3+} com a magnitude relativa do desdobramento dos níveis resultante da repulsão eletrônica, acoplamento *spin-órbita* e efeito do campo cristalino.

As transições provenientes do relaxamento da regra de Laporte ocorrem por DE - as por dipolo magnético (DM) são permitidas - e possuem regras de seleção definidas. Para estas transições, a intensidade é dependente do ambiente químico em que se encontram. Algumas delas são bem sensíveis à vizinhança, as chamadas transições hipersensíveis¹².

Se o íon estiver num sítio com centro de inversão, as transições entre os níveis $4f^n$ são proibidas por DE, tendo-se apenas neste caso transições por DM, que são relativamente insensíveis ao meio em que o íon se encontra. Apesar das transições por DM serem geralmente menos intensas, poder chegar a ser da mesma ordem de intensidade que as transições DE provenientes do relaxamento da regra de Laporte, como as transições $^5D_0 - ^7F_1$ (DM) e $^5D_0 - ^7F_2$ (DE) do Eu^{3+} , em alguns ambientes químicos.

Para o íon Eu^{3+} , que tem a configuração eletrônica $[\text{Xe}]4f^6$, as transições mais intensas estão associadas com $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_j$. O estado fundamental ^7F se desdobra para $J=0$ a $J=6$ devido ao acoplamento *spin-órbita*. Os estados excitados em ordem crescente de energia são $^5\text{D}_0$ ($\sim 17.000 \text{ cm}^{-1}$), $^5\text{D}_1$ ($\sim 19.000 \text{ cm}^{-1}$), $^5\text{D}_2$ ($\sim 21.000 \text{ cm}^{-1}$), $^5\text{D}_3$ ($\sim 24.000 \text{ cm}^{-1}$), $^5\text{L}_6$ ($\sim 25.000 \text{ cm}^{-1}$) e $^5\text{D}_4$ ($\sim 27.000 \text{ cm}^{-1}$)² (fig. 1.9). A forte luminescência vermelha observada é devido às intensas transições do mais baixo estado excitado $^5\text{D}_0$ aos multipletos $^7\text{F}_1$ e $^7\text{F}_2$, sendo a $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ considerada hipersensitiva (fig.1.10). As emissões que partem dos níveis $^7\text{F}_0$ e $^7\text{F}_3$ são geralmente fracas, e para os níveis $^7\text{F}_5$ e $^7\text{F}_6$, demasiadamente fracas para serem observadas. Em solução, a emissão do $^5\text{D}_1$ é fraca, enquanto que a luminescência dos níveis excitados de maior energia $^5\text{D}_2$ e $^5\text{D}_3$ é, em geral, quase totalmente suprimida¹². No estado sólido porém, além das transições partindo do nível $^5\text{D}_0$, linhas intensas são observadas dos níveis $^5\text{D}_{1,2,3}$.

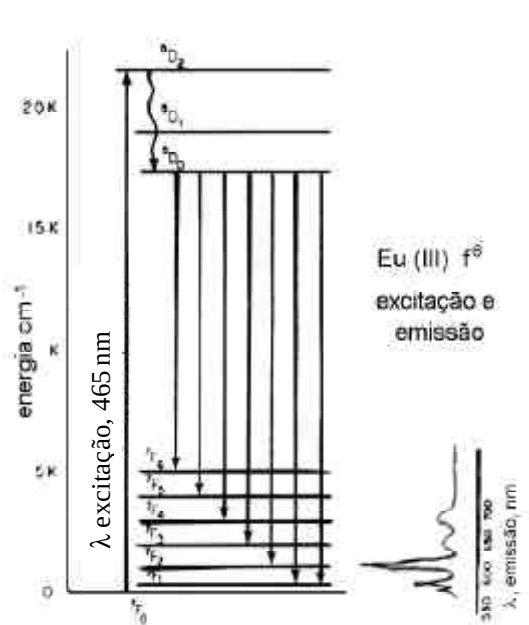


fig. 1.10- Transições no íon Eu^{3+} e o espectro correspondente ao lado.

Outro íon utilizado nesta tese é o Tb^{3+} . Com configuração $[\text{Xe}]4f^8$, o estado fundamental ^7F se desdobra também em seis componentes ($J=0$ a 6), e os estados excitados $^5\text{D}_j$ de menor energia são: $^5\text{D}_4$ ($\sim 21.000 \text{ cm}^{-1}$) e $^5\text{D}_3$ ($\sim 26.000 \text{ cm}^{-1}$) (fig.1.11). A transição responsável pela emissão verde característica deste íon parte do nível excitado $^5\text{D}_4$ para o estado $^7\text{F}_5$. Todas as transições partindo do estado excitado $^5\text{D}_4$ são geralmente observadas, e a de maior intensidade é a $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$, sendo $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_{0,1}$ fracas. A intensidades relativas estão na seguinte ordem: $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5 > ^7\text{F}_6 > ^7\text{F}_4 > ^7\text{F}_3, ^7\text{F}_2, ^7\text{F}_1$. Assim como nos complexos de Eu^{3+} , a

luminescência do Tb^{3+} é sensível à natureza do ligante, especialmente para as transições $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_{6,4,2}$. As transições $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_{3,5}$ ocorrem por mecanismo de dipolo magnético.

As transições para o Eu^{3+} e Tb^{3+} têm as características resumidas nas tabela 1.1 e 1.2.

TABELA 1.1- Características das transições eletrônicas¹² típicas para o nível $^7\text{F}_J$ (indicadas por J) do íon Eu^{3+} .

nível emissor	J	tipo de mecanismo*	intensidade **	comentários
$^5\text{D}_0$				
$^5\text{D}_1$	0	E	MFr	transição proibida não degenerada, aumenta a intensidade pela mistura de J
	1	M	Fo	permitida, quase independe da vizinhança, forte atividade ótica
	2	E	Fo-MFo	hipersensível, ausente se o íon estiver num centro de inversão
	3	E	MFr	proibida, sempre muito fraca, a mistura de J proporciona um caráter de dipolo magnético
	4	E	M-Fo	sensível ao ambiente químico
	5	E	MFr	proibida, raramente observada
	6	E	MFr	raramente medida
	0	M	MFr	
	1	E	MFr	sensível ao meio
	2	E	MFr	

*M=dipolo magnético; E=dipolo elétrico; ** MFr=muito fraca; MFo=muito forte; Fr=fraca; Fo=forte; M=média.

TABELA 1.2- Características¹² das transições eletrônicas típicas para $^7\text{F}_J$ do íon Tb^{3+} .

nível emissor	J	tipo de mecanismo*	intensidade **	comentários
$^5\text{D}_4$				
	6	E	M-Fo	sensível ao ambiente químico
	5	M	Fo-MFo	forte atividade ótica
	4	E	M-Fo	sensível ao ambiente químico, média atividade ótica
	3	E	M	forte atividade ótica
	2	E	Fr	sensível ao ambiente químico
	1	E	MFr	sempre fraca
	0	E	MFr	sempre fraca

*, ** legendas na tabela 1.1

A luminescência destes complexos pode ser resultante da interação do íon com o ligante, intrínseca do ligante ou devido à perturbação do íon central; do íon perturbado pelo ligante ou por transferência intramolecular do ligante excitado ao íon central do complexo, sendo este último responsável pela luminescência dos complexos em estudo neste trabalho (fig. 1.12). Os ligantes funcionam como antenas captoras de radiação eletromagnética, no caso ultravioleta, transferindo energia em seguida para o íon central do complexo, que emite radiativamente na faixa do visível (fig. 1.13).

O mecanismo de luminescência envolve um compromisso entre alguns processos: (I) absorção pelo ligante, (II) eficiência na transferência de energia íon central $\rightarrow$ ligante, (III) eficiência da luminescência do íon central e (IV) processos de decaimentos não radiativos (associados a transições vibracionais de grupamentos O-H, por exemplo)⁶. A antena deve ter um alto coeficiente de absorção (ϵ), ser estável, e proteger o íon do solvente para evitar perdas por decaimentos não radiativos. Deve existir também uma interação ressonante entre a banda de absorção do ligante e o estado excitado do íon central do complexo, para proporcionar uma boa transferência de energia. Os níveis devem estar próximos da ressonância o suficiente para que a transferência se efetue. O nível do íon central estando um pouco abaixo da banda de absorção do ligante evita processos de retrotransferência para o ligante (*back-transfer*). A emissão final deve ser através de processo radiativo envolvendo transição f-f eficiente, enquanto que o decaimento não-radiativo deve ser evitado. Os osciladores O-H e C-H, ambos da mesma ordem de magnitude^{5,85}, devem ser evitados para se reduzir decaimentos não radiativos.

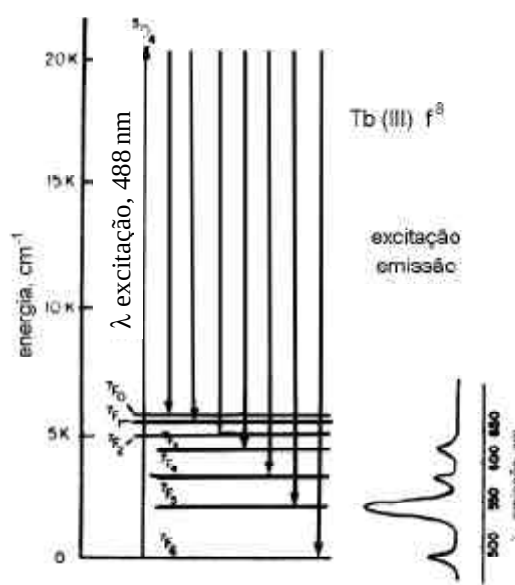


fig. 1.11- Algumas transições do íon Tb^{3+} e o espectro correspondente ao lado.

As emissões não-radiativas ocorrem através de acoplamento vibrônico, dependendo da diferença de energia entre o estado emissor e o fundamental do íon central e a energia vibracional do oscilador. Para o oscilador OH, com energia de $\sim 3600\text{ cm}^{-1}$, um processo de decaimento não-radioativo despopulando o nível 5D_0 do Eu^{3+} ou 5D_4 do Tb^{3+} pode ocorrer com a excitação de apenas quatro osciladores, como mostra a fig. 1.14⁸⁴. Para evitar esses processos, bloqueia-se a entrada de moléculas de H_2O na primeira esfera de coordenação dos complexos, introduzindo-se ligantes denominados heterobiaril para completar o número de coordenação dos mesmos (2,2'-bipiridina e 1,10-fenantrolina, 2,2'-bipiridina-N,N'-dióxido nesta tese), reduzindo-se desta forma processos de decaimentos não-radiativos⁷⁷.

Em geral, pode-se otimizar as propriedades fotônicas do material, observando-se os parâmetros envolvidos no mecanismo em questão: alta absorção pelas “antenas”, eficiente transferência íon central $\rightarrow$ ligante, posição adequada entre os níveis de energia, prevenção de decaimentos não-radioativos, entre outros.

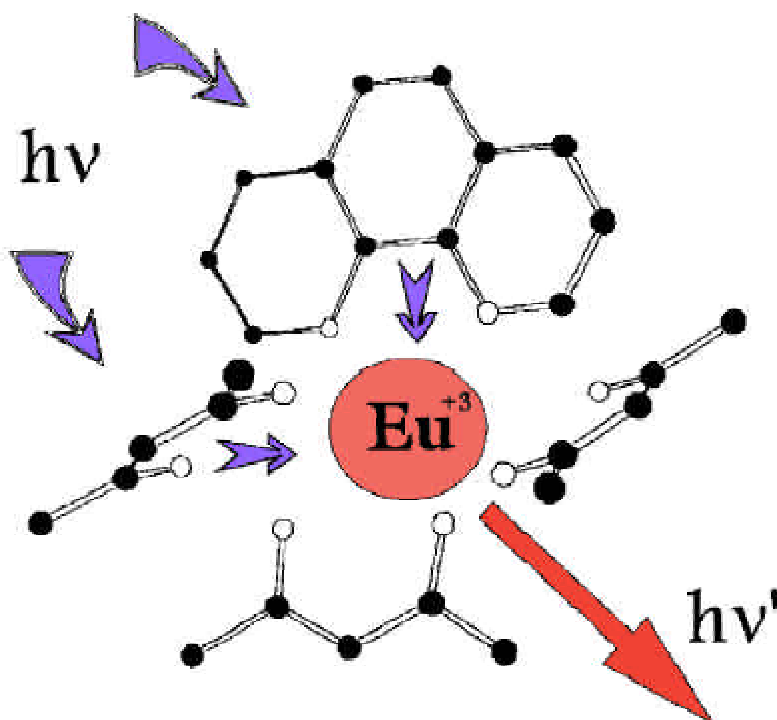


fig. 1.12- Representação da emissão de luminescência via transferência intramolecular do ligante para o íon Eu^{3+} .

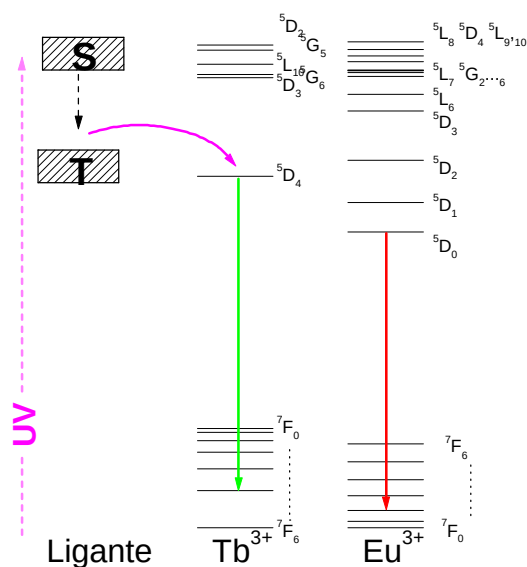


fig. 1.13 - Diagrama de níveis representando o efeito antena: a radiação absorvida pelo ligante é transferida para o íon emissor Tb^{3+} ou Eu^{3+} .

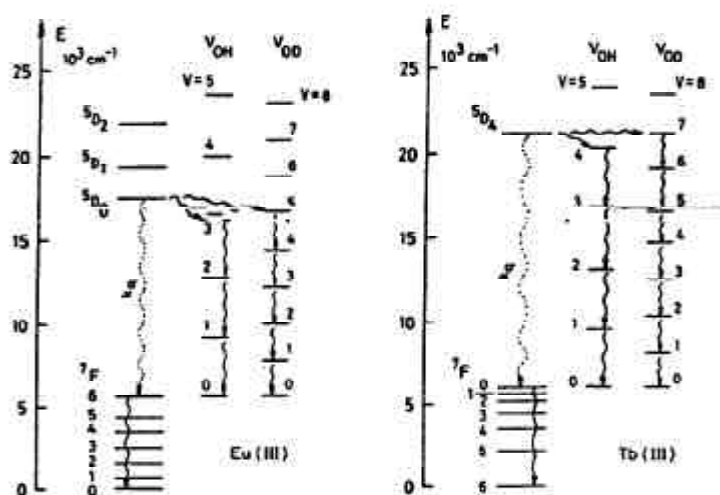


fig. 1.14 - Desexcitação não-radiativa do Eu^{3+} e Tb^{3+} devido a osciladores O-H.

Supressão de luminescência

Próximo ao início da década de 60, quando os estudos sobre fósforos à base de lantanídeos se intensificaram, a literatura já havia registrado que a luminescência desses íons pode sofrer diminuição ou até ser suprimida totalmente e de forma irreversível⁸⁵⁻⁹¹. Desde meados de 50, o fósforo salicilato de sódio ($\text{NaC}_7\text{H}_5\text{O}_3$) tem sido utilizado para converter raios-X “moles” em fótons na região espectral do visível, detectáveis por fotomultiplicadoras, os chamados cintiladores^{85,92,95,94-97}. O salicilato de sódio apresenta características que o torna

forte candidato para este tipo de aplicação: é disponível comercialmente e permite preparação por métodos simples. Ele apresenta alta eficiência quântica absoluta (próxima à unidade) na região UV de vácuo, constante sobre uma larga faixa do espectro. Dificilmente sublima à temperatura ambiente e não tende a deteriorar quando exposto ao ar (como difenil estibileno e tetrafenil butadidiino)⁹³.

Com o emprego de fósforos, desde então, observou-se que sua luminescência decrescia com o tempo. Este processo também dependia exponencialmente da dosagem do feixe incidente (energia dos raios-X) e da espessura do fósforo, especialmente para comprimentos de onda menores^{86-88,92,93,95-98}. Outros autores concluíram que este efeito independe da espessura do fósforo ou do tamanho dos grãos^{90,91}. Este efeito ficou conhecido como de “envelhecimento” ou “fadiga”^{86,87,91,93} ou simplesmente defeitos, causados pela ação dos raios-X^{98, 94-97}. Muitos mecanismos foram propostos para justificar tal comportamento, que mais tarde também foi observado para o p-terfenil^{91,98,93,99}, utilizado também como cintilador. Inicialmente, Knapp et al.⁸⁵ especularam que provavelmente estava havendo formação de uma camada de absorção sobre o fósforo, reações com substâncias presentes no ambiente, ou até mesmo evaporação do fósforo. A única conclusão que realmente alcançou foi a da existência de uma energia limite mínima para que este efeito ocorresse, o dobro do *band gap* do fósforo^{86,94-96}. Neste mesmo ano e nos subseqüentes, não houveram grandes evoluções solucionando este mecanismo. Em 1967, Samson et al.⁹¹ propuseram que este efeito seria provavelmente resultante da atmosfera do monocromador sob vácuo na qual o fósforo se encontrava, mais especificamente contaminação pelo vapor do óleo utilizado pela bomba de vácuo ou outros produtos químicos^{86,87,91-98,94}. Esta contaminação não só afetava a luminescência, como também o formato do espectro¹⁰⁰.

O efeito da radiação UV sobre o fósforos e a absorção residual de gases e vapor d'água também contribuem para degradação destes materiais⁹³. Até o fim da década de 70, nenhum estudo sistemático foi feito para identificar a contribuição individual de cada fator, e o que se tem é um quadro coletivo das possíveis causas da “fadiga” dos fósforos.

Kumar et al.⁹³ foram mais além e prepararam experimentos para o p-terfenil e salicilato de sódio, testando o efeito do vapor d'água e da contaminação por óleo para bomba de vácuo de difusão e rotacional. Kumar observou que, sob as mesmas condições, ambos os tipos de óleo provavelmente geravam uma camada sobre os fósforos, reduzindo sua luminescência. Também foram feitos testes em presença de gases não corrosivos N₂ e O₂, e o decaimento ainda foi observado. Este declínio possivelmente se deve à presença de impurezas de vapor

d'água nestes gases. Estes fósforos foram deixados numa atmosfera de umidade relativa média de 55% e verificou-se o decréscimo na eficiência. Concluiu-se então, que o “envelhecimento” provocado pelo óleo da bomba de vácuo pode ser evitado, enquanto que a contribuição proveniente da água seria bastante difícil de eliminar.

A energia necessária para causar danos apreciáveis nos fósforos é proporcional ao número de moléculas do fósforo, sugerindo um mecanismo fotoquímico. Com isso, ainda na década de 70, novos mecanismos apareceram.

A fotoquímica de lantanídeos se resume basicamente a reações de fotoredox e de fotosubstituição. As reações de fotoredox são mais prováveis de acontecer em complexos, cujos íons centrais têm mais de um estado de oxidação, próximos em energia. Para a maioria dos lantanídeos, onde a química é essencialmente de íons trivalentes, estas reações são pouco comuns, com exceção dos pares $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ e $\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$ ^[101,102], em que a configuração $4f^7$ ou a configuração eletrônica do xenônio é alcançada, conferindo uma maior estabilidade na forma reduzida do európio e na forma oxidada do cério.

A transferência de energia entre os ligantes e os níveis 4f dos íons lantanídeos, sob determinadas condições, podem resultar em processos fotoquímicos ou fotosubstituição. Cheng et al.⁷⁹, trabalhando com complexos de β -dicetonas, propuseram o processo de fotoredox nas bandas de transferência de carga ou nas bandas f-d^{101,102}. Nos experimentos realizados utilizou um ligante bidentado, uma β -dicetona, thd, 2,2,6,6-tetrametil-3,5-heptanodionato em diversos solventes complexadas com Ln^{3+} ($\text{Ln}=\text{Pr}, \text{Eu}, \text{Ho}$). Este efeito é observado em piridina, etanol e acetona, e diminui quando a solução é arejada com argônio. Provavelmente o ligante thd⁻ é fotosubstituído pelo solvente, alterando o número de coordenação, o ambiente químico em torno do íon e, conseqüentemente, as transições hipersensitivas (no Eu^{3+} , $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$). Esta hipersensibilidade das transições f-f envolve a covalência metal-ligante via níveis de transferência de carga. Para Eu^{3+} , essas bandas estão numa energia mais baixa que as dos demais lantanídeos, tornando a probabilidade disto acontecer ainda maior.

Para o caso em que tem-se uma solução mista de $\text{Eu}(\text{thd})_3$ e $\text{Tb}(\text{thd})_3$, a luminescência do Tb^{3+} decresce concomitante com o aumento da luminescência do Eu^{3+} ^[103], em diversos solventes. Este processo também foi observado alguns anos antes por Shepherd et al. para $\text{Tb}(\text{acac})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ em diversos solventes com $\text{Ln}(\text{acac})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln}=\text{Pr}^{3+}, \text{Nd}^{3+}, \text{Sm}^{3+}, \text{Eu}^{3+}, \text{Dy}^{3+}, \text{Ho}^{3+}$ e Er^{3+})⁸⁰. Para estes sistemas é possível que esteja havendo transferência intramolecular de energia $\text{Tb}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$. O nível excitado $^5\text{D}_4$ das espécies doadoras Tb^{3+} transfere energia para o

nível dos receptores Ln^{+3} através de dimerização mista⁷⁹. Este processo é dependente da polaridade do solvente e do volume do complexo^{79,103}. De uma forma geral, este fenômeno é observado apenas para solventes com baixo poder de coordenação, como etanol¹⁰³. Em 1997, foram realizados estudos fotoquímicos com radiação ultravioleta também em solução sobre o complexo $\text{Pt}(\text{acac-acetil acetato})_3$ para solventes variados^{104,105}. Verificou-se que em CH_3CN e pH ácido, o composto fotodecompõe-se num complexo de Pt^{2+} e que este comportamento varia com o tipo de solvente, porém independe do comprimento de onda de excitação e da presença de oxigênio.

Com os diversos estudos sobre este fenômeno, a investigação sobre a deterioração das lâmpadas fluorescentes também se tornou um interessante objeto de pesquisa. Desde dos anos 40, muitos mecanismos foram propostos para explicar o fenômeno de degradação destes materiais. Segundo Lenmann¹⁰⁰, esta deterioração está relacionada com a formação de uma fina camada proporcional ao tempo^{1/2} com sua própria absorção ótica e propicia as reações de redox. Ele concluiu que a deterioração advinha possivelmente do tipo de fósforo que pode formar “centros de cor” (centros F), no caso de fósforos cristalinos.

A estabilidade com a qual os fósforos resistem à deterioração é função da energia da ligação dos átomos do material; quanto maior esta energia mais estável é o material. A energia de ligação também permite prever a estabilidade térmica, ou seja, quanto maior esta energia maior o ponto de fusão/decomposição^{95,100}. Husk et al.⁹⁵ vai mais além estipulando que quanto mais eletronegativo for o composto, mais instável e susceptível a danos. Os hidrocarbonetos e moléculas poliatômicas com ligações saturadas vêm em primeiro, seguidos pelos haletos de metais alcalinos e depois pelos óxidos⁹⁵.

Na contínua busca da solução para elucidar o mecanismo do decaimento na emissão dos fósforos, surgiu um modelo para explicar o que possivelmente estaria acontecendo⁹⁵⁻⁹⁷: este modelo utiliza velocidade de recombinação na superfície, comprimento de difusão do portadores de carga, reflexão e coeficiente de absorção, e vai mais além, determinando que o mecanismo no volume da amostra é de segunda ordem ou de ordem maior. São necessários pelo menos dois pares elétron-buraco para danificar o fósforo, daí o limite mínimo de energia para a deterioração de fósforos: o dobro do *band gap* ($\sim 7,2$ eV para o salicilato de sódio e ~ 10 eV para o p-terfenil)⁹⁵⁻⁹⁷. A velocidade de recombinação é afetada alterando a eficiência destes compostos³². Madey et al.¹⁰⁶ ainda acrescentaram que todos os fósforos orgânicos são potencialmente susceptíveis a este tipo de degradação. Há cinco anos foi verificada a fotoestabilidade de complexos luminescentes para a bis(2,2'-biquinolina) com Ru^{2+} contendo os

ligantes triazole bipyridil através da variação de pH¹⁰⁷. O efeito de “envelhecimento” dependente da temperatura¹⁰⁷ em cristais de nitrato de térbio e com o ácido poliacrilato complexos de Eu³⁺^[107] também foram registrados. Neste último trabalho, a luminescência do complexo de Eu³⁺ aumenta no copolímero de ácido acrílico e etil-metacrilato. Esta tendência contrária também foi registrada por Yuan et al.⁹⁹ em complexos com Eu³⁺, através da adição de grupos retiradores de elétrons acoplados ao ligante, neste caso, β -dicetonas¹⁰⁰.

Atualmente, o que se busca são formas de retardar o processo de degradação e “envelhecimento” de fósforos através do uso de camadas protetoras, por exemplo^{14,108,109}.

Neste trabalho, foi observada a “fotodegradação” UV irreversível de complexos de β -dicetonas com Eu³⁺, degradação esta desconhecida até então. No sistema em estudo, a emissão vermelha, devido à transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$, decresce exponencialmente com a dose de radiação UV incidente. Este decréscimo na luminescência é dependente do tempo de exposição/excitação a que amostra foi submetida, energia da fonte e quantidade de material empregado (espessura do filme fabricado, por exemplo).

1.4- A Tecnologia de Nanofilmes

O desenvolvimento da nanotecnologia vem crescendo a cada ano, especialmente na área de filmes finos nanométricos⁷¹⁻⁷⁵. O largo emprego de nanofilmes no desenvolvimento da tecnologia de dispositivos semicondutores e ópticos deve-se às propriedades características destes materiais. Para os filmes finos, a presença de defeitos não só interrompe a regularidade da geometria a nível nanoscópico, como também influencia em muitas de suas propriedades, como a reatividade química, a condutividade elétrica e o comportamento mecânico. Estas propriedades estão relacionadas com fronteira entre os grãos, que são superfícies ou áreas de defeitos que constituem a interface entre dois grãos cristalinos com diferente orientação cristalográfica. Como os átomos na superfície, estas regiões de fronteira são mais reativas, o que favorece e acelera os mais variados processos. Por esta razão, e mais devido ao tamanho nanoscópico dos grãos em nanofilmes, uma maior reatividade é esperada quando comparado ao material em estado sólido. A morfologia e orientação em adição ao controle do tamanho dos grãos são fatores importantes para tecnologia de nanofilmes e serão comentados com maiores detalhes no capítulo 3. Para o desenvolvimento desta tecnologia, empregamos a técnica de deposição de filmes finos, no caso deste trabalho, deposição física de vapor (PVD) que será tratada no capítulo 3.

1.5- A radiação Ultravioleta (UV): efeitos e danos à saúde

A radiação UV corresponde à faixa de 4 a 400 nm do espectro eletromagnético^{110,111}. Ela pode ser classificada em dois grupos: quanto ao espectro eletromagnético, e de acordo com os danos causados à pele. No primeiro grupo, a radiação UV pode ser dividida em três faixas de acordo com a posição em relação à região do visível: UV próximo (400 - 300 nm), distante (300 - 200 nm), conforme tabela 1.3, e ainda UV extremo ou de vácuo (abaixo de 200 nm, região em que o oxigênio possui forte absorção). Alguns autores ainda definem faixas diferentes destas: UV próximo (200- 380 nm¹¹² ou 320-400 nm¹¹³) e distante (100- 200 nm¹¹² ou 160- 280 nm¹¹³) e ainda UV intermediário (280- 320 nm¹¹³).

TABELA 1.3 - Alguns dados para a região UV próxima e distante.

λ (nm)	Faixa	Frequência (10^{14} Hz)	Número de onda (10^3 cm ⁻¹)	Energia (eV)
300	UV próximo	10	33.3	4.15
200	UV distante	15	50.0	6.22

No segundo tipo de classificação, em função dos danos causados à pele, as faixas UV se dividem também em 3: UV-A (400 - 320 nm); UV-B (320 - 290 nm) e UV-C (290 - 230 nm)^{110,112}. Conforme mostrado na fig. 1.15, cada uma das faixas possui um poder de penetração diferente na pele humana.

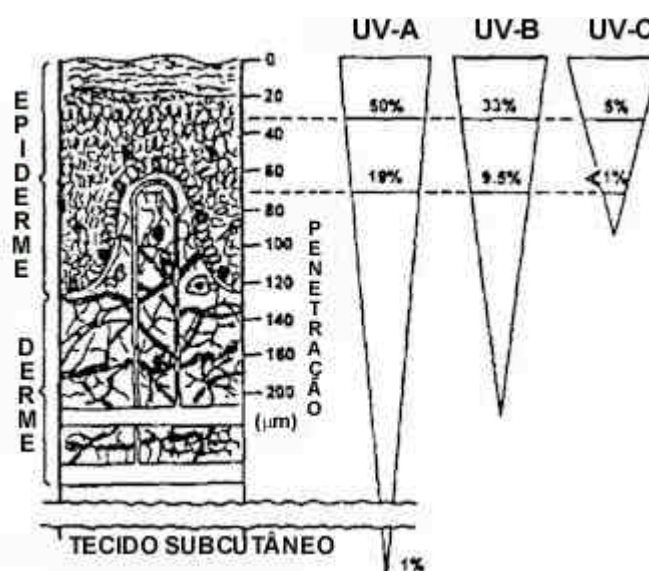


fig. 1.15 - Penetração das diferentes faixas de UV na pele humana.

O sol é um forte emissor de UV, mas a camada de ozônio filtra a radiação abaixo de 290 nm, que corresponde à radiação UV-C. No entanto, a destruição da camada de ozônio torna a incidência da radiação UV mais relevante nesta faixa, a qual é extremamente danosa ao ser humano - a vida só surgiu na superfície da terra depois do desenvolvimento da camada de ozônio no planeta (antes disso só existindo no fundo dos oceanos).

Os raios UV-A, que correspondem a 75% da radiação UV emitida pelo Sol, atingem a superfície da Terra atravessando mais facilmente a camada de ozônio e a superfície da pele, alcançando suas camadas mais profundas (fig. 1.15), entretanto, não provoca queimaduras aparentes, apesar de ser tão danosa quanto os raios da faixa UV-B, provocando fotoenvelhecimento e alguns tipos de câncer de pele^{125,126}. Podem ser de 2 tipos: UV-A I (340-400 nm) e II (320-340 nm), tendo este último uma ação cancerígena cinco vezes maior que os anteriores¹²⁵. O tipo UV-A I atua transformando o oxigênio molecular em radicais livres que atacam o DNA^{129,130}, induzindo o câncer de pele. Estes dados servem de alerta para o uso de câmaras de bronzeamento artificial que, em geral, emitem UV-A de forma concentrada, ou seja, maior intensidade e em tempo mais curto. Somando-se a isso, geralmente, não ocorrem queimaduras, o que "disfarça" os danos à pele. Muitos desses aparelhos de bronzeamento artificial emitem também uma fração de UV-B, tornando-se ainda mais prejudiciais.

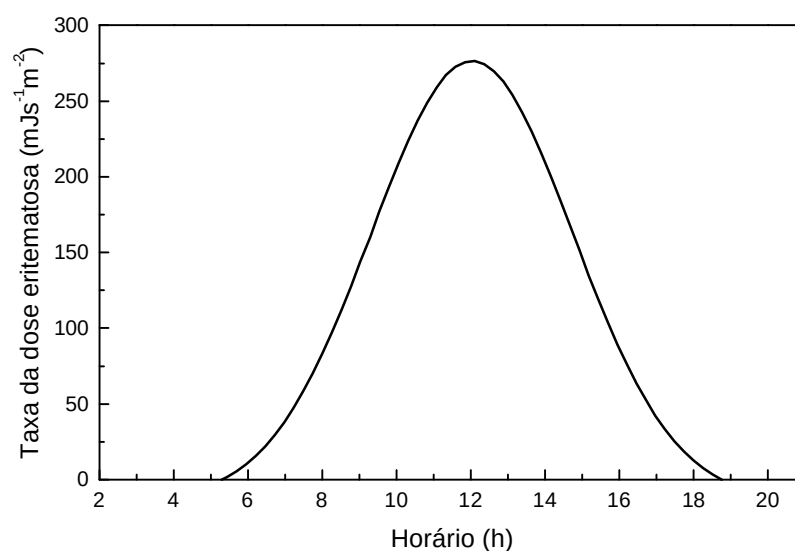


fig. 1.16- Exemplo de variação diária da radiação UV-B na superfície da Terra.

Os raios UV-B, de comprimento de onda menor que os anteriores, são parcialmente filtrados pela camada de ozônio - apenas cerca de 2% atinge a superfície da Terra - e são mais intensos em torno do meio-dia, com intensidades variando em função da hora do dia, como mostrado na fig. 1.16, que relaciona essas intensidades à dose eritematosa mínima- DEM (quantidade máxima de radiação ultravioleta a partir do qual inicia o eritema - vermelhidão da pele). Esta variação depende do ângulo em que está posicionado o sol nas diferentes épocas do ano, da latitude, altitude em relação ao nível do mar e das condições da camada de ozônio. A fig. 1.17 mostra a exposição UV das várias partes do meio ambiente.

Ao contrário do que acontece com os raios UV-A, os raios UV-B podem ser mais eficientemente absorvidos também pela água e pelo vidro. Eles atingem a superfície da pele provocando o bronzeamento, mas também interagindo destrutivamente, resultando em consequências mais graves.

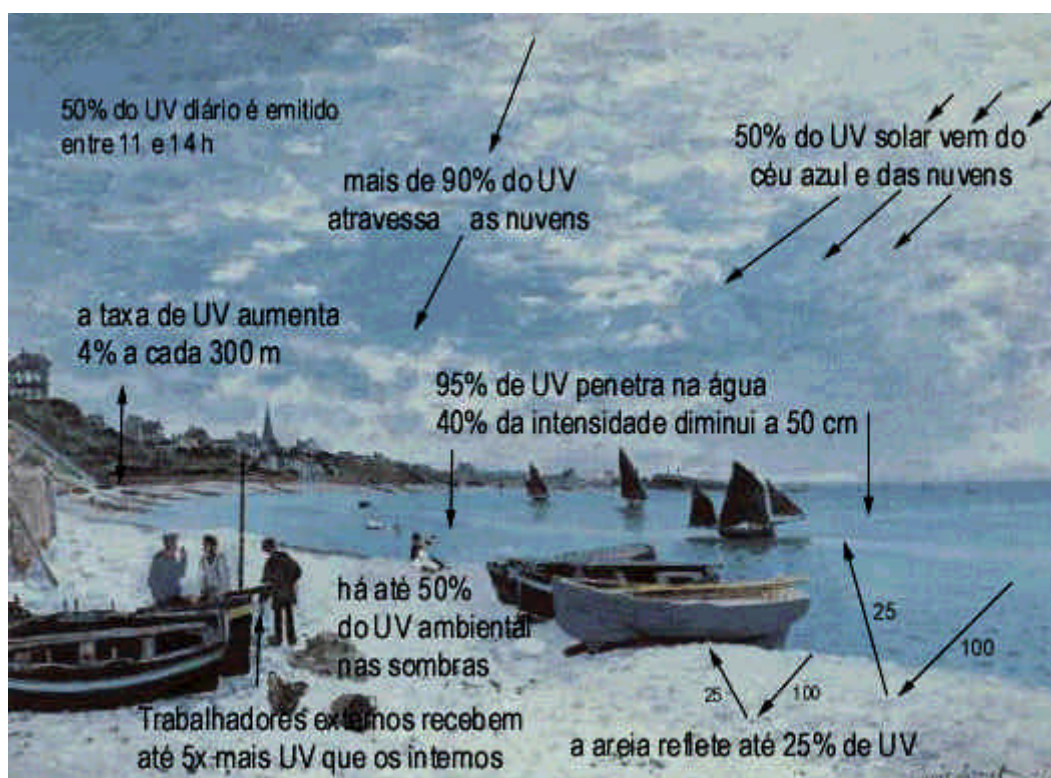


fig. 1.17- Exposição das várias partes do meio ambiente à radiação UV
(La plage de Sainte-Adresse, Monet, 1867).

Em doses baixas, os raios UV podem ser usados terapeuticamente para combater o raquitismo (UV-B induz a formação de vitamina D¹¹⁰), alopecia, psoríase e até mesmo a depressão, por diminuir a taxa de melatonina, estimulando a glândula pineal, aumentando a produção de endorfina, hormônio associado ao humor¹¹⁰. Todavia, em doses elevadas, podem provocar catarata, imunossupressão, degeneração do tecido elástico da pele^{110,116,117}, resultando em rugas precoces, e queimaduras que podem levar ao câncer de pele. De forma geral a radiação UV aumenta a temperatura da pele e o colesterol; diminui a perspiração, sensibilidade à dor; pressão sangüínea e níveis de minerais no organismo; favorece a bronquite, pneumonia, o aparecimento de úlceras e inflamações, devido ao aumento na produção de histaminas. Por fim, podem alterar todo o metabolismo devido ao estímulo das glândulas endócrinas, provocando falta de apetite e fadiga. Em resumo, uma excessiva exposição à radiação UV pode causar efeitos maléficos a curto e a longo prazo.

- Efeitos a curto prazo:

- ✓ eritema solar atribuído aos raios UV-A e UV-B, principalmente;
- ✓ fotoimunossupressão, efeito da radiação UV-B sobre as defesas do sistema imunológico, explicando assim o aparecimento mais comum das herpes solares;
- ✓ fotodermatoses alérgicas, como a urticária solar, em especial nas pessoas de pele clara;
- ✓ reações de sensibilidade, que são dermatoses geradas pela interação dos raios solares e substâncias fotosensibilizantes (perfumes, colônias, medicamentos...);
- ✓ agravamento de doenças de pele como o lúpulo, vitiligo;
- ✓ lesão da superfície do olho (córnea e conjutiva) levando a ceratoconjutivite ou ceratite^{133,134}.

- Efeitos a longo prazo:

- ✓ catarata, que gera mudanças na estrutura do cristalino ocular, levando à perda de transparência;
- ✓ diminuição das defesas do organismo, gerando anomalias no DNA, resultando na proliferação de células anormais e possivelmente no desenvolvimento de câncer;
- ✓ induzem a formação de dímeros nas cadeias de DNA^{125,135,136} e com isso causam danos por sua ação direta sobre seus componentes, ou de forma indireta, por moléculas intermediárias, irradiadas previamente pelos raios UV.

Para ambos os casos do último item, os genes constituintes do DNA têm seus componentes alterados^{129,130}. Mais especificamente, é o gene p53, localizado no cromossomo 17, que sofre estas mutações. Este gene permite a síntese da proteína p53, responsável pela estabilidade do genoma. A proteína p53 detém a multiplicação de células danificadas e, em seguida repara o DNA lesionado. Quando estas lesões são irreparáveis, a célula morre prematuramente (apoptose), como uma forma de defesa do organismo, impedindo que as células prejudicadas continuem a se multiplicar. A ação dos raios UV-B pode alterar a síntese desta proteína (p53), impossibilitando sua ação sobre a divisão de células danificadas: o mecanismo de proteção (apoptose) não funciona, e o risco de câncer aumenta.

Existem dois tipos de câncer de pele: melanoma e o não-melanoma (epiteliomas)^{125,126}. Segundo a Academia Nacional de Medicina, o do tipo melanoma é desenvolvido a partir dos melanócitos, células produtoras de pigmentos, e se originam nos sinais de nascença, caracterizando-se pela alteração de tamanho e formato. Este tipo resulta, em geral, de uma exposição brutal à radiação e é o mais perigoso, pois a metástase, espalhamento do câncer para outras partes do organismo, é rápida, podendo ser fatal. Os epiteliomas são cânceres epidérmicos que se desenvolvem nos queratinócitos, os quais se formam na base da epiderme, e se dirigem para a superfície da pele. É mais freqüente em pessoas de pele clara (tipo I, II e III- vide tabela 1.4) ou que passam muito tempo expostas ao Sol. Podem ser de dois tipos: carcinoma basocelular, onde a metástase é raríssima, e logo é curável, e o carcinoma espinocelular, que é mais agressivo e pode resultar em metástase. A melhor maneira de se evitar o câncer de pele é a PREVENÇÃO. Associado aos raios UV-B, existe o índice de ultravioleta (IUV ou *UV-index*), o qual fornece um prognóstico da quantidade de radiação UV recebida pela superfície da terra no momento de máxima iluminação solar: 11:30 até 12:30, sendo válido para o intervalo de até 15 horas (fig.1.16). A metodologia do prognóstico baseia-se na relação entre o ângulo em que está posicionado o sol nas diferentes épocas do ano, na latitude, altitude em relação ao nível do mar e nas medições do ozônio total (através do sensor TOMS- Total Ozone Monitoring Spectrometer, da Nasa). Outros fatores como a presença de nuvens, superfícies refletoras e nevoeiro, devido a poluição também são levadas em consideração para a medida. O *UV-Index* determina numericamente a intensidade de radiação em hJ/m^2 , que resulta numa escala internacional de 0 - 10+. O valor numérico nessa escala indica se a incidência de radiação UV-B do sol numa determinada localidade, por exemplo, está forte (próximo a 10 ou mais) ou fraca (próximo ao zero). Quanto mais próximo da linha do Equador, mais intensa a incidência de radiação UV-B proveniente do Sol.

TABELA 1.4- Fototipos de pele e respectiva dose eritematosa mínima- DEM.

<i>Tipos de pele</i>	<i>Características do tipo de pele</i>	<i>Conseqüências da exposição solar</i>	<i>DEM hJ/m²=10mJ/cm²</i>
I	Pele clara, olhos azuis, sardentos	Sempre se queimam nunca se bronzeiam	2,0 – 3,0
II	Pele clara, olhos claros, cabelos louros ou ruivos	Sempre se queimam/bronzeado leve	2,5 – 3,5
III	A média das pessoas brancas normais	Queimam-se moderadamente bronzeiam-se uniformemente	3,0 – 5,0
IV	Pele clara ou morena clara, cabelos castanhos escuros e olhos escuros	Queimam-se pouco e bronzeiam-se bastante	4,5 – 6,0
V	Pessoas morenas	Raramente se queimam e bronzeiam-se muito	6,0 – 10,0
VI	Pessoas de pele negra, profundamente pigmentados.	Praticamente não se queimam	10,0 – 12,0

O índice IUV está disponível via internet para qualquer cidade no mundo, com atualizações de hora em hora, através do endereço <http://br.weather.com>. Dados referentes à cidade do Recife, por exemplo, podem ser encontrados diretamente pelo endereço <http://br.weather.com/weather/local/BRXX0195>.

O Brasil está situado geograficamente numa faixa do planeta onde a incidência de radiação UV é extrema durante todo o ano. A Sociedade Brasileira de Dermatologia (SBD), em parceria com o Departamento de Meteorologia da Universidade Federal do Rio de Janeiro, fazem parte do Programa Nacional de Controle do Câncer de Pele, que entre outras ações, divulga o IUV no Brasil. O laboratório de Estudos em Poluição do Ar e o Laboratório de Modelagem de Processos Marinhos e Atmosféricos do Departamento de Meteorologia da UFRJ fornece previsões do IUV para várias cidades do Brasil, através do link -

<http://lepa.meteoro.ufrj.br/~indiceuv/uvdehoje.htm>.

As informações são dadas com um prognóstico de tempo máximo de exposição ao sol sem riscos de queimaduras, para cada fototipo de pele descrito na tabela 1.4 acima. A tabela 1.5 reproduz os dados calculados do dia 30 de maio de 2002.

TABELA 1.5- IUV para as capitais brasileiras em 30/5/2002 (LEPA/LAMA/SBD).

INDICE ULTRAVIOLETA (IUV)									
Prognóstico de tempo máximo de exposição ao sol (em minutos)									
sem riscos de queimaduras por fototipos de pele para as									
cidades brasileiras para o dia: 30/05/2002									
Cidade	minutos de exposicao						hora	IUV	
	para os fototipos						máximo		
	I	II	III	IV	V	VI	solar		
Aracaju - SE	17	33	48	71	94	121	11:25 hs	7	
Belém - PA	15	29	42	62	82	106	12:10 hs	8	
Belo Horizonte - MG	17	35	50	74	98	126	11:51 hs	7	
Boa Vista - RR	19	26	38	56	74	95	11:59 hs	9	
Brasília - DF	14	29	42	62	82	105	12:07 hs	8	
Campo Grande - MS	20	40	58	86	114	147	11:35 hs	6	
Curitiba - PR	27	55	70	116	154	199	12:14 hs	4	
Cuiabá - MT	19	38	54	80	106	137	11:41 hs	6	
Florianópolis - SC	40	81	116	171	228	294	12:10 hs	3	
Fortaleza - CE	15	30	43	63	84	108	11:30 hs	8	
Goiânia - GO	16	33	47	70	93	120	12:14 hs	7	
João Pessoa - PB	15	31	45	66	88	113	11:15 hs	8	
Macapá - AP	14	28	40	59	79	102	12:21 hs	9	
Maceió - AL	16	32	45	67	89	115	11:19 hs	8	
Manaus - AM	15	30	43	64	85	109	11:57 hs	8	
Natal - RN	16	31	45	66	88	113	11:18 hs	8	
Palmas - TO	15	31	44	65	87	112	12:10 hs	8	
Porto Alegre - RS	53	105	152	224	298	384	12:22 hs	2	
Porto Velho - RO	16	32	46	69	91	118	12:11 hs	7	
Recife - PE	16	32	46	67	90	115	11:15 hs	8	
Rio Branco - AC	16	33	47	69	92	119	11:27 hs	7	
Rio de Janeiro - RJ	24	49	70	104	139	170	11:50 hs	5	
São Luis - MA	14	28	41	60	80	103	12:57 hs	8	
Salvador - BA	17	34	48	71	95	122	11:30 hs	7	
São Paulo - SP	23	46	66	90	130	167	12:03 hs	5	
Teresina - PI	15	30	43	63	84	108	11:47 hs	8	
Vitória - ES	21	41	60	88	117	151	11:38 hs	6	

Copyright © 2001 do LEPA/LAMMA/UFRJ/Sociedade Brasileira de Dermatologia

Apesar dessas informações serem bastante úteis para se ter uma idéia da intensidade momentânea estimada da incidência de UV numa determinada região, não permite a medida da dose absoluta recebida, pois a dosimetria pessoal está sujeita a vários fatores, como ângulo de incidência da radiação sobre o indivíduo, alterações momentâneas das condições atmosféricas, comportamento do indivíduo, etc. O uso de um dosímetro individual passa a ser principalmente recomendado para trabalhadores que se expõem aos raios UV em seu ambiente de trabalho.

1.6- Dosimetria

A dosimetria de radiações consiste na medida da intensidade das mesmas integrada no tempo. Os dosímetros são em geral constituídos de sensores com efeito memória, capazes de acumular as doses. O sensor, parte ativa do dosímetro, deve ser específico ou o mais seletivo possível, discriminando a variável que se deseja dosar.

Inicialmente pensava-se apenas em dosimetria para medidas de radiação ionizante^{122,123}, já que seus efeitos são perceptíveis a curto prazo. Devido a um número crescente de problemas relacionados à exposição do homem à radiação ultravioleta, consequência do aumento da incidência desta na Terra, começou-se a se pensar em dosimetria de radiações não ionizantes. A literatura traz diversos tipos de sistemas de dosimetria para medir as doses de radiações ionizantes^{110,111,124-139} ou adaptações destes para dosimetria de radiações não-ionizantes^{133-135,140-146}, sem no entanto apresentar dispositivos dedicados para dosimetria pessoal de UV para medidas em massa de doses absolutas individuais, como ocorre com os filmes utilizados até hoje na dosimetria pessoal de raios-X.

A importância da detecção e quantificação da radiação UV, em particular na pele humana, ou para controle de processos industriais, na área médica e ambiental, tem sido objeto de constante estudo^{22-26,134,135,140-150}. Os dosímetros comerciais de radiação ultravioleta são, em geral, adaptações de dispositivos que dosam as radiações ionizantes, não sendo seletivos para esta região do espectro^{133-135,138,139}, ou não fornecem doses absolutas.

A incidência do câncer de pele vem aumentando em todo o mundo. Segundo estudos epidemiológicos realizados regularmente nos Estados Unidos, cerca de 1.200.000 novos casos foram diagnosticados só em 1999 no país, e destes, cerca de 10.000 pacientes perderam a vida. No Brasil, o câncer de pele figura dentre os mais prevalentes, correspondendo a cerca de 25% de todos os tumores. Estima-se que o número de novos portadores ultrapassa a barreira de 100 mil por ano. Dados da NASA mostram que uma redução de 1% da camada de ozônio da estratosfera terrestre leva a um aumento de 2% na incidência da radiação ultravioleta na superfície da Terra, e a um aumento de 4% nos casos de câncer de pele. Dessa forma, o câncer de pele representa um dos mais graves problemas de saúde pública, com o agravante de ser uma "epidemia silenciosa", que compromete não só a saúde da população como também a economia do país. O Governo do Estado de São Paulo acaba de criar (maio de 2002) um programa que irá distribuir filtros solares para a prevenção de câncer de pele em grupos de

risco, esperando-se que esta iniciativa seja seguida por outros estados do País. Além disso, o creme que atua como protetor solar deverá ser prescrito em receitas médicas.

As preocupações recentes com a formação de "buracos" na camada de ozônio, estão relacionadas com o aumento crescente de casos de câncer de pele devido à passagem dos raios UV-A e B. Uma redução de cerca de 3% ao ano na espessura da camada de ozônio está expondo a população mundial a níveis preocupantes de radiação UV, mesmo para aqueles que não exercem atividades em ambiente aberto. Na década de 80 foi observado na Antártica o primeiro "buraco" na camada de ozônio, decorrente de reações com poluentes, em particular os clorofluorocarbonetos - CFCs, hoje substituídos por outros gases em sistemas de refrigeração e aerossóis.

É necessário, então, monitorarmos para cada indivíduo inserido em grupo de risco, as doses relacionadas às faixas limite de exposição, que já são bem estabelecidas pela OMS (Organização Mundial de Saúde, das Nações Unidas) para cada uma das regiões espectrais da radiação ultravioleta (UV-A, UV-B e UV-C).

Além de toda a população estar exposta e vulnerável à radiação UV solar (fig. 1.18), e principalmente as pessoas de pele clara, que corresponde a uma considerável fração da população brasileira, algumas profissões expõem ao extremo o indivíduo, como acontece com trabalhadores rurais (cortadores de cana, por exemplo), pescadores, guardas de trânsito, trabalhadores em plataformas de petróleo, carteiros, motoristas, etc., e aqueles que trabalham direta ou indiretamente com fontes artificiais.

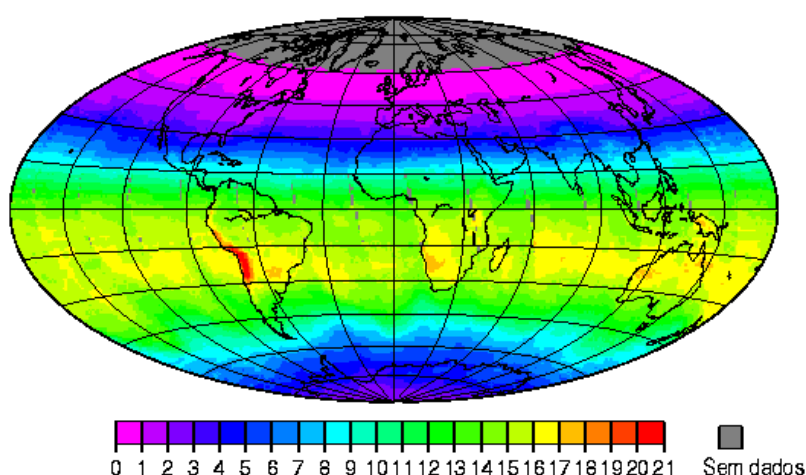


fig. 1.18 - Incidência estimada de radiação UV-B na terra em kJ/m^2 , registrado em 31/12/2000.

A estimativa é feita usando dados do TOMS (Total Ozone Mapping Spectrometer) da NASA (atualmente com problemas técnicos).

Os efeitos da radiação UV não são imediatos, agravando o problema cumulativamente, e mais tarde parte desses trabalhadores passam a apresentar problemas oncológicos. O aumento que vem se verificando nestes últimos anos no número de casos de câncer de pele, levou a países como Austrália^{151,152}, Reino Unido e Estados Unidos a desenvolverem programas para alertar a população sobre os malefícios do excesso de radiação ultravioleta, seja natural (solar), ou proveniente de fontes artificiais. Esta idéia já surge como ação prioritária e estratégica em programas nestes países. Nos EUA, programas de prevenção adquiriram prioridade principalmente devido aos custos envolvidos com tratamentos dos doentes: apenas em operações de catarata ocular provocadas por UV (20% dos casos), o Governo americano gasta cerca de US\$ 3,4 bilhões por ano com intervenções cirúrgicas.

Nos países tropicais como o Brasil, a incidência do câncer de pele é altíssima, e a cada ano estes números aumentam em 4%. Segundo o Instituto Nacional do Câncer, cerca de 90.000 casos foram registrados para o câncer de pele devido ao excesso de exposição solar (mais de 54.000 novos casos em 2001). A maneira mais rápida da reversão do quadro é a prevenção.

A ação da radiação UV é cumulativa e fica armazenada na memória das células, resultando mais tarde em manchas, sardas e doenças de pele, chegando ao câncer. Através da monitoração cumulativa da quantidade de radiação ultravioleta danosa recebida pela pele, é possível prever e controlar o risco de câncer para os diferentes tipos de pele.

O que se registra atualmente são sistemas envolvendo termoluminescência, por exemplo: $\text{KCl:Eu}^{+2[133]}$, $\text{NaCl:Eu}^{2+[140]}$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:C}^{[143,146]}$, $\text{CaF}_2\text{:Tm}^{[141]}$, $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Tb}^{[143]}$, e semicondutores dopados em vidro tipo *Vycor*¹⁴⁷. Encontramos ainda um filme polimérico, já existente como dispositivo dosimétrico para radiações gama¹³⁵, que muda sua absorvância, ou a utilização de biofilmes, onde relaciona-se a dose UV com danos causados a microorganismos¹⁴⁴. Em todos os casos apresentados, encontram-se problemas para o desenvolvimento de dispositivos portáteis, que forneça doses absolutas para uso pessoal, ao contrário do dispositivo aqui proposto. Além do mais, alguns deles só medem a intensidade da radiação UV-B¹⁴⁵⁻⁻¹⁴⁷, são apenas sensores de radiação UV (sem efeito memória), ou são apenas adaptações de dosímetros para radiação ionizante já existentes^{133-136,139}, não sendo portanto seletivos para radiação ultravioleta como acontece com o nosso sistema.

No mercado brasileiro, por exemplo, foi lançado uma espécie de cartão plástico sensível à radiação solar (*Sun Card*), de origem canadense, que vem sendo testado a cerca de 3

anos na América do Norte. Ele funciona como um sensor, e não um dosímetro, e foi projetado para indicar as faixas de intensidade solar de acordo com a escala internacional do UV-B de 0-10+. A medida é feita por comparação de acordo com a coloração assumida que por sua vez depende da intensidade da radiação solar, resultando nas indicações: baixo, moderado, alto e extremo. Não se trata de um sistema de dosimetria, já que não possui efeito memória, indicando apenas a intensidade (não absoluta) momentânea de radiação ultravioleta. Um dos meios mais utilizados para prevenir a população é através do Índice de Radiação Ultravioleta (IUV). Desde 1994, o IUV vem sendo calculado nos EUA e divulgado pela Internet, jornais e TVs de todo país. A Sociedade Brasileira de Dermatologia (SBD), em parceria com o Departamento de Meteorologia da Universidade do Rio de Janeiro, adotou esta medida, assim como no Canadá e Austrália. Entretanto, este índice tem limitações quanto à determinação da dose de UV pessoal, visto que apenas estima a quantidade de radiação que chega à terra e não necessariamente ao indivíduo.

Outras formas de mensurar esta radiação têm sido desenvolvidas. Na Europa, por exemplo, criou-se uma rede de 40 estações de dosimetria de UV, a ELDONET, a fim de monitorar a radiação UV desde o Norte da Suécia até as Ilhas Canárias. No Japão, um dosímetro de radiação UV ambiental baseado num fotodiodo de silício vem sendo estudado. Porém, uma característica comum a estes sistemas tem sido a complexidade tecnológica e elevados custos para implementação e manutenção em larga escala, o que inviabiliza suas aplicações para uso em massa ou para fins específicos.

Vários projetos de pesquisa encontram-se em andamento a fim de se determinar a dose de UV recebida por cada pessoa, mostrando dessa forma, o interesse mundial no assunto. Dentre eles citamos:

- ✓ nas universidades do México e no Japão, envolvendo termoluminescência de fósforos;
- ✓ pela Lovelace Medical Institution, que acompanha as mutações do gene humano 5S rRNA;
- ✓ pelo Instituto de Tecnologia da Flórida, que também trabalha com um biodosímetro, o qual correlaciona a dosagem apenas de radiação UV-B, com os danos causados ao DNA através de técnicas de reação em cadeia da polimerase e de fluorescência;
- ✓ pelo Center for Global Environment, pelo monitoramento da dimerização da pirimidina ciclobutanona para determinação de radiação UV-B apenas;
- ✓ na universidade de Newcastle, na Inglaterra, um outro tipo de dosímetro para UV-B é o baseado em filme poliméricos já é bem conhecido na literatura, todavia apresenta um empecilho quanto à reprodutibilidade da espessura destes filmes, o que implica em erros bastante significativos na resposta da dose de UV;
- ✓ na Academia Nacional de Ciências da Ucrânia, através da técnica de CVD (Chemical Vapor Deposition) em diamantes.

Entretanto, mais uma vez, a natureza destes materiais resulta em dispositivos com custos incompatíveis à dosimetria pessoal, ou sem características necessárias à dosimetria pessoal, como a portabilidade e praticidade necessárias.

No mercado internacional encontramos sensores qualitativos como o SunCard, distribuído no Brasil pela Estação Verde em Minas Gerais e fabricado pela Matcor Global Products, o qual apenas indica, num determinado momento, a intensidade de radiação UV-B presente. Ainda temos, o Solameter® americano, que apresenta uma resposta quantitativa em $\mu\text{W}/\text{cm}^2$, mas com preço proibitivo para uso pessoal, e sem portabilidade.

Quanto ao mercado internacional de dosimetria UV pessoal, temos equipamentos os quais, na sua maioria, são dosímetros qualitativos, ou seja, apenas alertam o usuário, através da mudança na coloração, a exposição UV máxima permitida para evitar o eritema (queimadura solar), sem fornecer valor da dose recebida.

Empresas como as apresentadas na tabela 1.6 são consideradas concorrentes indiretas, que utilizam princípio tecnológico diferente do produto desenvolvido nesta tese, sem no entanto cobrir ao mesmo tempo requisitos necessários para a dosimetria de uso pessoal, como preço acessível e portabilidade.

O dispositivo desenvolvido neste trabalho vem atuar na área de dosimetria de radiação não ionizante cobrindo lacunas existentes em sistemas similares, devido as suas características específicas que os diferenciam dos demais:

- ✓ Mimetiza a resposta eritematosa da pele monitorando em tempo real os danos sofridos pela ação da radiação UV, por se tratar de um processo molecular;
- ✓ Apresenta “efeito memória”, isto é, acumula de forma irreversível, a dose da radiação UV a que um corpo foi exposto, possibilitando o acompanhamento a longo prazo para diagnóstico de câncer de pele, por exemplo, ou para controle de meio-ambiente;
- ✓ Ativo em todo o espectro UV, cobrindo as três faixas de radiação: UV- A, B e C, não sendo sensível aos raios-X ou visível;
- ✓ O princípio ativo do dosímetro baseia-se em produto e processos bastante estudados pelos pesquisadores envolvidos neste projeto, resultado em trabalhos que originaram teses de mestrado, doutorado, publicações em revistas científicas de circulação internacional, patentes de invenção e incubação de uma empresa;
- ✓ Utiliza, em sua linha de produção equipamentos de baixo custo, possibilitando um valor final compatível com a dosimetria de uso individual em larga escala.

TABELA 1.6- Dispositivos atuais e suas características.

<i>Empresa</i>	<i>Pontos Positivos</i>	<i>Pontos Negativos</i>	<i>País</i>
Skyrad	simples, portátil e de uso individual em massa	um sensor descartável para uso pessoal e industrial que indica apenas o máximo de radiação UV que o indivíduo pode receber de acordo com seu tipo de pele. Não é um dosímetro, e sim um indicador.	Israel
Hungarian Academy of Sciences	simples, portátil e de uso individual	um espécie de sensor tipo cartão, baseado em oxalato de mercúrio(I) e prata ou oxalato de ferro e prata, que pela mudança de coloração, devido a radiação UV-B, apenas, alerta sobre a dose que provoca o eritema na pele, como o anterior.	Hungria
Suncheck UV Monitors da Suncheck®	simples, portátil e de uso individual em massa, baixo custo	Indicador qualitativo, pois apenas avisa ao usuário quando a dose de UV alcança menos de 2 MED(Dose Eritemal mínima) a qual é a dose máxima que deve ser evitada para que as chances de se contrair o câncer de pele seja reduzido; apenas para UV-B.	EUA
Rad Check® da UV Process Supply	simples, portátil e de uso individual em massa	dosímetro para a radiação UV-A(320-380 nm) apenas; com medidas de dosagem limitada entre 0-300mJ/cm ² - corresponde ao máximo de 10 MED, o que não é interessante no tocante a medidas para a pele humana. Alto custo.	EUA
DLR Institute of Aviation and Aerospace Medicine(da Biosense)	portátil e de uso individual	<i>biorganismos</i> (de difícil manuseio) que são danificados pela radiação UV e estes danos podem ser associados a dose da radiação recebida;	Alemanha
Sunna dosimeter	de uso individual	mede a quantidade de radiação absorvida e compara com uma amostra não irradiada como referência, porém para tal medida se faz necessário o uso de um espectômetro UV-Visível de feixe duplo o que torna esta medida dispendiosa e pouco prática.	EUA
Next Step Technologies, Inc	portátil e de uso individual, baixo custo	dosímetro o qual utiliza um cristal de safira para quantificar a radiação UV-B apenas; envolvendo na sua produção a utilização de raios gama (radiação ionizante), tornando o aparato de produção bastante complexo e caro.	EUA
International Light	indica dose absoluta	Dosimetria limitada a 10 minutos por medida, para economia de pilha, cuja troca necessita o envio do dispositivo à fábrica, para calibração NIST. Preço proibitivo para uso pessoal.	EUA
SafeSun® da Optix Tech	indica dose absoluta	Preço proibitivo para uso em massa.	EUA

A presente tese tem foco orientado para as necessidades de viabilização do monitoramento de índices de exposição de indivíduos nas faixas de radiação UV, visando a prevenção de infecções induzidas por este agente.

Neste trabalho, o dosímetro de radiação UV desenvolvido é constituído de filmes finos simples ou mistos de complexo de lantanídeos, ou por filmes obtidos destes complexos em forma de pó disperso em esmalte. A sua principal característica é a alta sensibilidade a medidas cumulativas de radiação UV. O dosímetro possui efeito memória irreversível, acumulando a ação da radiação solar como as células humanas, no entanto de forma mais rápida. O processo envolve a degradação de um complexo luminescente (parte ativa) em função da intensidade da radiação ultravioleta incidente integrada no tempo. A deposição dos filmes finos é feita por termoevaporação, podendo ser utilizadas outras técnicas como dip-coating, atomização, decantação, spin-on, sol-gel, Langmuir-Blodgett, CVD, emulsões, impressora de jato de tinta, etc... Para o pó disperso em esmalte, utiliza-se *spin coating*.

A radiação incidente pode ser proveniente de uma fonte artificial ou dos raios solares, e a espessura do filme controla a faixa de sensibilidade adequada para cada tipo de aplicação. Estes complexos atuam como um meio opticamente ativo e a sua degradação é monitorada pela luminescência dos íons lantanídeos presentes. Para o Eu^{3+} , por exemplo, acompanhamos o efeito da radiação UV sobre a emissão vermelha associada à transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$.

A dosagem de UV medida é quantificada em J/cm^2 através de uma curva de calibração obtida em esfera de integração acoplada a um radiômetro, que mede a potência ótica (W/cm^2) integrada no tempo. Sendo assim, pode-se associar a diminuição da luminescência do filme à dose de ultravioleta por ele recebida. O mesmo sistema também permite um acompanhamento visual para determinação de um ponto final ($n \times \text{MED}$ por exemplo).

O dispositivo final é classificado como um nanodosímetro molecular para radiação UV, cuja família foi denominado n-DOMO. O dispositivo aqui apresentado foi nomeado n-DOMO I. Uma segunda tese envolve a fabricação do n-DOMO II e III, este último, também patenteado pelo grupo, funcionando através de processo original de supressão de eletroluminescência - o dispositivo dosa desligado, e a eletroluminescência só é acionada para a leitura da dose, evitando os problemas intrínsecos, de tempo de vida, de dispositivos desta natureza.

Capítulo 2 - Síntese e Caracterização

Neste capítulo, descreveremos a síntese dos complexos luminescentes de lantanídeos, parte ativa dos nanodosímetros moleculares n-DOMO. Os métodos empregados na preparação dos filmes finos desses complexos voláteis, e na preparação destes compostos dispersos em esmalte serão também apresentados, bem como as técnicas empregadas para caracterização destes materiais.

2.1- Síntese dos complexos

Os complexos $\text{Ln}(\text{L})_3\text{L}'$, $\text{Ln}=\text{Eu}^{3+}$ ou Tb^{3+} , $\text{L}=\beta$ -dicetonas fluoradas (exceto fpa) e L' =ligantes heterobiaryl, foram preparados segundo métodos já bem estabelecidos que garantem um alto rendimento e pureza destes materiais.

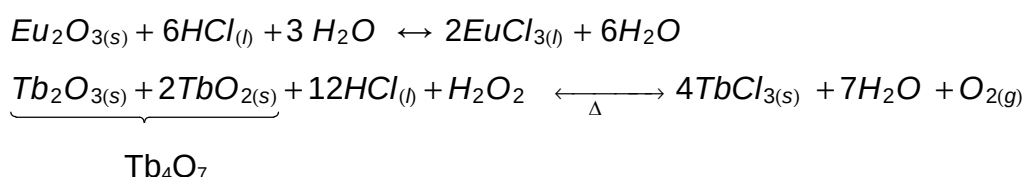
2.1.1. Reagentes

- ✓ Eu_2O_3 (Aldrich 99,99%)
- ✓ Tb_4O_7 (Aldrich 99,99%)
- ✓ btfa (4,4,4-trifluoro-1-fenil-1,3-butadiona- Aldrich 99%)
- ✓ hfa (1,1,1,5,5,5-hexafluoro-2,4-pentadiona)
- ✓ fpa (3-fenil-2,4-pentadiona)
- ✓ tta (4,4,4-trifluoro-1-(2-tienil)-2,4-butanodiona)
- ✓ bipy (2,2-bipiridil- Aldrich 99%)
- ✓ phen (1,10-fenatrolina. H_2O - Aldrich 99%)
- ✓ $\text{Eu}(\text{fod})_3$ (fod=2,2'-dimetil-6,6,7,7,8,8,8-heptafluoro-3,5-octadiona- Aldrich 99%)
- ✓ $\text{Eu}(\text{hfc})_3$ (hfc=3-heptafluorobutiril-(+)cânfora- Aldrich 99%)
- ✓ bipy-O_2 (2,2'- dipiridil-N,N'- dióxido)
- ✓ phen-NO (1,10-fenantrolina-1-óxido)
- ✓ terpy (2,2':6'2"- terpiridina)

2.1.2. Síntese

Parte-se dos óxidos de Eu_2O_3 e Tb_4O_7 , que reagiram com HCl para sintetizar os cloretos correspondentes hexa e hepta-hidratados, respectivamente.

Ao Eu_2O_3 foi adicionado HCl (0,7 M) sob aquecimento e agitação. Realizou-se evaporações subseqüentes em água deionizada e etanol (Merck P.A.) até obtenção de uma solução etanólica límpida e $\text{pH} \sim 5$. Para o caso do Tb_4O_7 , como apresenta valência mista (III e IV), procedeu-se a redução completa do íon Tb^{4+} na presença de água oxigenada em meio ácido (HCl). Adiciona-se o ácido e H_2O_2 ao Tb_4O_7 sob aquecimento e agitação até evaporação total. Em ambos os casos, o íon cloreto substitui o oxigênio numa reação de simples troca, como mostramos abaixo:



A quantidade de íon Eu^{3+} foi determinada por titulação complexométrica com EDTA (10^{-3}M), onde o cloreto foi dissolvido em etanol e foi adicionado xilenol laranja como indicador^{153,154}. A partir dos cloretos de lantanídeos pesados estequiometricamente prepara-se soluções etanólicas (Merck P.A.) de cloreto de európio ou de térbio com $\text{L}=\text{btfa}$ ou hfa (0,48 M) ou fpa , ou ainda tta e $\text{L}'=\text{bipy}$ ou phen , por exemplo. Adiciona-se hidróxido de sódio até que o $\text{pH} \sim 6,0$. Esta base é adicionada para retirar o próton ácido α da β -dicetona resultando no equilíbrio enol-enolato (fig. 1.5)⁷⁸. Em seguida, deixa-se sob refluxo por 12 horas aproximadamente. O pó obtido é purificado e seco a 60°C com P_2O_5 sob baixa pressão (< 1 mmHg). Observe o diagrama da fig. 2.1.

Para os demais complexos, parte-se do reagente na forma LnL_3 , $\text{Ln}=\text{Eu}^{3+}$, $\text{L}=\text{fod}$ ou hfc e dissolve-se em etanol (Merck P.A.). A esta solução, adiciona-se uma solução etanólica do ligante heterobiariil (L') phen ou phen-NO ou bipy ou bipy-O_2 ou terpy . Deixa-se sob agitação por cerca de uma hora. O pó obtido é purificado e seco a 60°C com P_2O_5 sob baixa pressão (< 1 mmHg). O complexo com $\text{L}=\text{fpa}$ e $\text{L}'=\text{phen}$ foi fornecido pelo professor Osvaldo Serra da Universidade de São Paulo e com $\text{L}=\text{tta}$ e $\text{L}'=\text{phen}$ e bipy pelo pesquisador S. Alves Júnior da Universidade Federal de Pernambuco. Os complexos mistos de lantanídeos ($\text{Eu}(\text{btfa})_3\text{bipy}/\text{Tb}(\text{btfa})_3\text{phen}$ e $(\text{Eu}(\text{btfa})_3\text{phen}/\text{Tb}(\text{btfa})_3\text{bipy})$, ambos na proporção 5:95, foram obtidos com compostos previamente preparados, misturados por agitação mecânica.

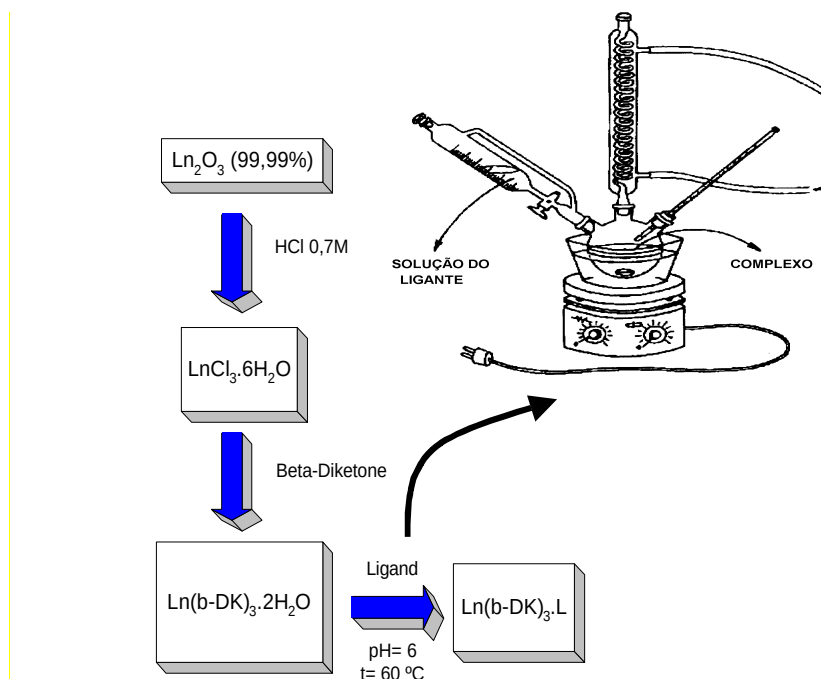


fig. 2.1- Rota da síntese dos complexos e o sistema de refluxo.

Relacionamos algumas das amostras sintetizadas (tabela 2.1).

Tabela 2.1- Algumas das Amostras sintetizadas em laboratório.

<i>código da amostra</i>	<i>composto</i>	<i>observação visual</i>
0	$\text{Eu}(\text{btfa})_3\text{bipy}$	luminescência vermelha intensa
01a	$\text{Tb}(\text{btfa})_3\text{phen}$	luminescência verde razoavelmente intensa
01aE1	$\text{Tb}(\text{btfa})_3\text{phen}$	luminescência verde-limão intensa, não mais que da amostra 0
01b	$\text{Tb}(\text{hfa})_3\text{phen}$	luminescência verde intensa, não mais que da amostra 0
02	$\text{Eu}(\text{btfa})_3\text{bipy} / \text{Tb}(\text{btfa})_3\text{phen}$ (5: 95)	pontinhos luminescendo vermelho e verde separadamente
03	$\text{Tb}(\text{fpa})_3\text{phen}$	luminesceu verde fraco
04RR, 04E1	$\text{Tb}(\text{btfa})_3\text{bipy}$	luminesceu verde tão bem quanto amostra 01a
05, 05E1	$\text{Eu}(\text{btfa})_3\text{phen}$	luminesceu vermelho comparável à amostra 0
06	$\text{Eu}(\text{btfa})_3\text{phen} / \text{Tb}(\text{btfa})_3\text{bipy}$ (5:95)	pontinhos luminescendo vermelho e verde separadamente
07E1	$\text{Eu}(\text{fod})_3\text{phen}$	luminescência vermelha razoável, comparável à amostra 0
08E1	$\text{Eu}(\text{fod})_3\text{bipy}$	luminescência vermelha razoável, comparável à amostra 0
09E1	$\text{Eu}(\text{hfc})_3\text{phen}$	luminescência vermelha fraca
10E1	$\text{Eu}(\text{hfc})_3\text{bipyO}_2$	luminescência vermelha fraca
12	$\text{Eu}(\text{tta})_3\text{bipy}$	luminescência vermelha intensa
13	$\text{Eu}(\text{tta})_3\text{phen}$	luminescência vermelha intensa

2.2- Fabricação dos nanofilmes

A produção de nanofilmes (15 nm a 120 nm) foi feita através da termoevaporação dos complexos de lantanídeos, depositados sob substrato vítreo como alvo. Este processo envolve elevação de temperatura numa câmara sob vácuo (10^{-6} torr).

Na montagem utilizada para o processo de aquecimento por filamento, o cadinho de alumina, o qual contém o composto a ser depositado, é envolvido por um filamento de tungstênio, que é aquecido pela potência dissipada ao se aplicar uma corrente elétrica. Esta corrente, por sua vez, é resultante da voltagem aplicada pelo operador. É por transmissão de calor que o cadinho é aquecido e conseqüentemente o material nele contido.

O complexo de lantanídeo, quando volátil, sublima depositando-se sobre substrato de vidro borosilicato. Os detalhes sobre o equipamento e processo empregado na fabricação dos filmes serão tratados no capítulo seguinte.

2.3- Compostos dispersos em esmalte (*spin coating*)

A técnica de *spin coating* foi utilizada para fabricação dos filmes de complexos dispersos em esmaltes baseados em nitrocelulose. Esta técnica consiste no uso de um *spinner*, ou seja, um disco rotatório estável, que gira a uma velocidade constante. No nosso caso, utilizamos inicialmente um *spinner* comercial, e em seguida um sistema adaptado, utilizando componentes de computadores (disco rígido), onde afixamos um substrato vítreo sobre o qual foi depositado o material desejado. De forma geral, a espessura do filme é determinada pela velocidade de rotação e pela viscosidade do material¹⁵⁵ a ser depositado (mistura esmalte + complexo). Uma baixa velocidade de giro garante maior uniformidade do filme formado, como foi no nosso caso. A concentração do complexo, a altura de onde o material é vertido e a adição do material antes ou depois de acionarmos o *spinner* foram variáveis determinantes na produção dos filmes. O objetivo da produção dos filmes por esta forma está relacionado com o estabelecimento de um processo industrial comercialmente compatível.

2.4- Caracterização

Os complexos sintetizados foram caracterizados por ponto de fusão e decomposição, teste de solubilidade, espectroscopia ultravioleta (UV), infravermelho (IV), por espectroscopia de emissão e por análise termogravimétrica (TGA). Os filmes finos ainda foram analisados por

microscopia de força atômica (AFM) e espectrometria de massa. Análises elementares de carbono e hidrogênio⁶⁴ foram feitas anteriormente no grupo, para os complexos sintetizados.

Algumas amostras em forma de pó, filmes e dispersões em esmalte também foram caracterizados pela monitoração da intensidade da luminescência referente às transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ do Eu^{3+} e $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$ do Tb^{3+} em função tempo de exposição ao raios UV. Mediu-se a potência óptica das lâmpada de UV empregadas neste trabalho e eficiência quântica para o filme 0 (ver tabela 2.1) através da esfera de integração modelo INS 250 da International Light.

2.4.1- Ponto de fusão/decomposição

As medidas do ponto de fusão (p_f) e decomposição (p_d) foram realizadas no equipamento Isothermal 9100, para caracterizar o composto.

2.4.2- Teste de solubilidade

Os testes de solubilidade foram feitos com os seguintes solventes (P.A.): etanol, acetona, água destilada, acetato de etila, tetracloreto de carbono, hexano, ciclohexano e metanol à temperatura ambiente.

2.4.3.- Absorção na região do Infravermelho(IV)

A espectroscopia de IV é importante na análise das bandas vibracionais associadas aos complexos sintetizados. Os espectros na região do IV foram obtidos com intuito de se confirmar estruturas já descritas na literatura⁶⁴.

As amostras foram analisadas em pastilha de KBr seco, utilizando-se um espectômetro com transformada de Fourier (FT-IR) Bruker modelo IF66. Os espectros foram registrados cobrindo a região de 4000 à 400 cm^{-1} . Não foi possível realizar estas medidas para os compostos em forma de filme fino.

2.4.4- Absorção eletrônica na região ultravioleta (UV)- visível

Transições associadas aos estados eletrônicos vão gerar os espectros de absorção característicos dos complexos, onde pode-se identificar bandas associadas aos orbitais moleculares dos ligantes e linhas associadas ao íon lantanídeo. Através destes espectros é possível obter informações a respeito dos ligantes opticamente ativos na região UV de interesse e mudanças estruturais ocorridas na complexação destes com os lantanídeos. Estes

espectros também apresentam as bandas de absorção características associadas a transições eletrônicas dos íons lantanídeos, transições f-f, bem menos intensas.

Neste trabalho, os espectros de absorção UV foram obtidos num espectrofotômetro Perkin-Elmer modelo lambda 6, com lâmpadas de tungstênio e deutério, cobrindo a região de 200 a 900 nm. Estes espectros foram obtidos para os complexos em solução. Para os filmes finos, tomou-se como referência o substrato vítreo utilizado para deposição do material, já que o filme produzido não é auto-sustentável.

2.4.5.- Medidas Elipsométricas

Este método envolve o uso de um instrumento ótico, o elipsômetro, que mede a espessura de filmes finos (da ordem de angstroms), avaliando sua homogeneidade, podendo também determinar o índice de refração de filmes de espessura desconhecida. As medidas podem ser realizadas em meios transparentes como ar e água, e não exigem condições especiais como vácuo, aquecimento ou bombardeamento de elétrons, que podem alterar as propriedades da amostra a ser analisada. É um método altamente confiável e preciso, e será tratado com mais detalhes no capítulo 3.

2.4.6.- Análise Termogravimétrica (TGA)

Através da termogravimetria dos complexos pode-se obter informações sobre reações de oxidação, decomposição e também em relação a alguns processos físicos como vaporização, desorção e sublimação¹⁵⁶. Este último processo representa uma transição de fase de suma importância na fabricação de filmes finos por termoevaporação, desenvolvidos neste trabalho. É a partir da termogravimetria que pretende-se prever o comportamento dos compostos durante o processo de termoevaporação, e conseqüentemente, garantir a qualidade dos filmes a serem fabricados.

Neste tipo de medida, registra-se continuamente em atmosfera controlada a variação da massa da amostra como função da temperatura ou do tempo, à medida que a temperatura aumenta segundo programação estabelecida (geralmente linearmente com o tempo). O gráfico da massa ou do percentual de massa como função da temperatura é denominado termograma ou curva de decomposição térmica.

A investigação termogravimétrica dos complexos foi realizada num equipamento modelo TGA 50/50H da Shimadzu. O equipamento consiste basicamente em uma microbalança analítica bastante sensível e um forno programável, podendo atingir 1500°C, com

uma taxa de aquecimento de até 50°C/min, além de um sistema de circulação de gás para controlar a atmosfera em que a amostra se encontra. Um microcomputador ligado a uma interface permite a programação do sistema, aquisição, armazenamento e tratamento dos dados segundo vários algoritmos.

2.4.7.- Espectroscopia de luminescência

Os espectros de luminescência foram obtidos à temperatura ambiente e à temperatura de nitrogênio líquido (77K), utilizando-se um duplo monocromador Jobin Yvon, modelo Ramanor U-1000, com fendas de observação de 0,4 mm a 1,5 mm, acoplado a uma fotomultiplicadora RCA C31034RF refrigerada por Peltier e detecção com amplificador discriminador para contagem de fótons. Como fonte de excitação utilizou-se uma lâmpada Xe-Hg de 150 W acoplada a um monocromador holográfico Jobin-Yvon H-10 associado a filtro de absorção Corning 7-54, e fendas de 1 e 2 mm. O registro e processamento do sinal foi feito através de uma interface Spectralink conectada a um microcomputador utilizando o software Prism® (fig. 2.2).

Os íons lantanídeos podem funcionar como sondas estruturais: a análise dos espectros de luminescência nos permite obter informações quanto à vizinhança química do lantanídeo, em função da simetria do sítio que este ocupa na molécula, por exemplo. No caso do európio, por exemplo, a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ é muito utilizada como sonda espectroscópica, já que não há desdobramento ($2J+1=1$) tanto no estado fundamental como no estado excitado. Assim, estruturas finas nesta transição representam sítios diferentes que o lantanídeo ocupa. As transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ (dipolo elétrico) e $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ (dipolo magnético) são também importantes para sondagem estrutural, já que a primeira é bastante sensível à vizinhança química (hipersensitiva), sendo proibida em sítios centrosimétricos pela regra de Laporte, e a segunda, permitida, não sente muita influência do meio, sendo útil como referência para análises de intensidade relativa. A análise da intensidade relativa das transições em função do tempo de exposição à radiação UV é de fundamental importância neste trabalho. Os espectros de emissão foram obtidos no máximo de excitação das transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ do Eu^{3+} e $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$ para o Tb^{3+} , que corresponde a 365 nm e 315 nm. O objetivo principal é analisar a variação das intensidades de emissão desses complexos em forma de filmes finos, ou dispersos em esmalte. O registro da variação da intensidade da luminescência da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ para Eu^{3+} (615 nm) e $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$ para o Tb^{3+} (546 nm) em função do tempo de excitação foram realizados para UV-A (365 nm), UV-B (315 nm) e UV-C (290 nm), para os compostos em

forma de pó, de filme fino e dispersos em esmalte. Este tipo de análise também foi feito sob exposição de raios-X e do Sol, e em sistemas em sol gel.

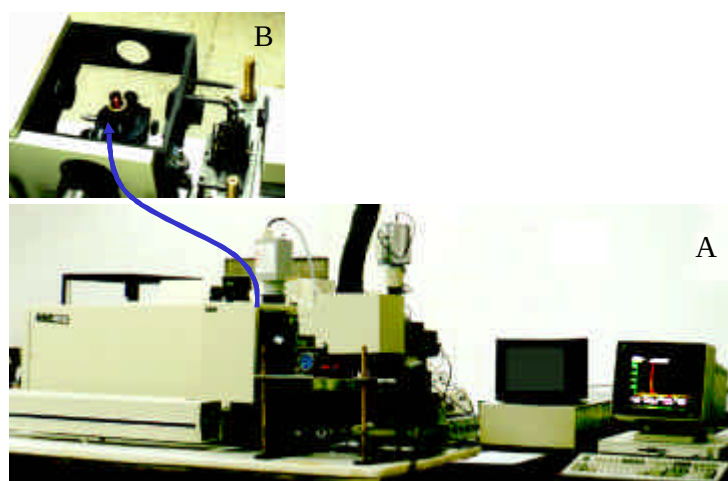


fig. 2.2.- A) Espectrômetro Ramanor U-1000 utilizado para medidas de luminescência.
B) Porta-amostra evidenciando a luminescência do material.

2.4.8.- Medidas de intensidade absoluta realizadas na esfera de integração

A esfera de integração International Light modelo INS250, com certificado de calibração, foi utilizada para medidas absolutas da luminescência observada anteriormente (item 2.4.2) e para medida de eficiência quântica. Este equipamento está acoplado a uma fotomultiplicadora, um monocromador e um radiômetro (fig. 2.3).

2.4.8.1- O sistema

O mecanismo de medida da esfera de integração baseia-se em reflexões múltiplas da luminescência em filme especial que recobre o interior da esfera, antes que a luminescência atinja a fotomultiplicadora. Assim a luminescência fica uniformemente distribuída em toda a superfície interna, podendo-se calcular a luminescência por integração de área. O equipamento é constituído por uma esfera de 25,4 cm de diâmetro interno com três orifícios (portas) (37,6 mm de diâmetro) posicionadas perpendicularmente entre si. Esta disposição tem o objetivo de minimizar a possibilidade da fonte de luz em estudo atingir diretamente o detector ou que o primeiro feixe de luz o alcance. Para isso a esfera de integração dispõe também de um acessório interno que funciona como um anteparo rebatedor estrategicamente posicionado. Uma das portas serve para introduzir a fonte ou amostra em estudo (A), outra para o detector

(B) e a terceira para a introdução de uma fonte padronizada (C), tudo com calibração NIST (National Institute of Standards and Technology, EUA). A esfera é revestida internamente por um filme de alta reflectância ótica na região do visível (cerca de 98%) e acima de 90% para as regiões de UV e IV (fig. 2.4). Sua reflectividade plana da região UV até IV a torna bastante eficiente nas suas medidas. Esta camada refletora foi manufaturada pela Eastmann Kodak (nº catálogo=6080), e é bastante sensível a qualquer contaminação: uma mudança de 1% na sua reflectividade produz um erro de 5% em suas medidas.

O processo de medida se dá por reflexão múltipla da luz advinda da fonte em estudo no interior da esfera, independente da direção da emissão. Esta fonte pode ser colocada internamente (omni-direcional) ou externamente (direcional). A esfera fornece um sinal uniforme para o detector (fotomultiplicadora modelo PM IL760). Este equipamento é acoplado a um radiômetro (modelo IL700) extremamente sensível e preciso, que mede o sinal final em potência ótica (W/cm^2), em lúmen/esferoradiano (candela), em $\text{W}/\text{esferoradiano}$, ou simplesmente em lúmens ou W . É possível se integrar o sinal no tempo, resultando em medidas em J/cm^2 .

É possível fazer medidas da potência de um laser, ou de feixe de luz divergente - neste último caso, desde que esteja próxima o suficiente da porta da esfera para que seja calculada a fração do ângulo sólido utilizado.

Nos casos de medidas em lúmen/esferoradiano (candela) ou $\text{W}/\text{esferoradiano}$ com a fonte direcional a ser medida, faz-se necessário a inserção do ângulo sólido (ϕ , em esferoradianos), dado pela equação que se segue:

$$\phi = \left(\frac{A}{L^2} \right) \quad \text{eq.2.1}$$

Onde A é a área da porta de entrada da esfera de integração (11.1 cm^2) e L a distância da fonte à porta de entrada da esfera.

Sempre que possível a fonte de luz a ser medida, ou a amostra luminescente, deve ser introduzida no centro da esfera. As medidas realizadas neste trabalho foram feitas dessa forma, fornecendo resultados confiáveis mesmo para fontes inomogêneas.

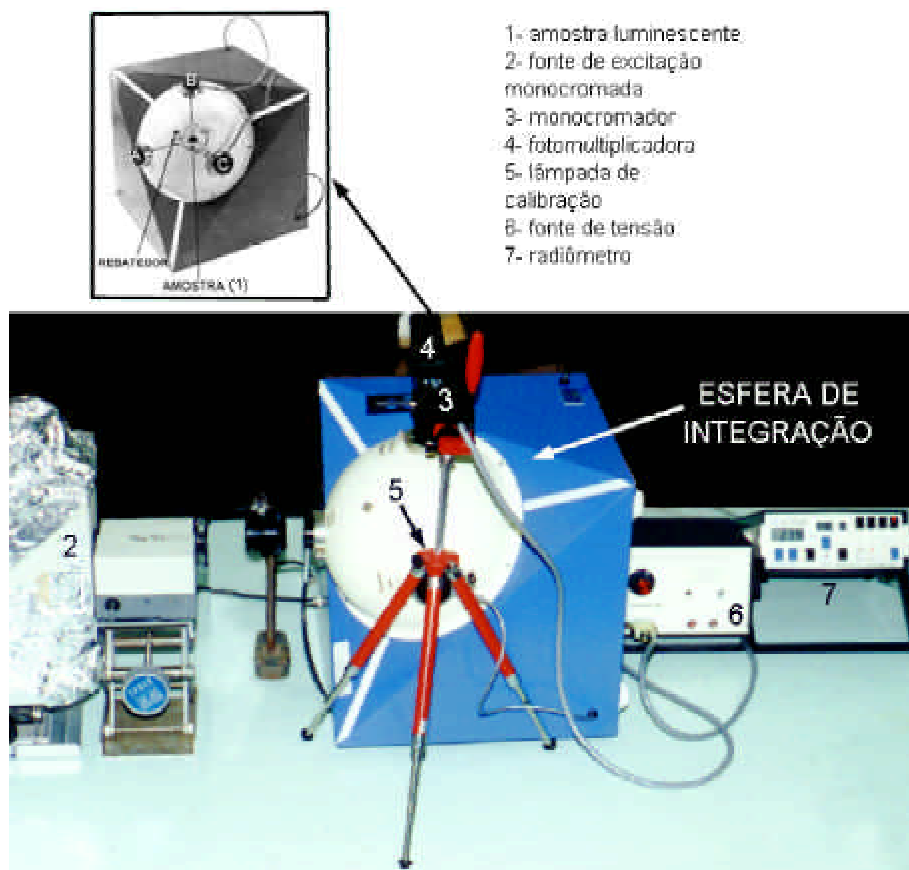


fig. 2.3- Montagem do sistema de detecção com a esfera de integração.

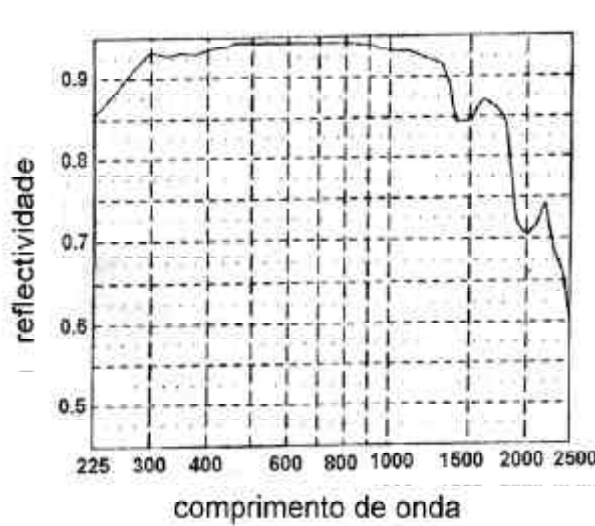


fig2.4.- Espectro de reflectância absoluta do filme Eastmann Kodak 6080 que recobre o interior da esfera de integração.

2.4.8.2- Operação

O sistema esfera de integração - radiômetro deve ser recalibrado antes de cada série de medidas. Esta calibração corrige as eventuais mudanças na configuração da esfera de integração, como introdução de pequenos porta-amostras, variações de geometria, etc. Basicamente, a calibração a partir de padrões primários envolve a introdução de uma variável denominada fator de sensibilidade, fornecido para cada comprimento de onda. Este fator é dividido pela largura de banda espectral, que por sua vez depende da fenda utilizada. Estes valores, dados em $\text{Acm}^2\text{nm/W}$ são tabelados pelo NIST, e após corrigidos utilizando-se a fonte primária de calibração correspondente, são introduzidos no radiômetro como fator de sensibilidade. Com isso, a unidade de medida final obtida no radiômetro, que mede corrente, é dada em W/cm^2 (ou J/cm^2 quando se optar pela integração no tempo).

A fonte primária de calibração é uma lâmpada de 300 mW, com certificado NIST de potência para vários comprimentos de onda. A porta de entrada da fonte fica fechada quando a esfera é calibrada, porém para medidas com uma fonte externa ou de amostras internas excitadas externamente (como é o nosso caso para algumas medidas), é necessário que esta porta esteja aberta. Essa lâmpada permite que o usuário recalcule o fator de sensibilidade, compensando as perdas de reflectância com a porta aberta. Isto é feito com os seguintes cuidados mostrados nas etapas abaixo:

- ↳ A fonte de alimentação (alta tensão) da fotomultiplicadora deve ser calibrada antes de se iniciar as medidas, regulando-se o ganho segundo algoritmo estabelecido;
- ↳ com a porta de entrada da fonte ainda fechada corrige-se o fator de sensibilidade com auxílio da lâmpada de calibração e dos fatores tabelados associados ao comprimento de onda desejado;
- ↳ para o caso de medidas com fontes divergentes, remove-se a porta de entrada da fonte e recalcula-se o fator de sensibilidade para que as perdas com a ausência da porta sejam corrigidas. Repete-se o procedimento acima para qualquer alteração na montagem, por exemplo se utilizarmos um suporte para a amostra.

A calibração dever ser feita com a geometria exata a qual irá se operar (observe a fig.2.4). No nosso caso, para a medida de eficiência quântica, a amostra luminescente a ser analisada foi alinhada no interior da esfera (1). A sua fonte de excitação monocromada UV (2) foi colimada de forma a não ultrapassar a área da amostra. O monocromador (3) da

fotomultiplicadora (4) foi posicionado para o comprimento de onda desejado com a fonte de excitação (2) desligada. Após totalmente alinhado, calibrou-se o sistema com ajuda da lâmpada de calibração certificada (5). Após a fotomultiplicadora (4) ter sido previamente calibrada, o radiômetro (7) está pronto para as medidas com a geometria utilizada, a qual não pode mais ser modificada. A fonte de excitação monocromada (2) é ligada e a luminescência da amostra é medida em W/cm^2 . A amostra é em seguida substituída pelo substrato de mesma dimensão, e o monocromador (3) é ajustado para o comprimento de onda da fonte de excitação (2) e o fator de correção é recalculado para este comprimento de onda com auxílio da lâmpada de calibração. A potência da lâmpada utilizada também é medida em W/cm^2 , e a eficiência da luminescência é dada pela razão entre a potência de emissão e a potência incidente da fonte de excitação.

2.4.9- Microscopia de força atômica (AFM)

Através desta técnica, é possível se fazer desde uma simples análise da morfologia dos filmes, até os exames mais avançados das características estruturais e moleculares de materiais, em escala nanométrica. A teoria envolvida, os métodos disponíveis e outros tipos de medidas disponibilizadas nesta técnica serão tratados com maiores detalhes no capítulo 4.

2.4.10- Espectometria de Massa

Experimentos de efusão de gás foram realizados dentro de um tubo de quartzo sob vácuo, a fim de se avaliar se houve evolução de gases "in situ" durante o processo de "fotodegradação" sob exposição UV. Através desta técnica, é possível detectar variação de pressão parcial da ordem de 10^{-12} torr dos principais gases liberados pela amostra, visando-se detectar, através desta mudança na pressão parcial, qualquer alteração nos filmes devido à irradiação UV.

Capítulo 3 - Considerações Gerais sobre Termoevaporação

A técnica de termoevaporação consiste na transferência controlada de espécies (átomos, ou no presente caso, moléculas) de uma fonte aquecida para um substrato, onde a deposição e formação do filme ocorrem. Características como a espessura, uniformidade e pureza do filme, assim como a teoria envolvida e sistema utilizado serão tratados ao longo deste capítulo.

3.1- Aspectos Teóricos

3.1.1- Introdução

O uso da técnica de termoevaporação iniciou-se nos meados do século XIX, quando Grove observou um depósito de metal retirado de um catodo¹⁵⁷. Cinco anos depois, Faraday, experimentando o aquecimento de fios metálicos numa atmosfera inerte, produziu filmes finos a partir da evaporação¹⁵⁸. Os avanços tecnológicos em equipamentos a vácuo, fontes de aquecimento, as primeiras feitas de platina, e depois de fio de tungstênio, promoveram o rápido desenvolvimento desta técnica, devido ao grande interesse na produção de componentes óticos, como espelhos, separadores de feixes e camadas antirefletoras.

3.1.2- A física e a química da termoevaporação

Os processos físicos e químicos que ocorrem durante a evaporação foram baseados nos experimentos desenvolvidos com o mercúrio através de Hertz em 1882¹⁵⁹. Ele fez experimentos evaporando o mercúrio e observou que as taxas de evaporação não eram limitadas pelo calor aplicado à superfície do material a ser evaporado, porém era proporcional à diferença entre a pressão de equilíbrio (P_e) do mercúrio numa dada temperatura e a pressão hidrostática (P_h) que está atuando sobre este material. Somando a isso, Hertz concluiu que uma máxima taxa de evaporação é alcançada quando o número de moléculas emitidas no estado de vapor correspondem ao número de moléculas necessárias para exercer a pressão de vapor de equilíbrio sem que haja retorno destas. Uma das variáveis importantes é portanto a pressão de vapor das substâncias, a qual está relacionada com a temperatura pela equação de Clausius -Clayperon¹⁶⁰:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H}{T\Delta V} \quad \text{eq.3.1}$$

Onde ΔH corresponde à mudança na entalpia e ΔV no volume (mudança vapor-fase condensada) e T é a temperatura em que ocorre esta transformação. Assumindo que é um gás perfeito ($V_v = \frac{RT}{P}$) e que $\Delta H(T) = \Delta H_e$ (calor de evaporação molar) para um intervalo pequeno de temperatura¹⁶⁰, temos:

$$\ln P \sim -\frac{\Delta H_e}{RT} + I \quad \text{eq.3.2}$$

onde R corresponde à constante dos gases e I uma constante vinda da integração.

Através desta equação, é possível traçar um gráfico $\ln P \times 1/T$ para um intervalo pequeno de temperatura e obter as curvas de pressão de vapor para os vários elementos, em função da temperatura.

Em geral, dois modos de evaporação podem existir na prática, dependendo de como o vapor emana da fonte, líquida ou sólida. Em se tratando de um metal, se o mesmo não alcançar pressões de vapor superiores à 10^{-3} torr no seu ponto de fusão, normalmente fundem. Trata-se de uma regra empírica, e como exceção a essa regra, existem elementos que alcançam pressões de vapor suficientemente altas antes de atingir o ponto de fusão e sublimam, passando do estado sólido direto para estado de vapor, com ocorre com o Si. Em geral, pode-se se dizer que os metais evaporam como átomos ou grupos de átomos enquanto apenas poucos compostos inorgânicos evaporam sem qualquer mudança na sua estrutura, como ocorre com os complexos aqui apresentados. Como consequência, a estequiometria de filmes de compostos inorgânicos, na maioria dos casos, difere do sólido ou líquido original. Estudos de espectroscopia de massa confirmam estes fenômenos como resultado de processos de associação e dissociação sofridos pela moléculas durante a termoevaporação, enquanto que os filmes produzidos a partir dos complexos aqui sintetizados preservam as estruturas de partida.

3.1.3- Propriedades termoquímicas e físico-químicas importantes na formação de filmes finos

Os conceitos de volatilidade, estabilidade térmica e pressão de vapor estão interrelacionados e são de suma importância para este trabalho. Estas propriedades influenciam a qualidade e estabilidade dos filmes finos fabricados.

Algumas características contribuem para o aumento da volatilidade e da estabilidade térmica dos complexos com β -dicetonas^{33,35}. Estas características são citadas abaixo:

- ✓ complexos com carga e número de coordenação simultaneamente satisfeitos;
- ✓ substituição de hidrogênio (H) por flúor (F) nas β -dicetonas (o F reduz as forças de Van Der Waals, diminui a interação intermolecular das ligações de H, previne o empacotamento denso, porque são maiores que o H, formando uma camada protetora menos atrativa devido a sua eletronegatividade);
- ✓ proteção efetiva do metal pelos ligantes, diminuindo o efeito de solvatação (que pode gerar hidrólise durante sublimação) e a interação entre as moléculas;
- ✓ substituição da água na primeira esfera de coordenação por ligantes como dimetilformamida, fenantrolina e bipyridina.
- ✓ tamanho do raio do íon central (para uma classe de metais com um ligante comum, quanto menor o raio, maior a volatilidade. Isso acontece, pois sabendo-se que independente da simetria, existe um momento de dipolo local nos complexos de β -dicetonas, o tamanho do quelato diminui com o tamanho do íon central e conseqüentemente, este dipolo decresce em magnitude ou se tornar efetivamente protegido. E também com a diminuição da molécula, a polarizabilidade diminui, contribuindo também para reduzir as interações de dipolo-dipolo locais e dipolo-induzido);
- ✓ substituição de grupos metálicos por grupos arílicos (furil, fenil, tienil) nas β -dicetonas;
- ✓ substituição de grupos que não sejam H na posição C-3 das β -dicetonas, diminui a volatilidade e estabilidade térmica;

Propriedades como simetria e polaridade também estão relacionadas com a magnitude do calor de sublimação molar, entretanto estes fatores não podem ser divididos de acordo com a natureza do íon central ou estrutura do ligante.

A volatilidade de alguns quelatos de acetilacetonato foi reconhecida em 1914 por Morgan and Moss³⁵, mas só na década de 50 é que estudos mais detalhados foram realizados.

Foi a partir da descoberta da potencial aplicação de β -dicetonas na análise e separação de metais por cromatografia gasosa, que inúmeros artigos sobre a volatilidade e estabilidade de térmica de seus complexos foram publicados. Os primeiros estudos foram feitos por Gesser et al.³³, que conseguiram realizar com sucesso a eluição por cromatografia gasosa de acetilacetato de berílio, alumínio e cromo. Sabendo-se que a introdução de flúor na estrutura das β -dicetonas reduz a interação intramolecular, muitos quelatos de metais com trifluoroacetilacetato e hexafluoroacetilacetato foram também cromatografados^{33,161,162}. Estudos do complexo Eu(hfa) foram realizados¹⁶². Este composto foi aquecido à 120°C sob vácuo e observou-se que a fase de vapor resultante continuou a apresentar uma forte luminescência¹⁶¹. Esta característica é típica de quelatos e mostra que o complexo deve ter passado pela fase de vapor sem sofrer decomposição.

Com o objetivo de separar lantanídeos através de cromatografia gasosa, Sievers e colaboradores¹⁶³ realizaram experimentos com quelatos de dpm (thd). Estes complexos volatilizam entre 100-200°C sem decomposição aparente, sendo ideais para o tipo de experimento proposto. Outros artigos sobre complexos com thd em fase gasosa foram publicados¹⁶⁴⁻¹⁶⁶. Entre os assuntos tratados destacam-se, a pressão de vapor, calor de vaporização e de sublimação¹⁶⁴, interações iônicas na fase gasosa¹⁶⁵, análises termoanalíticas e espectrometria de massa¹⁶⁶. Sievers e seu grupo de pesquisa foram mais adiante e investigaram, além dos quelatos de lantanídeos com thd, outros contendo os ligantes hfa e fod¹¹¹. Dados da cromatografia gasosa e da análise termogravimétrica revelaram que a volatilidade destes complexos aumentam à medida que o raio iônico do íon central diminui. Ainda comparando-se as figuras 3.1a e b, observa-se uma maior volatilidade dos compostos fluorados (fig. 3.1a) em relação aos não fluorados (fig. 3.1b).

O interesse da indústria de circuitos integrados, por exemplo, resultou em um aumento na exploração da fabricação de filmes finos, através de técnicas bem estabelecidas como CVD. Muitos trabalhos têm sido publicados com o objetivo de se obter complexos de β -dicetonas com propriedades ótimas para o desenvolvimento da tecnologia de filmes finos^{70-73,167-173}. Tem-se estudado, por exemplo, o efeito sinérgico manifestado através do aumento da volatilidade de compostos pouco ou até mesmo não-voláteis, em presença de agentes altamente voláteis, a fim de se ampliar o uso destes compostos na tecnologia da CVD ou MOCVD¹⁷⁴.

A química dos quelatos de metais com β -dicetonas como precursores para CDV^{74,167,168,171,172}, para MOCVD^{70-73,169,170,172} e ainda para ALE (deposição epitaxial por camadas

massa uniforme como mostra a fig. 3.2. O total de massa evaporado é dado por uma integral dupla¹⁶⁰:

$$M_e = \int_0^t \int_{A_e} \Gamma_e dA_e dt, \quad (\Gamma_e = \text{taxa de evaporação}) \quad \text{eq.3.3}$$

Desta quantidade, uma massa dM_s é depositada sobre o substrato de área dA_s . Sabendo-se que a área projetada dA_s sobre a superfície da esfera é dA_c , com $dA_c = dA_s \cos \theta$, temos a proporcionalidade $dM_s/M_e = dA_c/4\pi r^2$ e finalmente obtemos a equação que se segue:

$$\frac{dM_s}{dA_s} = \frac{M_e \cos \theta}{4\pi r^2} \quad \text{eq.3.4}$$

onde, M_s =massa depositada sobre o substrato, M_e =massa total do evaporante, A_s =área projetada sobre a superfície da esfera e r =distância fonte-substrato.

Como pode-se observar pela equação anterior, a taxa de deposição varia com a geometria de orientação do substrato e com inverso do quadrado da distância fonte-substrato. Para substratos colocados tangentes á superfície da esfera, a deposição seria uniforme se $\cos \theta = 1$.

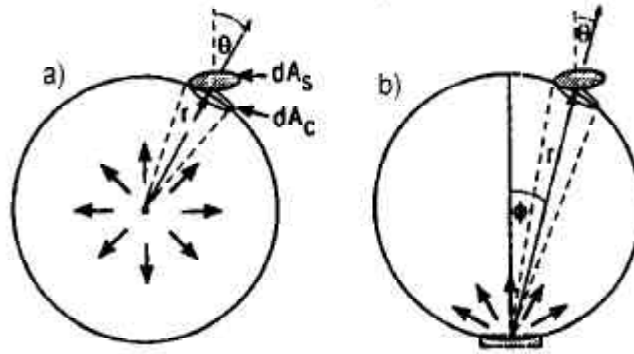


fig. 3.2- Evaporação de uma fonte pontual(a) e de superfície(b).

Para a fonte de superfície, a massa depositada por unidade de área é dada pela equação que se segue¹⁵⁸:

$$\frac{dM_s}{dA_s} = \frac{M_e(n+1) \cos^n \phi \cos \theta}{2\pi r^2} \quad \text{eq.3.5}$$

Neste caso, a equação envolve dois ângulos (emissão e incidência) e uma variável n (fig. 3.3), a qual determina a geometria da nuvem de vapor e a distribuição angular do fluxo do material a ser evaporado. Fisicamente a variável n está relacionada com a geometria do cadinho utilizado.

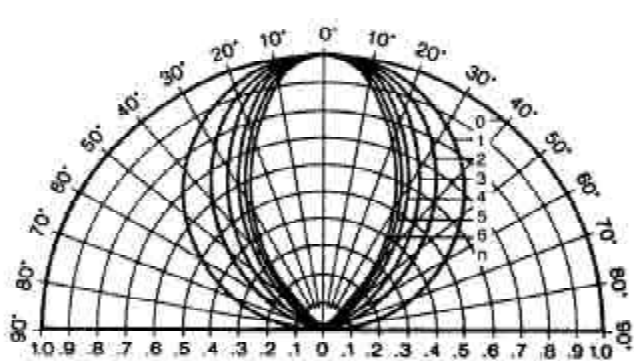


fig. 3.3- Formato das nuvens de vapor calculados para vários expoentes n de $\cos^n \phi$.

A partir das equações mostradas anteriormente, é possível calcular a distribuição de espessura para uma variedade de geometrias fonte-substrato. Traçando-se uma curva d/d_0 , (d =espessura e d_0 =espessura máxima, para $l=0$) em função das distâncias l/h (fig. 3.4), verifica-se que uma maior uniformidade na espessura é obtida para uma fonte pontual.

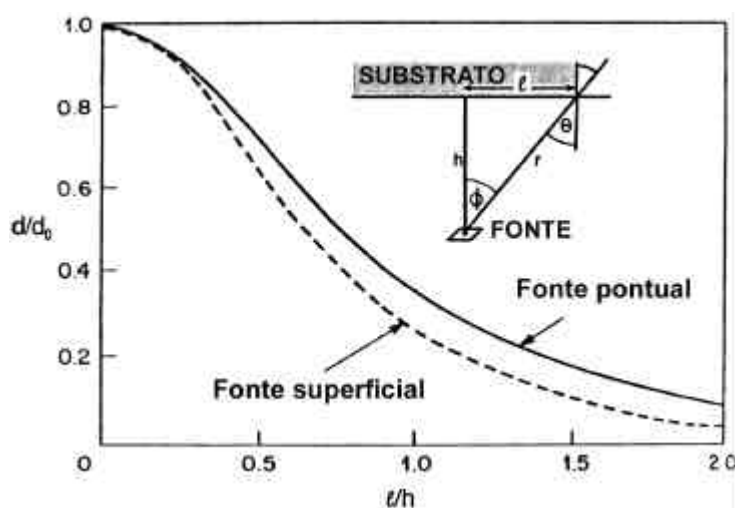


fig. 3.4- Uniformidade da espessura para fonte pontual e superficial.
(fig. inserida- geometria da evaporação sobre um substrato paralelo).

Para se obter o máximo de uniformidade, a fonte do evaporante e o substrato devem ser colocados na superfície de uma esfera como mostra a fig. 3.5. Neste caso, $\cos \theta = \cos \phi = \frac{r}{2r_0}$, e a equação 3.5 (com $n=1$) passa a:

$$\frac{dM_s}{dA_s} = \frac{M_e}{\pi r^2} \frac{r}{2r_0} \frac{r}{2r_0} \equiv \frac{M_e}{4\pi r_0^2} \quad \text{eq.3.6}$$

resultando numa deposição independente dos ângulos de emissão e incidência.

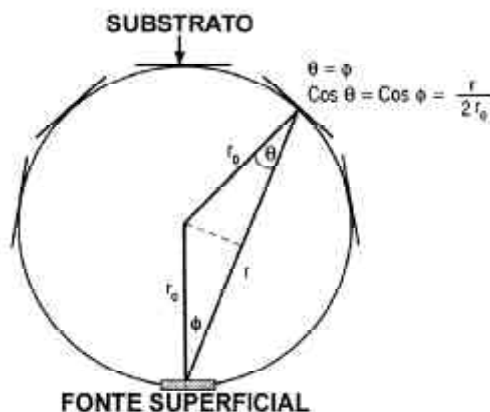


fig. 3.5- Esquema de evaporação para se obter espessura uniforme: fonte e substrato sobre o raio da esfera.

A pureza química dos filmes evaporados depende qualitativamente e quantitativamente das impurezas que:

- ✓ estavam inicialmente presentes na fonte;
- ✓ contaminaram a fonte a partir do aquecedor, cadinho e materiais de suporte;
- ✓ tenham advindo de gases residuais presentes no sistema de vácuo.

Para o caso das impurezas incorporadas no filme a partir dos gases residuais, temos que a concentração dessas impurezas (C_i) é determinada pela pressão de vapor residual (P), pela massa molar do material a ser evaporado (M_a) e do gás (M_g), pela densidade (ρ) e pela taxa de deposição (d) os quais se relacionam pela equação abaixo¹⁶⁰:

$$C_i = 5.82 \times 10^{-2} \frac{PM_a}{d\rho\sqrt{M_gT}} \quad \text{eq.3.7}$$

3.1.5- Formação e estrutura de filmes finos

O interesse no processo de formação de filmes finos iniciou-se pelo menos no início da década de 20. Sabia-se também que todas as fases de transformação, incluindo a formação de filmes finos, envolviam as etapas de formação, crescimento de núcleos e de coalescência. Nesta mesma época, os laboratórios Cavendish¹⁵⁷ tinham estes conceitos bem desenvolvidos. A formação de núcleos é o primeiro estágio da formação do filme, e a coalescência é caracterizada pelo decréscimo da área total projetada do núcleo sobre o substrato (e um

aumento na altura)¹⁵⁹. Além do mais, os núcleos que têm a forma cristalográfica bem definida antes da coalescência, se tornam arredondados durante o evento¹⁵⁷. Para entender melhor esse conceitos, veja a fig. 3.6 abaixo.

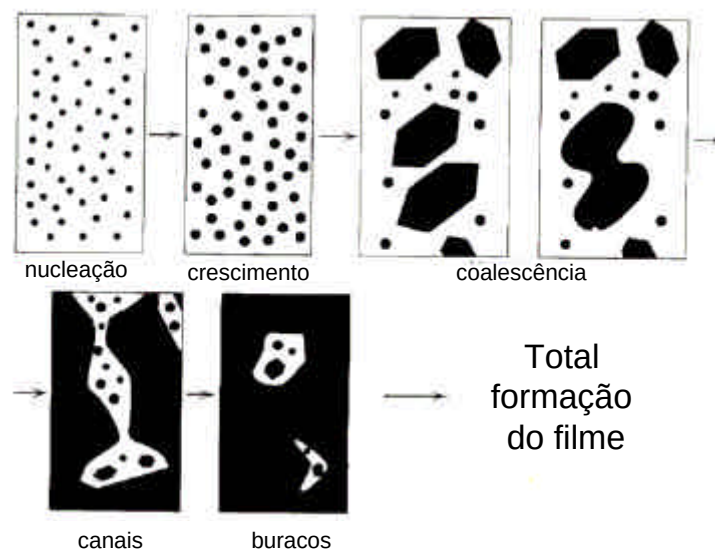


fig. 3.6- Representação esquemática dos estágios do crescimento de filmes.

A nucleação é o processo de condensação de vapores de átomos ou moléculas que se agregam definitivamente ao substrato, formando núcleos que crescem para formar o filme. Na verdade não há um limite demarcado entre o término da nucleação e início do crescimento¹⁶⁰. Sabe-se que, logo após a exposição do substrato ao vapor, uma distribuição uniforme de grupos ou ilhas pequenas de átomos bastante móveis se formam, e a partir daí os núcleos incorporam mais átomos crescendo em tamanho. O próximo estágio envolve a fusão das diversas ilhas formadas através do fenômeno de coalescência, a qual é característica da forma líquida quando submetida a altas temperaturas. Este fenômeno diminui a densidade destas ilhas, promovendo mais nucleação. As faces e orientações cristalográficas são geralmente conservadas nas ilhas e entre as interfaces das partículas que coalesceram¹⁶⁰. Este processo de coalescência continua até que todo o sistema esteja conectado com alguns canais que ainda serão preenchidos. Os canais ainda existentes são cobertos e diminuem, resultando em alguns vazios que são encontrados isoladamente. Finalmente, estes vazios, são completamente preenchidos e o filme é dito contínuo. Este grupo de acontecimentos ocorre no início da deposição, ou seja, nas primeiras centenas de angstroms depositadas¹⁵⁹. Através de vários experimentos e observações, verificou-se a existência de 3 tipos básicos de modos de crescimento (fig. 3.5): ilha (ou Volmer-Weber), (2) camada (ou Frank-Van der Merwe) e (3) ilha-camada (Stranski-Krastanov - S.K.). O crescimento por ilhas ocorre quando os grupos de

átomos mais estáveis formam núcleos no substrato e crescem nas três dimensões. Isto acontece quando os átomos ou moléculas são mais fortemente ligados uns aos outros do que ao substrato, como caso dos sistemas de metais sobre isolantes, grafite etc. Características contrárias acontecem no crescimento por camada. Neste caso, os núcleos mais estáveis crescem em duas dimensões resultando na formação de folhas planares. Neste tipo de crescimento, os átomos são mais fortemente ligados ao substrato do que entre si. A primeira monocamada formada é então seguida por uma segunda camada fracamente conectada à inicial. Como resultado, a medida que adicionamos mais camadas, a energia de ligação diminui promovendo processo de formação por camada, como acontece com o crescimento epitaxial de monocristais de filmes semicondutores. O último mecanismo citado, S.K., é uma combinação intermediária dos dois outros. Neste caso, depois de formar uma ou mais monocamadas, esta condição torna-se desfavorável, e então as ilhas começam a se desenvolver. No geral, o que acontece é a transição do crescimento bidimensional para o tridimensional, envolvendo um mecanismo que ainda não foi totalmente elucidado. Provavelmente, fatores que perturbam a diminuição da energia de ligação entre as camadas, como por exemplo o estresse desenvolvido entre a interface filme-substrato, são responsáveis por estas mudanças. Além dos mecanismos de nucleação e crescimento, um conjunto de fenômenos estruturais relacionadas com a morfologia dos grãos de filmes policristalinos é importante na definição das propriedades dos filmes. As características magnéticas, óticas, mecânicas e elétricas podem ser determinadas pela estrutura dos grãos, defeitos internos, vazios e distribuição da porosidade. Estas características, por sua vez, são conseqüências dos mecanismos citados acima, que serão explicados resumidamente a seguir (fig. 3.7).

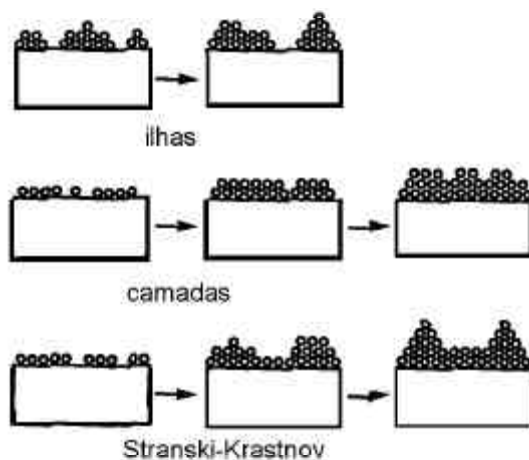


fig. 3.7- Modelos básicos de crescimento de filmes finos.

3.1.5.1- Teoria da capilaridade

Esta teoria possui um modelo simples de nucleação qualitativo bem definido, porém quantitativamente inexato. Ela relaciona o tamanho crítico dos núcleos com a temperatura do substrato e a taxa de deposição, e ainda define dois tipos de nucleação: homogênea e heterogênea¹⁶⁰. A nucleação homogênea é rara e consiste na formação de núcleos de forma uniforme, sendo possível apenas quando a supersaturação do gás é bastante grande. A nucleação heterogênea é beneficiada por uma complexa rede de sítios heterogêneos que servem para estabilizar núcleos de diferentes tamanhos. Ambos os casos, porém, implicam na diminuição da energia livre de Gibbs por unidade de volume, a qual é responsável pela condensação da fase de vapor, e conseqüente nucleação.

Devemos também considerar as tensões interfaciais (γ) envolvidas neste processo que, segundo o equilíbrio mecânico, se relacionam pela seguinte equação:

$$\gamma_{sv} = \gamma_{fs} + \gamma_{vf} \cos \theta \quad \text{eq.3.8}$$

onde os índices s, v e f representam substrato, vapor e filme, respectivamente (fig. 3.8):

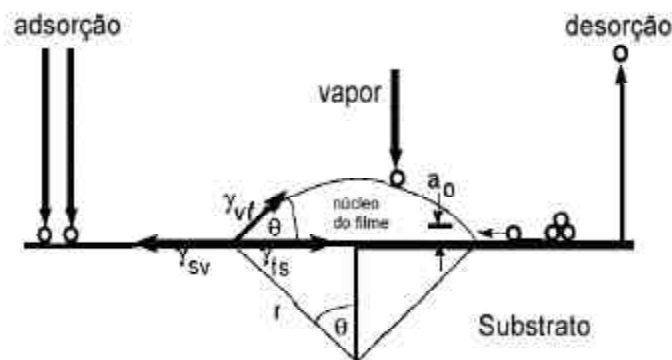


fig. 3.8- Esquema dos processos atômicos que ocorrem na superfície do substrato durante a deposição.

O ângulo de contato θ depende apenas das propriedades da superfície dos materiais envolvidos. A partir daí, três modelos de crescimento podem ser definidos:

Para o crescimento por ilhas, $\theta > 0$ e então,

$$\gamma_{sv} < \gamma_{fs} + \gamma_{vf} \quad \text{eq.3.9}$$

Para o crescimento por camadas, $\theta=0$ e então

$$\gamma_{sv} = \gamma_{fs} + \gamma_{vf} \quad \text{eq.3.10}$$

E para o caso S.K.,

$$\gamma_{sv} > \gamma_{fs} + \gamma_{vf} \quad \text{eq.3.11}$$

Neste último caso, a energia do estresse por unidade de área de filme em crescimento é maior com respeito a γ_{vf} , permitindo que os núcleos se formem sobre as camadas.

A taxa de nucleação, ou seja, o número de núcleos de tamanho crítico que se formam sobre o substrato por unidade de tempo, é também uma variável importante na caracterização do processo de formação de filmes. Esta taxa é função da energia envolvida na nucleação, a qual está relacionada com a energia Gibbs. Uma taxa de nucleação alta promove a formação de grãos finos, ou até mesmo uma estrutura amorfa, enquanto que a formação de grãos maiores é consequência de uma taxa de nucleação baixa.

A nucleação, por sua vez, depende da temperatura do substrato e da taxa de deposição^{159,160}. Estas variáveis são de suma importância no processo de termoevaporação. O aquecimento do substrato está relacionado com a minimização do estresse e a adesão do material, e a taxa de deposição é que define o tamanho dos núcleos. Nos casos dos substratos submetidos a altas temperaturas, um aumento no tamanho crítico dos núcleos é observado¹⁵⁹, ou seja, uma estrutura de ilhas descontínuas sobre toda a superfície ocorre com maior frequência do que para os que se encontram a temperaturas mais baixas^{159,160}. Uma barreira de nucleação também pode existir para substratos que se encontram a altas temperaturas, o que não ocorre em substratos à baixa temperatura. E mais, o número de núcleos diminui rapidamente com a temperatura, sugerindo que um filme contínuo levará mais tempo para formar com substratos aquecidos.

A taxa de deposição também influencia na formação do filme. As taxas de no máximo 2-3 Å/s são consideradas baixas, enquanto que as de dezenas de Å/s são elevadas. Para as altas taxas observa-se formação de ilhas menores^{159,160}. No geral, a baixa taxa de deposição e substratos submetidos a altas temperaturas leva a formação de cristais grandes ou até monocristais^{159,160}. O caso contrário, então, resulta em depósitos policristalinos que é o caso dos filmes fabricados neste trabalho. No início da termoevaporação, trabalhamos com taxas de deposição consideradas baixas, e em seguida estas taxas se elevam, dependendo do composto a ser evaporado.

Ainda existem várias teorias que tentam explicar o fenômeno da nucleação e os mecanismos cinéticos envolvidos. Estas teorias tentam descrever o papel individual dos átomos e a associação de um pequeno número de átomos (monômeros) no início deste processo. Após a nucleação, devemos considerar o processo de aglomeração responsável pelo crescimento dos núcleos, e conseqüente formação do filme, ou seja, é a partir do crescimento dos núcleos, o qual depende da taxa com que os monômeros se aglomeram, que o filme se

forma. Estes monômeros, os quais ainda não estão acomodados no substrato, movimentam-se aleatoriamente formando pares ou juntando-se a grupos de átomos ou a núcleos, impedindo dessa forma, que eles sofram desorção. Mudanças na energia de desorção ocorrem nas regiões heterogêneas do substrato (desníveis, degraus...), onde a ligação dos monômeros é mais forte do que nas regiões planares. Nestas regiões, a energia de desorção é maior, resultando num aumento significativo na densidade de núcleos. Os defeitos ou impurezas presentes também alteram de forma bastante complexa a energia de desorção, dependendo do tipo de distribuição dos átomos e moléculas envolvidas.

Em geral, tratamos de examinar o tamanho e a densidade das ilhas formadas no substrato nos primeiros estágios do crescimento do filme. A formação destas ilhas são beneficiadas pela alta temperatura do substrato, pelo baixo ponto de ebulição do material a ser evaporado, pela baixa taxa de deposição, por forças de interação fracas entre substrato e material, pela alta energia de superficial do filme e baixa energia superficial do substrato¹⁵⁹. Logo após a formação das ilhas, o núcleo crescerá adquirindo mais átomos. O tamanho médio destas ilhas será determinado pela quantidade de material a ser depositado e pela densidade do núcleo¹⁵⁹. As ilhas, por sua vez, crescem suficientemente até se encontrarem, formando uma fronteira entre os grãos ou coalescendo para formar um só grão. Este fenômeno é facilitado pela alta temperatura do substrato e da orientação dos cristais. Este processo será tratado logo em seguida, com mais detalhes.

3.1.5.2- Crescimento dos núcleos: coalescência

A coalescência apresenta as seguintes características:

- ✓ Um decréscimo da área total projetada do núcleo sobre o substrato;
- ✓ Um aumento na altura dos grupos de átomos existentes;
- ✓ Núcleos com faces cristalinas bem definidas se tornam arredondados;
- ✓ As ilhas compostas reassumem uma forma cristalográfica com o tempo;
- ✓ Quando duas ilhas de orientação distintas coalescem, o composto final assume a composição cristalográfica da ilha maior;
- ✓ É um processo característico da fase líquida, onde ocorre agrupamento de ilhas e mudança na sua forma;
- ✓ Antes da coalescência ocorrer, os grupos de átomos migram sobre a superfície do substrato.

Mecanismos de transporte de massa têm sido propostos para explicar o fenômeno de coalescência, dentre eles; “Ostwald ripening”, sinterização e migração de grupos de átomos, que são mostrados na fig. 3.9. Como pode-se observar, para o primeiro caso (a), as ilhas não têm contato entre si e as de tamanho maior crescem em detrimento das menores. Este fenômeno acontece para minimizar a energia livre da superfície das ilhas formadas. O mecanismo da sinterização (b), por outro lado, envolve o contato entre as ilhas. A força motriz é simplesmente a tendência natural de reduzir a energia total da superfície (área) do sistema. Os átomos na superfície convexa das ilhas têm uma atividade maior do que os situados na interface (pescoço) côncava, gerando um gradiente de concentração que leva ao transporte de massa para a área do “pescoço”. Variações na curvatura da superfície das ilhas também geram um gradiente de concentração promovendo o transporte de massa. O último mecanismo de coalescência a ser considerado é o da migração de grupos de átomos (c), o qual resulta de colisões aleatórias entre cristalitos em forma de ilhas, durante sua movimentação.

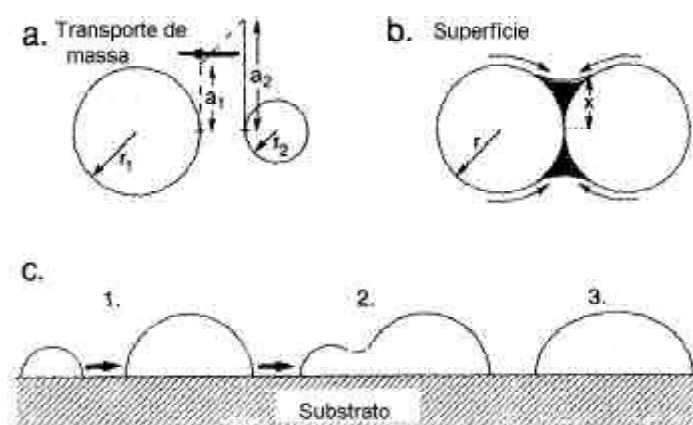


fig. 3.9- Coalescência de ilhas pelos mecanismos de (a) “Ostwald ripening”, (b) sinterização, (c) migração de grupos de átomos.

3.2- Caracterização de filmes finos

Inicialmente o conceito de caracterização de filmes finos estava centrado nas medidas das propriedade óticas e de espessura. Com o crescimento da importância destes novos sistemas, surgiu a necessidade de se conhecer suas propriedades mais intrínsecas.

Filmes finos podem ser caracterizados quanto às propriedades estruturais, químicas e mecânicas com a mesma simplicidade e precisão que se analisa um composto na forma de pó, por exemplo.

Abaixo segue um resumo (tabelas 3.1 e 3.2) das técnicas utilizadas e as suas aplicações para determinação da espessura, composição, morfologia e estrutura de filmes finos.

TABELA 3.1- Sumário das técnicas de medida de espessura de filmes finos¹⁶⁰.

MÉTODO		FAIXA DE MEDIDA	COMENTÁRIOS
Feixe-múltiplo FET	3-2000 nm	1-3 nm	um revestimento com degrau reflectivo é necessário.
Feixe-múltiplo FECO	1-2000 nm	0,2 nm	um revestimento com degrau reflectivo assim como espectômetros são necessários. Preciso, porém consome muito tempo.
VAMFO	80 nm-10 mm	0,02-0,05 %	Para filmes transparentes em substrato reflexivos. Não destrutivo.
CARIS	40 nm- 20mm	1 nm-0,1%	Para filmes transparentes. Não destrutivo.
Medidor de degrau	50-1500 nm	~20 nm	Valores para SiO ₂ sobre Si.
*Elipsometria	alguns décimos de na até mm	0,1 nm	Filmes transparentes, análise matemática complicada.
Stylus	2 nm até sem limite	Alguns décimos de nm até < 3%	Degrau é necessário. Simples e rápido.
Medida pelo peso	<0,1 nm até sem limite	< 0,1 nm até alguns %	Precisão depende da densidade do filme.
*Cristal oscilante	<0,1 nm até alguns mm	< 0,1 nm até alguns %	Comportamento não-linear para filmes espessos.

* Esta técnicas foram utilizadas durante este trabalho e serão tratadas com mais detalhes posteriormente.

TABELA 3.2- Sumário das técnicas de caracterização de filmes finos¹⁶⁰.

FEIXE PRIMÁRIO	FAIXA DE ENERGIA	Feixe incidente	SIGLA	TÉCNICA	APLICAÇÃO
Elétron	20-200 eV	elétron	LEED	Difração de elétron de baixa energia	Estrutura da superfície.
	300-30000 eV	elétron	SEM	Microscopia eletrônica de varredura	Morfologia da superfície
	1-30 KeV	raios-X	EMP (EDX)	Microsonda de elétron	Composição de uma região da superfície .
	500eV-10KeV	elétron	AES	Microscopia eletrônica de Auger	Composição de uma camada da superfície.
	100-400 KeV	elétron	TEM	Microscopia eletrônica de transmissão	Estrutura com alta resolução.
	100-400 KeV	Elétron, raios-X	STEM	Varredura do TEM	Imagem e análise de raios-X.

	100-400 KeV	elétron	EELSE	Espectroscopia por perda de energia do elétron	Composição local de áreas pequenas.
Íon	0,5-2,0 KeV	íon	ISS	Espectroscopia de espalhamento de íon	Composição da superfície.
	1-15 KeV	íon	SIMS	Espectroscopia de massa de íon secundário	Traços de composição x profundidade.
	1-15 eV	átomos	SNMS	Espectroscopia de massa neutra secundária	Traços de composição x profundidade.
	1KeV e mais	raios-X	PIXE	Emissão de raios-X induzida	Traços de composição.
	5-20 KeV	elétron	SIM	Microscopia de varredura de íons	Caracterização da superfície.
	> 1 MeV	íon	RBS	Retroespalhamento de Rutherford	Composição x profundidade.
Fotón	> 1 KeV	raios-X	XRF	Fluorescência de raios-X	Composição (profundidade mm).
	> 1 KeV	raios-X	XRD	Difração de raios-X	Estrutura cristalina.
	> 1 KeV	elétron	ESCA, XPS	Espectroscopia de foton de elétron de raios-X	Composição da superfície.
	laser	íons	-	Microsonda laser	Composição da área irradiada.
	laser	luz	LEM	Microsonda por laser	Análise de traços de elementos
Sonda mecânica			AFM*	Microscopia de Força Atômica	nanomorfologia, nanoindentação, etc...

* Esta técnica foi utilizada neste trabalho e será tratada com detalhes no capítulo seguinte.

Além das técnicas citadas acima, filmes finos são caracterizados quanto a suas propriedades mecânicas como tensão, estresse, adesão e resistência^{174,176}. Estresses e tensões em filmes influenciam na posição das bandas de energia em semicondutores, nas temperaturas de transição dos supercondutores, no magnetismo anisotrópico de filmes magnéticos, etc. Pode-se avaliar, por exemplo, o comportamento de um conjunto filme-substrato com a pressão, e a partir daí traçar um gráfico pressão em função da membrana de deflexão do filme. Em geral, utiliza-se pesos mínimos sobre os filmes e obtém-se um curva dos pequenos deslocamentos em função do estresse aplicado. Esta técnica é baseada no uso do “Nanoindenter”, um instrumento comercialmente disponível em que pode-se medir o estresse,

a resistência, a relaxação, a fratura, a dureza, o módulo de elasticidade e a fadiga de filmes finos, com sensibilidade de 0,2 nm de deslocamento.

Finalmente, a adesão do filme ao substrato deve ser avaliada. A propriedade de adesão é definida pela ASTM (American Society for Testing and Materials) como sendo a condição a qual duas superfícies são mantidas juntas por ligações de valência, por ancoramento mecânico, ou por ambos. Adesão ao substrato é um atributo que o filme deve apresentar, sem o qual as demais propriedades não podem ser bem analisadas, já que a princípio trata-se de filmes não auto-sustentados. É importante verificar os efeitos da adesão na qualidade, durabilidade e na estabilidade dos filmes fabricados. Essencialmente três tipos de testes de adesão são conhecidos, através dos quais tensão e estresse são gerados na interface:

- ✓ Teste com aplicação de tensão: aplica-se força num objeto soldado ou colado à superfície do filme e a carga necessária para causar a separação é então medida. Pode-se também usar o método da ultracentrífuga, onde o sistema filme-substrato é girado até que o filme descole. Utiliza-se ainda laser pulsado e neste caso a adesão é caracterizada pela densidade de energia absorvida por unidade de área.
- ✓ Testes de cisalhamento: faz-se uso de um adesivo tipo fita adesiva “Scotch”. Pode-se variar o ângulo em que ele é puxado, a velocidade e etc.
- ✓ Testes através de arranhões: consiste em usar uma espécie de bastão, de raio de curvatura conhecido, com cargas diferentes na porção superior. Os arranhões resultantes podem ser analisados via microscopia ótica ou eletrônica de varredura.

3.3- Preparação de filmes finos

Um dos sistemas com o qual trabalhamos apresenta-se como um filme fino molecular com espessuras típicas da ordem de dezenas de nanômetros, produzidos por termoevaporação dos complexos de lantanídeos. O complexo sublima ou evapora, e se deposita sobre um substrato vítreo opticamente inativo e previamente limpo. A volatilidade dos materiais é de suma importância nesta técnica, pois caso contrário o material decompõe, não havendo formação do filme. A técnica de termoevaporação foi utilizada com a colaboração do Grupo de Física de Materiais e Dispositivos Semicondutores do Departamento de Física, da UFPE.

3.3.1- Sistema de termoevaporação utilizado

O equipamento é constituído por uma câmara (porta-amostra, sensor, obturador), sistema de vácuo e um medidor de espessura como mostra a fig. 3.10. O dispositivo medidor de espessura, modelo STM-100/MF da Sycon Instruments, Inc. monitora a deposição de material através de um sensor de cristal de quartzo de 6 MHz. A medida da espessura do filme é dada pelo deslocamento de frequência antes e após co-deposição do composto sobre o sensor.

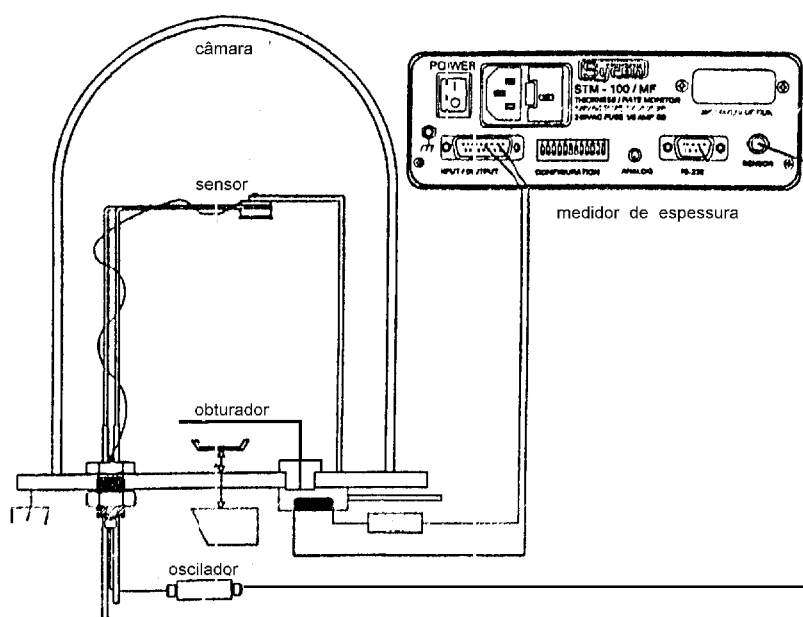


fig. 3.10- Representação esquemática do sistema de termoevaporação.

3.3.1.1- Teoria

O processo de medida e controle da espessura do filme fino a ser obtido é monitorado em tempo real pela variação da frequência de ressonância de um sensor de cristal de quartzo, ocasionada pela deposição de massa sobre sua superfície. O programa computacional do equipamento permite que o material acumulado na superfície do sensor de cristal seja precisamente medido e convertido em espessura do filme depositado. O sistema fornece a resolução direta de uma equação matemática complexa, a qual relaciona a espessura do filme à diferença da frequência de ressonância antes e depois da deposição de material sobre o sensor e substrato ao simultaneamente. A frequência do sensor se altera com o acúmulo de massa nele depositado de acordo com a equação a seguir¹⁷⁵:

$$A_f = \left[\frac{(N_q \cdot d_q)}{(\pi \cdot d_f \cdot Z \cdot F_c)} \right] \arctan \left[\frac{z \cdot [\tan (F_q - F_c)]}{F_q} \right] \quad \text{eq.3.12}$$

Onde as constantes seguem relacionadas a seguir:

A_f =espessura do filme fino (em Å);

N_q =frequência de corte do cristal ($1,668 \cdot 10^{13}$ Hz.Å);

d_q =densidade do quartzo (2.648 g/cm³);

D_f =densidade do material do filme (g/cm³);

Z =Fator -Z (ver texto);

F_q =frequência do cristal antes da deposição do material;

F_c =frequência do cristal após a deposição do filme sobre a sua superfície.

O fator-Z está associado às propriedades elásticas do composto a ser medido. Este valor relaciona as propriedades acústicas do filme a ser medido às do cristal de quartzo que constitui o sensor. O fator-Z está associado com a energia de vibração dos fônons, e só existe para materiais cristalinos. Este fator pode ser encontrado em tabelas para o material em forma de pó, que tem valores próximos dos valores para os filmes finos. Pode também ser definido como

$\left(\frac{d_q \cdot U_q}{\frac{d_f}{U_f}} \right)^{\frac{1}{2}}$ onde, U_q e U_f correspondem ao módulo de cisalhamento do quartzo e do filme, respectivamente¹⁷⁵.

Além dos fatores acima, o *tooling* também é necessário. Este dado é empregado como fator de correção para compensar a diferença na posição geométrica entre o sensor e o alvo (substrato para deposição). Se o sensor está mais distante do cadinho de alumina do que do alvo, o *tooling* é maior que 100% caso contrário, menor que 100%, como mostra as ilustrações na fig. 3.11. É através do sinal do oscilador e do uso de um relógio de referência vhf que o valor de F_c é determinado com alta precisão (56 bits de resolução). Um novo valor é calculado quatro vezes a cada segundo com taxa de resolução de um décimo de angstrom. A equação acima é então atualizada e um valor médio é registrado no mostrador digital.

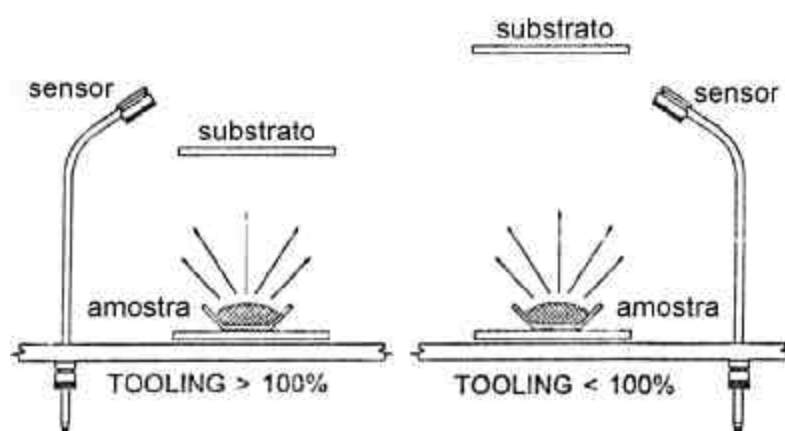


fig. 3.11- Valores do fator *tooling* dependendo da geometria do sistema.

3.3.1.2- Calibração

A calibração do sistema é determinada por dois diferentes parâmetros do material: a densidade e o fator-Z, e um parâmetro relacionado com a geometria: *tooling*. Este procedimento é empregado para determinar com maior precisão a espessura dos filme depositados.

A determinação da densidade e do fator-Z de forma mais precisa pode ser feita utilizando-se um novo sensor de cristal (eliminando os erros para o fator-Z). Posiciona-se o substrato adjacente ao sensor de forma que ambos sejam atingidos pelo vapor do composto da mesma forma.

Para a determinação da densidade, ajusta-se o parâmetro da densidade à do material, o fator-Z para 1.000 e o *tooling* para 100%. Deposita-se aproximadamente 500 nm do composto sobre o substrato e o sensor. Mede-se então a espessura do filme através de outros métodos como, por exemplo, um perfilômetro ou interferometria de feixe múltiplo. A densidade corrigida é dada pela equação abaixo¹⁷⁵:

$$densidade = \left(\frac{(\text{parâmetro de densidade}) (\text{leitura do equipamento})}{\text{espessura medida}} \right) \quad \text{eq.3.13}$$

O valor calculado pode ser confirmado, ajustando-se o valor (d_f) a este resultado e medindo novamente a espessura do filme. Este método também pode ser empregado para o cálculo do fator-Z, introduzindo o valor de d_f calibrado anteriormente.

Para a determinação do *tooling*, posiciona-se o substrato no porta-alvo novamente e deposita-se cerca de 500 nm, utilizando-se os parâmetros de densidade e fator-Z já calibrados ou valores tabelados do material. Ajusta-se o *tooling* para 100% e ao final da deposição mede-se a espessura do filme pelos mesmos métodos desenvolvidos na calibração da densidade. O valor é corrigido pela equação que se segue¹⁷⁵:

$$tooling (\%) = 100 \times \left(\frac{\text{espessura do filme}}{\text{leitura do equipamento}} \right). \quad \text{eq.3.14}$$

Em nossos experimentos, os valores de Z, d_f e *tooling* foram confirmados por medidas da espessura do filme e do índice de refração (n_f) pela técnica de elipsometria que será tratada com mais detalhes no final deste capítulo.

O *tooling* depende exclusivamente da geometria do sistema utilizado (aqui, 103%). Neste trabalho, o valor de d_f foi calculado pela técnica de picnometria, que relaciona massa a um volume predeterminado. O valor de Z foi encontrado por tentativa e erro sabendo-se o valor de d_f e do *tooling* com auxílio da técnica de elipsometria.

3.3.1.3- Operação

Pode-se controlar a evaporação introduzindo-se um parâmetro “espessura final” (END THICKNESS) que aciona o obturador fechando-o, quando o monitor digital mostrar a espessura predeterminada. É possível também utilizar a função “ponto predeterminado da espessura” (SET POINT THICKNESS) que fornece uma comparação entre valor de espessura introduzido pelo operador com o valor mostrado no monitor digital. No momento que a espessura desejada é atingida, a interrupção da termoevaporação é efetuada via relé. O tempo de evaporação pode também ser preestabelecido. A contagem vai até o tempo predeterminado pelo operador e a evaporação sobre o alvo é interrompida.

Além destas opções, a termoevaporação pode ser finalizada mecanicamente, movendo-se o obturador quando a espessura desejada for alcançada, como foi feito nos nossos experimentos.

3.3.1.4- Limpeza da câmara e a queima do cadinho

A limpeza do sistema de termoevaporação é uma etapa de suma importância na fabricação dos filmes. Qualquer resíduo ou impureza pode comprometer a adesão, homogeneidade do filme e a medida de sua espessura. A limpeza é realizada inicialmente com a câmara aberta e o equipamento desmontado. As peças expostas à evaporação são primeiramente mergulhadas em acetona (pureza MOS - Metal Oxide Semiconductor - JT Baker) para remover óleos ou graxas. Em seguida, estas peças são colocadas numa solução de HF (1-5% grau MOS JT Baker) para remoção de metais, depois lavadas em água deionizada, e secas sob fluxo de nitrogênio. O equipamento é novamente montado e, só então evacua-se a câmara com a pressão de $\leq 10^{-6}$ torr por cerca de 4h.

Pelos mesmos motivos apresentados acima, a limpeza do cadinho é externamente importante. Primeiramente, lava-se o cadinho com ácido fluorídrico (HF-grau MOS JT Baker) 10% ou com ácido concentrado (48%) (grau MOS JT Baker) e então, procede-se a limpeza por aquecimento (queima do cadinho). O cadinho é colocado na câmara de evaporação, que é evacuada até cerca de 10^{-6} torr. O cadinho é aquecido por resistividade através do aumento gradual na tensão (com incrementos de 5 V) até que se alcance ~ 70 V por 10 minutos e depois retorna-se a zero, com passos de 5 V, novamente para evitar choque térmico.

3.3.2- Processo da fabricação de filmes finos

O processo de termoevaporação ocorre sob vácuo e consiste na sublimação ou evaporação do complexo por aquecimento e conseqüente aumento na sua pressão de vapor. Os complexos em forma de pó são colocados num cadinho de alumina dentro da câmara (fig. 3.12). O vácuo adequado para a termoevaporação ($\leq 5 \times 10^{-6}$ torr) é obtido em duas etapas, com auxílio de uma bomba mecânica (pré-vácuo- $\leq 10^{-3}$ torr) e difusora.

Seleciona-se os parâmetros do material a ser depositado (densidade e fator-Z) e do sistema (*tooling*) para o cálculo da espessura final do filme. No presente caso, densidade do filme $d_f=1,12 \text{ g/cm}^3$, $Z=5,54$ e *tooling*, o qual depende a geometria padrão desta montagem, 103% (fig. 3.12).

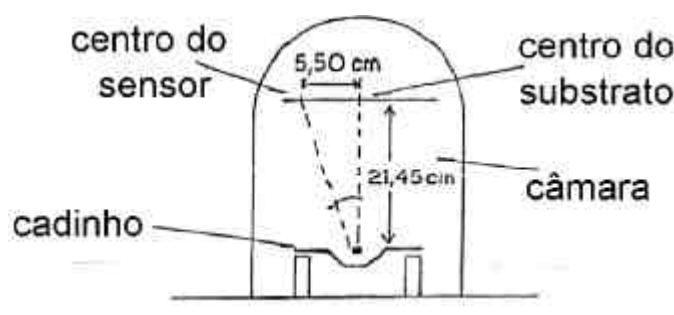


fig. 3.12- Distâncias padrão da montagem do sistema de termoevaporação.

A densidade foi anteriormente calculada no Departamento de Química Fundamental através de um picnômetro (10 mL a 20°C) pelo Dr. José Expedito Cavalcante da Silva, integrante do grupo. Para o fator-Z, o valor foi calculado por tentativa e erro: introduziu-se um valor para o fator-Z no medidor de espessura da termoevaporadora, fez-se a leitura da espessura e comparou-se o resultado com a medida no elipsômetro, repetiu-se este procedimento até que a resultado do medidor de espessura fosse coerente com valor medido no elipsômetro.

O filme foi litograficamente definido para formar uma estrutura retangular de cerca de 1 cm^2 . A sua espessura é monitorada durante a deposição do STM-100/MF e posteriormente por medidas de elipsometria em alguns comprimentos de onda para assegurar a qualidade e uniformidade do filme.

O cadinho, que está envolvido por um filamento resistivo, é aquecido através do aumento gradual na tensão aplicada (em torno de 5 V a cada 5 minutos) realizada pelo

operador, através de um transformador variável tipo variac. Com aumento da tensão aplicada, a corrente que passa através do filamento em torno do cadinho aumenta, e a potência dissipada é cada vez maior, aquecendo-o gradativamente até que ocorra a sublimação ou evaporação do material, o qual se deposita sobre o substrato. O vapor do composto é depositado sobre um substrato de vidro borosilicato, previamente limpo para assegurar uma adesão apropriada. A limpeza do substrato é realizada na sala limpa do Departamento de Física da UFPE, local com rígido controle da quantidade e tamanho de partículas, com fluxo laminar e sistemas de filtros de ar HEPA (0.3 μm), com temperatura, pressão e umidade controladas para caracterizar uma sala limpa de classe 1000 e capelas de classe 100 (menos de 100 partículas de 0.5 μm de diâmetro/pé³). Atualmente a empresa Ponto Quântico Sensores e Dosímetros, que produzirá comercialmente os dosímetros moleculares aqui propostos, conta com uma câmara de fluxo laminar vertical classe 100 com filtros HEPA, para preparação dos dispositivos.

A limpeza destas lâminas vítreas é feita para adequar o substrato à evaporação de filmes com espessuras da ordem de centenas de angstroms. Proceda-se conforme as etapas abaixo, alternadas com mergulho em água deionizada, seguida de agitação no ultra-som durante 2 minutos:

- ↳ mergulha-se a lâmina vítrea num béquer (200 mL) contendo TCE (tricloroetileno) (grau MOS JT Baker) cobrindo-a completamente e deixa-se agitar em ultra-som por 3 minutos;
- ↳ mergulha-se a lâmina num béquer (200 mL) contendo acetona (grau MOS JT Baker) cobrindo-a completamente e deixa-se agitar por 3 minutos em ultra-som;
- ↳ mergulha-se a lâmina num béquer (200 mL) contendo metanol (grau MOS JT Baker), para retirar os resíduos da acetona, cobrindo-a completamente e deixa-se agitar por 3 minutos em ultra-som.

Se a lâmina ainda apresentar resíduos ou mancha, trata-se a mesma com uma solução à 3% de HF (grau MOS JT Baker) e deixa-se agitar no ultra-som por dois minutos e depois segue-se a lavagem com água deionizada.

Ao final da lavagem, seca-se o substrato vítreo com nitrogênio super seco gasoso. Quando necessário, aquece-se por alguns minutos numa placa de petri a cerca de 100°C para eliminar qualquer resíduo de água. As lâminas são armazenadas em recipientes previamente

limpos e colocados no dessecador na sala limpa e só no momento da evaporação são transferidos para a sala da evaporadora.

A escolha do substrato vítreo se deve às suas características, que preenche os pré-requisitos necessários para o processamento da termoevaporação, como: superfície atômica “lisa”, assegurando baixas forças de coesão; inertibilidade a processamento químico; volume e resistividade de superfície altos, minimizando a degradação devido à migração de íons e aumentando a estabilidade em relação ao meio; alta condutividade térmica, fornecendo controle da temperatura na superfície; coeficiente de expansão similar ao do filme, reduzindo o estresse do filme; força mecânica elevada, para suportar forças externas e estresse; força de resistência a choques alta, para suportar mudanças bruscas de temperatura; baixa porosidade, reduzindo a contaminação do filme por resíduos ocluídos na superfície; alta temperatura de recristalização, prevenindo mudanças de estrutura e inibindo interdifusão na interface filme-substrato quando submetidos a temperaturas próxima à recristalização; baixo custo; boa tolerância dimensional e boa planaridade, permitindo alinhamento e ajuste apropriados para processamento.

No ponto final da evaporação, quando a espessura desejada é atingida, o fechamento manual do obturador é efetuado, interrompendo desta forma a termoevaporação sobre o substrato.

Para os filmes finos mistos, dois complexos $(Eu(btfa)_3bipy/Tb(btfa)_3phen$ e $Eu(btfa)_3phen/Tb(btfa)_3bipy$), ambos na proporção de 5:95, foram mecanicamente misturados de forma vigorosa e termicamente co-evaporados.

A tabela 3.3 apresenta alguns dos filmes finos fabricados pelo processo de termoevaporação dos complexos preparados (capítulo 2- tabela 2.1), com suas respectivas variáveis.

Os parâmetros empregados foram os mesmos para todos os filmes: $d_f=1,12 \text{ g/cm}^3$), fator-Z ($Z=5,54$) e o tooling (103%). As variáveis - tensão inicial (V_i) e final (V_f); pressão inicial (P_i), final (P_f) e de trabalho (P_{trab}) e taxa de evaporação, foram monitoradas durante o processo de termoevaporação. A tensão elétrica aplicada determina o quanto de corrente vai passar pelo filamento de resistência R que envolve o cadinho, dissipando o calor necessário para aquecê-lo. A medida da pressão permite monitorar o vácuo na câmara no início, durante e no final da termoevaporação (P_i , P_{trab} , P_f), respectivamente. E por fim, a taxa de evaporação deve ser controlada para garantir a homogeneidade dos filmes e seu processo de formação (ver na descrição da teoria sobre filmes finos no início deste capítulo).

TABELA 3.3- Alguns filmes finos fabricados pelo processo de termoevaporação.

<i>Filme</i>	<i>compostos</i>	⁽ⁱ⁾ <i>espessura (nm)</i>	⁽ⁱⁱ⁾ V_i (V) V_f (V)	⁽ⁱⁱⁱ⁾ P_i (torr) P_{trab} (torr) P_f (torr) $\times 10^{-5}$	^(iv) <i>taxa de deposição (Å/s)</i>
0	Eu(btfa) ₃ bipy	60	20 20	1,7; 1,0; 6,0	1,4 1,0
0a	Eu(btfa) ₃ bipy	60	25 25	1,0; 5,5; 9,0	12 15
0b	Eu(btfa) ₃ bipy	11	21 22	1,7; 1,2; 1,5	3,0 5,6
01a	Tb(btfa) ₃ phen	50	25 33	$9,0 \cdot 10^{-1}$; 2,2 1,4	2-5-4
01b	Tb(hfa) ₃ phen	50	30 33	1,8; 3,0; 1,4	1,0 2,5
02	Eu(btfa) ₃ bipy/ Tb(btfa) ₃ phen (5:95)	60	20	3,8; -; 4,0	2,5 7,0
02a	Eu(btfa) ₃ bipy/ Tb(btfa) ₃ phen (5:95)	60	20	1,9; 4,4; 4,6	3,7 7,8
02b	Eu(btfa) ₃ bipy/ Tb(btfa) ₃ phen (5:95)	15	20	1,4; -; 5,0	2,6 2,6
03*	Tb(fpa) ₃ phen	decompôs e não sublimou	32 32	1,0; 4,0; 10	0
05	Eu(btfa) ₃ phen	60	20 25	1,1; 2,8; 2,6	2,0 15,5
05b	Eu(btfa) ₃ phen	15	30 30	equipamento não leu	3,4 3,3
06**	Tb(btfa) ₃ bipy Eu(btfa) ₃ phen (5:95)	decompôs e não sublimou	35 40	1,4; 2,3; 6,0	1,2 0
06b***	Tb(btfa) ₃ bipy Eu(btfa) ₃ phen (5:95)	15	20 20	1,2; 1,4; 1,4	1,6 1,6
12	Eu(tta) ₃ bipy	60	20 20	1,4; 5,6; 9,0	2,0 6,0
13	Eu(tta) ₃ phen	60	20 20	1,8; 1,2; 2,0	10 19

Obs. : ⁽ⁱ⁾ Os valores das espessuras estão dentro do erro de $\pm 5 \%$.

(ii), (iii) e (iv) são valores aproximados.

* Durante o processo, o vácuo diminuiu, e a pressão passou para 1×10^{-4} torr.

Provavelmente não sublimou devido à presença de água - o medidor de pressão indicou uma diminuição do vácuo (a pressão aumentou para 1×10^{-2} torr). Um novo teste foi feito após secagem da amostra sob P_2O_5 por 4h sob baixa pressão, e foi possível sublimá-la na fabricação de um filme de 15 nm*.

Uma primeira análise visual permitiu-nos constatar de imediato que, de forma geral, os filmes apresentaram sua luminescência correspondente ao seu pó de partida (tabela 3.3), com exceção dos filmes 03 e 06, cujos compostos decompuseram. Os demais filmes entretanto, luminesceram homogeneamente (típico vermelho intenso do Eu^{3+} ou verde do Tb^{3+}).

3.4- Medidas de Elipsometria

Elipsomêtros ou polarímetros de reflexão são instrumentos ópticos que medem as mudanças no estado de polarização do feixe de luz monocromático polarizado, causadas por reflexão nas superfícies do material investigado. A medida elipsométrica envolve irradiação da superfície da amostra com um feixe colimado de luz monocromática com o estado de polarizabilidade conhecido, num certo ângulo de incidência, onde se determinam as diferenças entre os estados de polarização dos feixes incidente e refletido. Os parâmetros óticos que caracterizam estas diferenças, combinados com o modelo físico das superfícies cobertas pelo filme, permite que várias propriedades da amostra sejam calculadas.

Este método tem vantagens sobre outros¹⁷⁶, pois pode medir espessuras de pelo menos uma ordem de grandeza menor do que as medidas pelo método da interferometria; permite a determinação do índice de refração de filmes com a espessura desconhecida, que não pode ser feito por interferometria ou por reflectometria; pode realizar medidas em meios transparentes como o ar e água; não requer condições especiais, como vácuo, aquecimento ou bombardeamento de elétrons que podem alterar as propriedades da amostra a ser analisada, e permite adaptações para tais análises com alta resolução e precisão.

Existem dois tipos básicos de elipsômetros: fotométrico, geralmente implementado com um analisador rotacional, e o *Nulling Zone*, que foi utilizado neste trabalho (modelo Rudolph Research AutoEl-IV), do Grupo de Física de Materias e Dispositivos Semicondutores o DF/UFPE, fig. 3.13). A configuração possui o polarizador, compensador, amostra e analisador, nesta ordem.

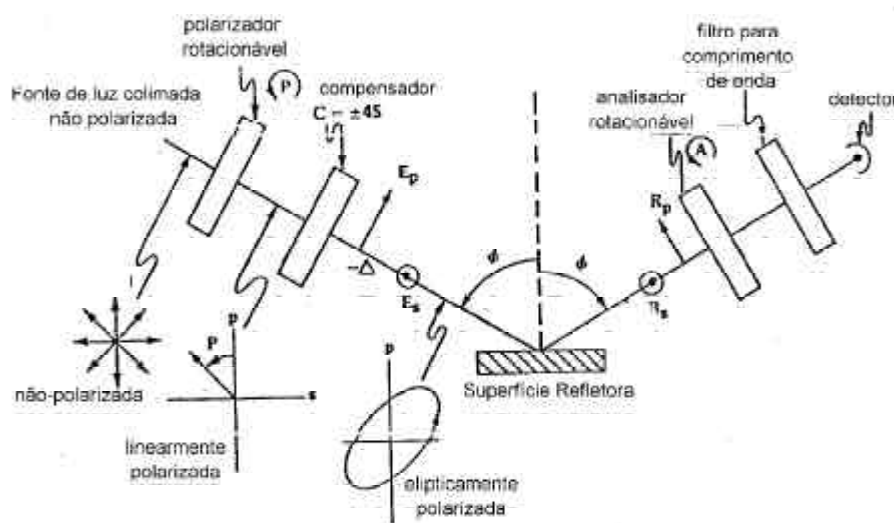


fig. 3.13- Configuração do elipsômetro modelo Rudolph Research AutoEl-IV.

Em ambos os tipos têm-se dois eixos óticos, um eixo para o feixe incidente, e outro para o feixe refletido, os quais possuem ângulos de incidência ajustáveis com relação à localização da amostra na interseção dos eixos. A fonte do feixe monocromático está localizada no final do eixo da luz incidente. O feixe de luz colimado desta fonte passa através dos componentes óticos montados neste eixo, atingindo a amostra e sendo refletido por sua superfície. Este feixe segue, passando então pelos elementos óticos ao longo do eixo do feixe refletido, alcançando o fotodetector no final deste eixo.

O feixe colimado polarizado circular ou aleatoriamente num determinado comprimento de onda (λ) é linearmente polarizado e depois é elipticamente polarizado pelo compensador. O feixe assim polarizado atinge a amostra no ângulo de incidência ϕ_0 e é refletido no mesmo ângulo, passando pelo analisador rotacionável e alcançando o fotodetector.

3.4.1. Teoria

Os feixes de luz monocromática polarizada usados na elipsometria podem ser representados pela equação abaixo¹⁷⁶:

$$E'(t) = E e^{i(\omega t + \epsilon)} = E e^{i\omega t} \cdot E^{i\epsilon} \quad \text{eq.3.15}$$

onde, $E'(t)$ = amplitude instantânea do campo elétrico

E = amplitude absoluta do campo elétrico

ω = fase da onda associada ao feixe independente do tempo.

Se um feixe colimado de luz monocromática polarizada incide sobre uma superfície refletora num certo ângulo de incidência ϕ_0 em relação à normal à superfície no ponto de incidência, o ângulo de reflexão com respeito a esta mesma normal será o mesmo. Estes três componentes: ângulo de incidência, de reflexão e a normal à superfície no ponto de incidência definem o plano de incidência. O campo elétrico dos feixes incidente e refletido pode ser decomposto em duas componentes: o vetor campo elétrico paralelo ao plano de incidência e o vetor campo elétrico perpendicular ao plano de incidência. Estas duas componentes de cada feixe podem ter fases e amplitudes diferentes. O estado de polarização do feixe é determinado pela amplitude relativa (razão das amplitudes) das componentes paralelas e perpendiculares e pela fase relativa (razão das fase) entre elas. Quando um feixe de luz monocromática polarizada é refletido por uma superfície, as mudanças relativas na fase e na amplitude dos componentes do campo elétrico determinam dois ângulos, Δ e Ψ , os quais definem a equação fundamental da elipsometria¹⁷⁶:

$$\rho' = \tan \psi e^{i\Delta} \quad \text{eq.3.16}$$

Onde $\tan \psi = (R_p/R_s)/(E_p/E_s)$ define a mudança na razão das amplitudes após reflexão, onde E representa o estado de polarização incidente e R, o refletido e os índices P e S representam as componentes paralelas e perpendiculares, respectivamente; $\Delta = \Delta_r - \Delta_i$ é a mudança na diferença de fase das componentes devido à reflexão.

Todos os elementos citados acima estão ilustrados na fig. 3.14.

A determinação de ψ e Δ pode ser feita por combinação na disposição física do polarizador, compensador e analisador.

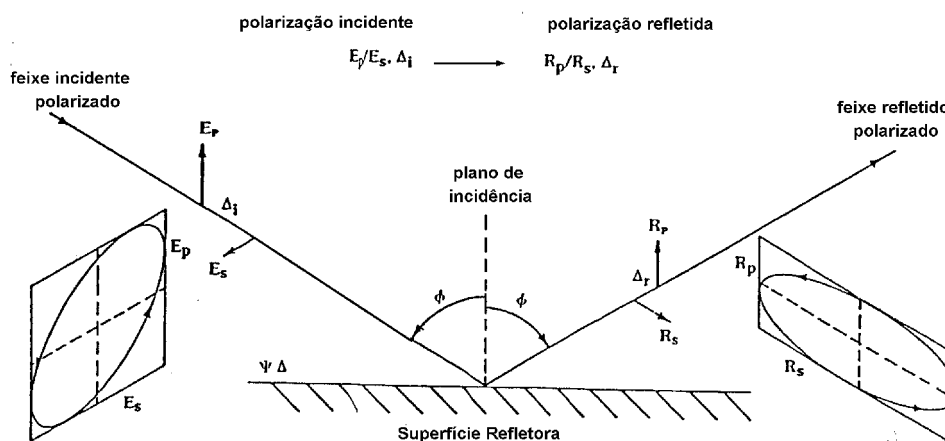


fig. 3.14- Diagrama ilustrando a reflexão da luz polarizada.

3.4.2. Modelo utilizado nas medidas

Para nossas medidas, empregou-se o modelo de filmes simples que Drude estendeu das equações de reflexão de Fresnel. Estas equações assumem que a reflexão ocorre numa fronteira planar infinita entre dois meios de índices de refração diferentes, porém uniformes¹⁷⁶. Neste modelo, ψ e Δ dependem da parte real n_f e da parte imaginária k_f do índice de refração do filme, da espessura do filme d_f , assim como dos demais parâmetros que são mostrados na fig. 3.15 e resumidos abaixo:

$$\Delta = f_1(\phi_0, \lambda, n_0, n_s, k_s, n_f, k_f, d_f)$$

$$\psi = g_1(\phi_0, \lambda, n_0, n_s, k_s, n_f, k_f, d_f)$$

Os valores os k_f e k_s estão relacionados com os coeficientes de absorção do filme e do substrato. Como n_f e k_s são conhecidos de outras medidas, e o filme é transparente (isto é, $k_f=0$), a espessura do filme d_f e o seu índice de refração n_f são as únicas variáveis desconhecidas na equação, e podem ser calculadas dos resultados de uma única medida de ψ e Δ . Quando a luz atinge a fronteira superior do filme, uma porção da radiação é refletida e outra difrata pelo filme. Depois de atravessar o filme, a parte refratada é parcialmente refletida na fronteira inferior entre o filme e o substrato. Ao alcançar a fronteira superior, há interferência com a porção incidente refletida na primeira fronteira (superior). A luz que atravessou o filme e foi refletida na fronteira inferior está retardada em relação à luz incidente pela quantidade correspondente ao comprimento do caminho óptico percorrido. Quanto maior a espessura do filme maior este retardo.

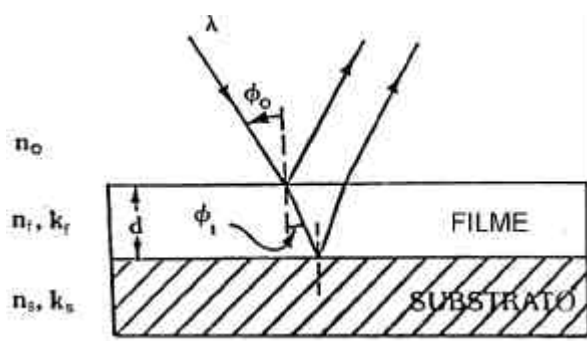


fig. 3.15- Modelo de filme fino simples sobre um substrato.

3.4.3. Operação

Para que se efetuem as medidas elipsométricas dos filmes fabricados, é necessário que durante a termoevaporação o material tenha sido depositado também sobre uma pastilha de silício metálico, pois o aparelho utilizado foi projetado para trabalhar com este tipo de substrato. Isto facilita as medidas de espessura com o uso de programas que já vêm no elipsômetro, específicos para o substrato de silício. O material, de espessura estimada pelo próprio sistema de termoevaporação, é depositado sobre uma pastilha de silício, e a medida é realizada.

Antes de iniciar as medidas do elipsômetro modelo Rudolph Research AutoEL IV, o aparelho deve ser calibrado através da amostra padrão de calibração aferida pelo fabricante (substrato de silício $1175 \pm 3 \text{ \AA}$, $n=1,463 \pm 0,002$). A calibração garante o alinhamento e focalização do feixe.

Para se obter os parâmetros do filme, como n_f (índice de refração) e d_f (espessura), escolhe-se o programa com as rotinas apropriadas, que depende do modelo teórico empregado, no nosso caso, modelo de filme simples transparente (fig. 3.16), explicado no item anterior. Para este modelo temos 4 rotinas de cálculo disponíveis, dependendo do que se deseja medir. Estas rotinas estão embutidas em programas.

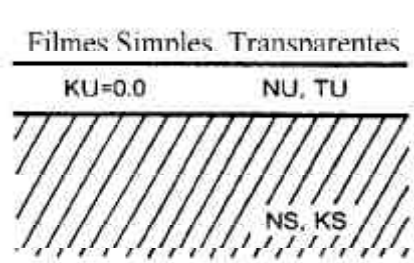


fig.3.16- Indicação dos parâmetros no filme fino transparente.

TABELA 3.4 - Rotinas para o modelo de filmes finos simples transparentes.

TU=espessura do filme superior; NU=parte real do índice de refração do filme superior; KU=parte imaginária do índice de refração do filme superior; NS=parte real do índice de refração do substrato de silício; KS=parte imaginária do índice de refração do substrato de silício.

Os programas que nos interessam incluem três rotinas, uma das quais não precisa da introdução de dados, e apesar de ser lenta, possui alta precisão. Esta rotina mede em dupla zona, garantindo o cancelamento do efeito das imperfeições residuais do compensador a partir das médias de Δ e ψ . Nas medidas realizadas, primeiramente, selecionou-se um programa para

se estimar NU e TU. Neste programa a solução da equação elipsométrica é feita de forma interativa e NU=1.7, fixado pelo programa, é o valor inicial destas interações.

O parâmetro TU não é resolvido por este método iterativo e com isso não é necessário introduzir um valor inicial. O valor de TU não é encontrado, porém, por resolução analítica direta, obtêm-se soluções múltiplas a cada intervalo. Cada iteração consiste na tentativa de se usar um novo valor para a variável introduzida e resolver a equação analiticamente para TU. Esta solução é um número complexo, entretanto, se o valor da variável introduzida for correta, a parte imaginária é zero. Com isso, pode-se dizer que a parte não-real do resultado é a medida do erro, apesar de não ter qualquer outro significado físico.

O efeito de ordem da espessura do filme relaciona-se com a ordem da interferência, a qual é determinada pelo número inteiro de comprimentos de onda que podem ser incluídos no comprimento do caminho ótico¹⁷⁶. Os programas que calculam a espessura do filme não obtém o valor absoluto da espessura de forma direta; gera-se um conjunto de soluções para a espessura, uma para cada valor de ordem de interferência assumido. Para o caso de filmes transparentes, só é necessário resolver a equação elipsométrica para espessura de ordem zero. Uma vez conhecido esta ordem zero e o ciclo de espessura, todas as outras espessuras são obtidas adicionando-se a espessura de ordem zero ao produto da ordem vezes o ciclo de espessuras. Devido às características do filme transparente, as ordens de espessuras são denominadas de “ciclo de espessura” ou ciclo, já que os valores de Δ e ψ repetem-se ciclicamente a cada ordem de espessura adicionada. Este processo é feito automaticamente pelo programa do aparelho.

Em nossas medidas ainda utilizamos o parâmetro SPEC THICKNESS (SPEC THK), mais usado que o parâmetro de ordem. O operador deve entrar com um valor estimado de TU, o qual vai auxiliar o programa a selecionar as soluções para a medida de espessura. Geralmente, a solução é próxima ao valor estimado. Em nosso caso, o valor inicial introduzido foi previamente calculado pelo medidor de espessura (cristal de quartzo), durante o processo de deposição do filme.

Utilizamos também um programa no qual introduzimos o valor de NU=1,611 (índice de refração para o composto de Eu(btfa)₃bipy) e obtemos o valor de TU.

Capítulo 4 - Microscopia de Força Atômica (AFM)

4.1- Introdução

Diversas técnicas de microscopia, dentre elas a microscopia de força atômica (AFM), vêm sendo utilizadas no estudo de superfícies. A microscopia de força atômica, desenvolvida por Gerd Binnig, Calvin Quate e Christoph Gerber em 1986¹⁷⁷, é uma técnica que faz uso de uma sonda mecânica para o estudo da superfície e das propriedades de superfície de materiais, com áreas de inspeção da ordem de um micrômetro a uma centena de micrômetros, fornecendo imagens tridimensionais com resolução atômica.

Para gerar imagens de superfícies, AFM utiliza uma sonda constituída por uma haste (100-200 μm), a qual possui em sua extremidade uma agulha (diâmetro ~ 100 Å) geralmente de Si_3N_4 ou de silício¹⁷⁸⁻¹⁸⁰. O movimento da sonda do AFM é controlado por cerâmicas piezoelétricas, as quais alteram suas dimensões físicas quando se aplica uma diferença de potencial sobre elas. Cada cerâmica possui um coeficiente de expansão único que varia de 1 Å/V até 1000 Å/V¹⁷⁸ por exemplo. Uma cerâmica com o coeficiente de 1 Å/V, desloca 0,1 Å quando aplicado um potencial de 100 mV, permitindo movimentos de alta precisão. As imagens obtidas são tridimensionais, e o máximo de resolução em cada eixo (X, Y, Z) depende de diversos fatores. Para o eixo-Z, a resolução depende do ruído mecânico gerado entre a sonda e a superfície, do ruído elétrico, e da sensibilidade do sensor, enquanto que para os demais eixos, esta resolução é limitada pela geometria da agulha¹⁷⁸.

O princípio do AFM baseia-se nas medidas das deflexões da haste da sonda durante a varredura da superfície da amostra. Estas deflexões são causadas pelas forças de interação (atração ou repulsão) entre a superfície da amostra e a agulha, permitindo que a topografia da superfície da amostra seja mapeada¹⁷⁹. A maioria dos microscópios de força atômica registra as deflexões da haste através de um sistema ótico formado por um laser, um fotodetector sensível à posição, e um espelho¹⁸⁰. O deslocamento da haste é detectado através da incidência e reflexão do feixe de laser na sua extremidade livre. As deflexões da haste alteram o ângulo de reflexão do laser, e esta variação é detectada por um conjunto de quatro fotodetectores, após ter sido refletido por um espelho. Este conjunto de fotodetectores é capaz de medir deslocamentos do feixe de luz com o limite mínimo de até 10 Å¹⁸⁰. O sinal é então amplificado em função da razão entre a distância haste-detetor e o comprimento da haste, permitindo medir

movimentos verticais da ordem de subangstrons. A fig. 4.1 ilustra o princípio do funcionamento do equipamento descrito anteriormente¹⁷⁸.

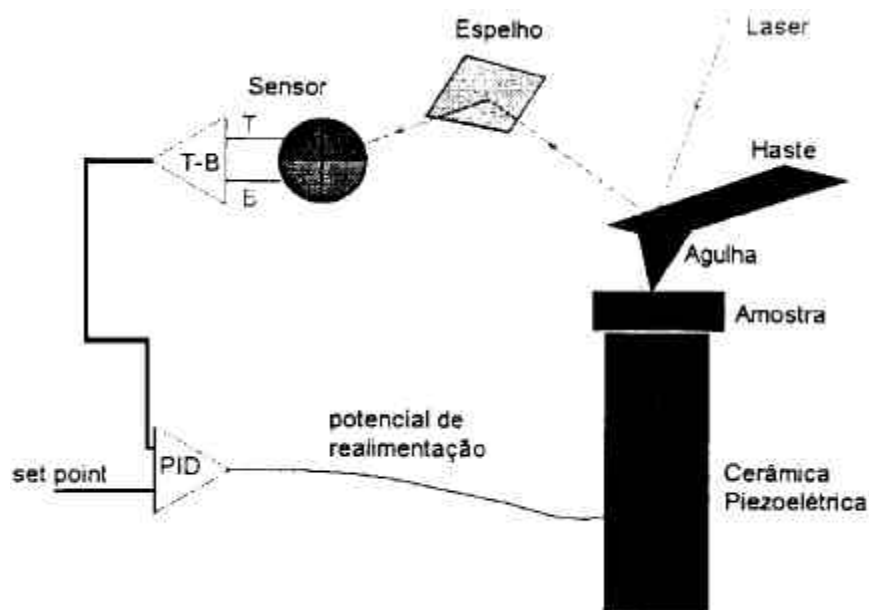


fig. 4.1- Diagrama esquemático do princípio de funcionamento do AFM.

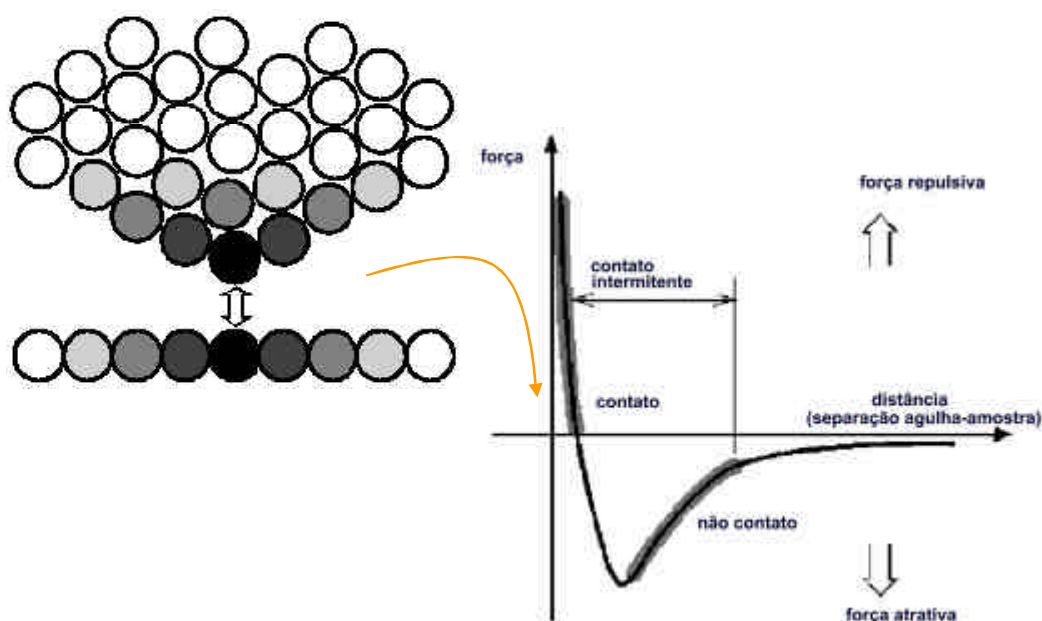


fig. 4.2- Curva da força interatômica em função da distância agulha-amostra. A imagem inserida representa a força de interação pelo sombreamento¹⁷⁹.

As forças envolvidas entre a agulha e a superfície da amostra dependem da natureza da amostra e da agulha, da distância entre elas, da geometria da agulha e da contaminação sobre o superfície da amostra¹⁸⁰. Na fig. 4.2, a dependência das forças envolvidas é apresentada em função da distância entre a superfície da amostra e agulha, e a figura inserida mostra como os

átomos de ambas interagem, onde o sombreamento denota a força desta interação. Outras forças, como as capilares, as de repulsão, magnéticas, laterais, dentre outras, também estão envolvidas neste processo.

As forças capilares (ou de menisco) estão presentes nas análises feitas em ambiente atmosférico¹⁸⁰. Nestes casos, as superfícies estão sempre cobertas por 10 a 30 monocamadas de gás adsorvido. Esta camada de contaminantes é constituída por vapor d'água, hidrocarbonetos, nitrogênio e dióxido de carbono, adsorvidos fisicamente na superfície, ou é mantido nesta posição por um potencial atrativo interatômico de Van Der Waals¹⁸⁰. Desta forma, uma força de menisco é gerada, e esta relaciona-se com uma alta energia superficial que forma uma ponte capilar entre a agulha e amostra, gerando forças adesivas (fig. 4.3). Os valores típicos para esta força de adesão em materiais hidrofílicos, como vidro ou mica, é da ordem de 10 nN¹⁸⁰. Para calcular as forças adesivas, sabendo que $F=p \times A$, onde p =pressão de Laplace do menisco do líquido e A =área onde esta pressão atua, a pressão de Laplace é dada por¹⁸¹:

$$p = \gamma_L \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \sim \frac{\gamma_L}{\gamma_{eff}} \quad \text{eq.4.1}$$

Onde γ_L é a energia superficial do líquido e r_1 e r_2 são definidos na fig. 4.3. A pressão de Laplace atua na área¹⁸¹:

$$A \sim 2\pi R d \sim 2\pi R [\gamma_{eff}(1 + \cos \theta) + u_M] \quad \text{eq.4.2}$$

Onde d , q e u_M são dados na fig. 4.3. A força resultante, que é a contribuição da pressão de Laplace para adesão, para uma agulha parabólica, então é dada por:

$$F = 2\pi R \gamma_L \left(1 + \cos \theta + \frac{u_M}{\gamma_{eff}} \right) \quad \text{eq.4.3}$$

A distância (D) entre a agulha-amostra determina o modo de operação do microscópio, ou seja, modo contato, modo não-contato e modo de contato intermitente (tapping modeTM), entre outros.

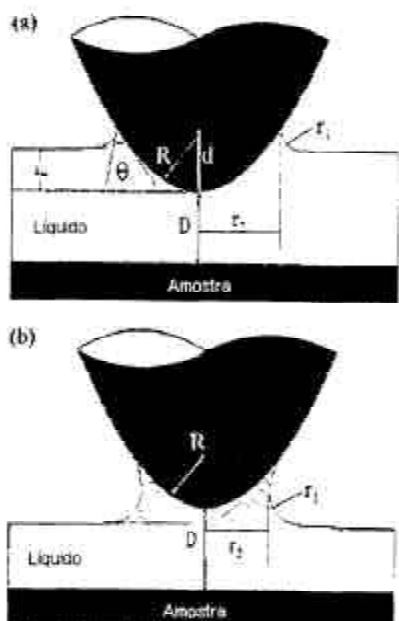


fig. 4.3- Menisco da camada de vapor de água adsorvida na superfície da amostra sob uma agulha parabólica no momento da aproximação (a) e retração (b) d =distância da amostra, U_m =profundidade de penetração na camada líquida; R =raio de curvatura da agulha; r_1 e r_2 =raios que definem o menisco; θ =ângulo de contato líquido-agulha e D =altura relativa do menisco ao final da agulha.

4.2- Modo Contato

Neste caso, a agulha, acoplada à haste triangular, entra em contato mecânico com a amostra e se desloca sobre sua superfície no plano X-Y, mantendo distâncias interatômicas. À medida que a sonda varre a superfície, as variações topográficas causam deflexões da haste, que variam com a força aplicada sobre a amostra. Neste modo, os átomos da agulha se aproximam gradualmente da amostra, se atraem fracamente. Esta atração aumenta até que as nuvens de elétrons comecem a se repelir eletrostaticamente. Esta repulsão eletrostática enfraquece progressivamente as forças atrativas à medida que a separação interatômica continua a diminuir. A força vai a zero (fig. 4.2) quando a distância fica em torno do comprimento da ligação química¹⁷⁹. Quando a força de Van Der Waals torna-se positiva (repulsiva) (fig. 4.2), os átomos estão em contato. Como a inclinação da curva desta força é muito acentuada neste regime, qualquer outra força de atração é balanceada, e como resultado a haste deflete, evitando uma maior aproximação agulha-superfície¹⁷⁹ (fig. 4.2). As outras forças envolvidas são as forças capilares, exercidas pela camada d'água presente, e a força gerada pela própria haste. As forças capilares são de natureza atrativa, e a exercida pela haste é como de uma mola comprimida, podendo ser atrativa ou repulsiva, dependendo de sua deflexão e da sua constante de mola. Esta última é calculada segundo a lei de Hooke, $F = -kd$, onde d é a deflexão da haste e k é a constante de mola. A força total que a agulha exerce sobre

a amostra é, então, a soma das forças capilares e da haste, que são balanceadas pelas forças repulsivas de Van Der Waals.

Uma vez detectada a deflexão da haste, pode-se obter dados topográficos em dois modos de operação principais: força constante e altura constante¹⁷⁸⁻¹⁸⁰. No primeiro modo, a força total sobre a amostra é mantida constante através do monitoramento da deflexão da haste. A haste sofre deflexões devido a topografia da amostra, e esta informação é utilizada pelo circuito de realimentação para ajustar a cerâmica piezoelétrica z, de forma que a força entre a agulha e amostra não se altere. Com este método, a voltagem necessária aplicada sobre a cerâmica para restaurar a deflexão da haste é utilizada como dado na obtenção da imagem. Neste modo, a velocidade de varredura é limitada pelo tempo da realimentação do circuito¹⁸⁰. Para o caso da operação com altura constante, a variação espacial da deflexão da haste na direção z é utilizada diretamente para gerar as informações topográficas da amostra, já que a distância entre a agulha e amostra se mantém durante a varredura. Para este modo, uma velocidade de varredura maior pode ser alcançada¹⁷⁸.

A técnica de contato apresenta uma boa resolução lateral (menos do que $1 \text{ \AA}$)¹⁷⁸, sendo indicado para estudos da morfologia da superfície, grau de cristalinidade de polímeros, degradação térmica, mecânica e química. Por outro lado, a força normal da agulha sobre a amostra, as forças de fricção e as adesivas, são mais intensas neste modo de operação, resultando em prováveis danos à superfície¹⁷⁸. Para materiais macios, como polímero e amostras biológicas, especialmente as hidratadas, que são mais macias que as secas, ou durante a análise de moléculas adsorvidas à superfície de forma não-covalente (interação eletrostáticas ou de Van Der Waals), o modo contato deve ser monitorado¹⁸⁰, pois a agulha pode arrancar algumas moléculas da superfície, contaminando-se e resultando em perda de resolução da imagem¹⁷⁸.

4.3- Modo Dinâmico

Nesta técnica, a haste oscila próxima a sua frequência de ressonância ($100\text{-}400 \text{ kHz}$)¹⁷⁹ na direção z, tocando ou não a superfície da amostra. A haste vibra por meio de um transdutor piezoelétrico extra, e esta se direciona para a amostra devido às forças de capilaridade, ou pelas forças de Van Der Waals. A frequência de ressonância da agulha varia com a raiz quadrada da sua constante de mola, a qual se altera devido ao gradiente de força (mudanças na

força de interação agulha-amostra) experimentado pela haste. À medida que a agulha se aproxima da superfície, o gradiente de força muda, alterando a amplitude de oscilação e a frequência de ressonância da haste em vibração. Detecta-se a variação do gradiente de força que se altera em função da distância agulha-amostra. Dessa forma, variações na frequência de ressonância da haste são utilizadas como uma medida da alteração da força de interação agulha-amostra, refletindo as mudanças no espaçamento entre agulha-amostra ou na topografia da superfície da amostra. O sistema de realimentação que movimenta o transdutor piezoelétrico na direção vertical mantém constante a frequência de ressonância ou a amplitude de vibração, conseqüentemente mantendo também a distância média amostra-agulha invariável. As medidas destas mudanças podem ser realizadas pelo método de detecção de amplitude, quando as interações fracas modificam significativamente a amplitude de oscilação da haste, ou por detecção de fase, quando observa-se uma mudança de fase. Este modo pode produzir imagens de alta resolução, especialmente para amostras que possuem uma força atrativa forte com a ponta da sonda. Dependendo da amplitude de vibração da agulha e do *set point* (o quanto a ponta da agulha penetra na amostra) utilizado, o sistema pode operar em três modos distintos: modo de não-contato verdadeiro, modo de contato intermitente e modo de quase-contato. As principais diferenças, inclusive com relação à camada de contaminantes, para as análise em ambiente atmosférico, são mostradas na tabela 4.1¹⁸⁰.

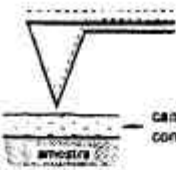
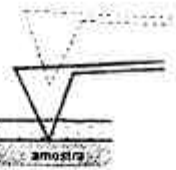
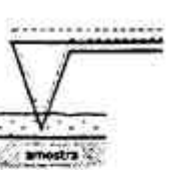
O modo de não-contato verdadeiro, o contato físico agulha-amostra é minimizado e as forças envolvidas são mais fracas do que no modo contato (principalmente as forças de interação de longo alcance, Van Der Waals, eletrostática e de dipolo magnético). Por esta razão, este modo é mais utilizado em amostras que são mais facilmente deformadas ou destruídas pelas forças aplicadas durante a técnica de contato. Somando-se a isso, a contaminação da agulha durante a varredura é menor. Todavia, esta técnica pode gerar imagens irreais, ou seja, imagem da camada de contaminantes.

No modo de contato intermitente, a haste vibra perpendicularmente à superfície da amostra, com amplitude de dezenas a centenas de angstrons. O contato da agulha na amostra é intermitente, e conseqüentemente a força de fricção sobre a amostra e os danos causados por estas forças laterais são eliminados. A haste e agulha são colocadas próxima da amostra, até que o deslocamento contínuo e controlado da cerâmica piezoelétrica faça com que a agulha apenas toque levemente a amostra. Quando a agulha se aproxima da amostra, esta retrai devido às forças repulsivas, diminuindo a amplitude de oscilação. Esta redução na amplitude de oscilação é proporcional à interação repulsiva, e é utilizada para identificar e medir

características da superfície. Como a interação é restrita a uma pequena fração de vibração, a frequência de oscilação não varia. Esta característica difere do modo de não-contato verdadeiro, onde uma força de longo alcance aumenta ou diminui esta frequência. Como a frequência varia de 50-500 kHz, a interação amostra-agulha é minimizada neste modo. Para operação em ambiente atmosférico, é necessário uma haste com constante de mola entre 100 e 200 N/m (amplitude de vibração de 50 e 100 nm), a fim de que a mesma tenha força de restauração suficiente para evitar adesão da agulha na superfície devido à formação da ponte de capilaridade.

Em geral, as imagens obtidas para o modo intermitente são de alta resolução, sem as forças de fricção destrutivas. Na fig. 4.2, pode-se observar a região da curva de Van Der Waals correspondente.

TABELA 4.1- Modos dinâmicos disponíveis para o AFM (TOPOMETRIX)¹⁸⁰.

	 Não-contato verdadeiro	 Contato intermitente	 Quase-contato
Operação			
Amplitude Set Point	< 10 nm Redução de 20 - 50% da amplitude ou mudança de fase	> 80 nm Redução de 10 - 30% da amplitude	< 10 nm 75% de alteração no sinal da fase
PID	Pequeno	Sem sensibilidade	Grande
Constante de força da haste	Médio para alta	Médio para alta	Alta
Método de detecção	Modo de Amplitude ou de Fase	Modo de Amplitude ou de Fase	De preferência: somente modo de Fase
Mecanismo de Operação			
Relativo à Camada de Contaminante	Sobre a camada	Dentro e fora da camada	Permanecendo na camada, próximo à amostra
Relativo à Força de Interação	Atrativa (Gradiente de força positiva)	Repulsiva	Atrativa (Gradiente de força negativa)
Desempenho			
Resolução lateral	Baixo	Alto	Maior em pequenas varreduras

4.4- Outras medidas desenvolvidas pelo AFM

4.4.1- Contraste de fase

Esta técnica representa uma poderosa extensão do AFM no modo dinâmico, pois revela detalhes em escala nanométrica da estrutura superficial da amostra que não são facilmente detectáveis pela imagem topográfica. Uma clara observação das características finas da amostra pode ser registrada, tais como o contorno de grãos, que podem ser ocultados pela topografia rugosa da superfície. Através do mapeamento da fase da oscilação da haste durante a varredura, o contraste de fase também pode ressaltar variações na composição, adesão, atrito, viscoelasticidade, entre outras propriedades. Aplicações desta técnica incluem identificação de contaminantes, mapeamento dos diferentes componentes em compósitos, diferença entre as regiões de baixa e alta adesão superficial ou dureza.

4.4.2- Medida da força lateral (LFM)

Esta técnica é uma modificação do modo contato. LFM mede as deflexões laterais da haste, originárias de forças paralelas ao plano da superfície da amostra. Estas forças são consequência do atrito entre a agulha e a amostra. As torções da haste podem ser causadas por inúmeros fatores independentes, tais como: a inclinação local natural da superfície e degraus laterais; movimento de *stick-slip* e formação de sulcos na superfície das amostras macias, decorrente da tensão de cisalhamento provocada pela agulha. Através deste método, em conjunto com o modo de topografia, pode-se revelar variações nas propriedades físicas e químicas locais, e aumentar o contraste nas bordas.

4.4.3- Força em função da distância ($f \times d$)

Durante o modo de contato ou não-contato, outras variáveis podem ser observadas e registradas. Na espectroscopia pontual, pode-se medir numa determinada coordenada (X,Y), a relação de duas propriedades entre a agulha e a amostra (força e distância, corrente e voltagem)¹⁷⁸. A curva de força x distância (F/S), por exemplo, pode ser obtida. Através desta curva, é possível adquirir informações sobre força adesiva entre duas superfícies, a dureza da superfície da amostra, sua viscosidade, grau de contaminantes e variações locais das propriedades elásticas¹⁷⁸⁻¹⁸⁰. As curvas F/S são obtidas com alta resolução lateral (25 nm) e vertical (0,1 Å)¹⁸⁰ e possuem dois modos principais de operação. No modo estático (contato), as medidas de força são feitas através do registro da deflexão da ponta livre da haste, enquanto

a outra ponta fixa é movimentada na direção da amostra e em seguida é retraída. A força sentida pela agulha é calculada multiplicando-se a deflexão da haste pela sua constante de mola¹⁸⁰. O outro modo é o de não-contato, onde a haste vibra através de um transdutor piezolétrico extra, enquanto a amostra é aproximada e afastada da agulha. As mudanças na amplitude e na frequência de ressonância são registradas em função da distância agulha-amostra.

Capítulo 5 - Resultados e Discussões

5.1- Ponto de fusão/decomposição (p_{fd})

O ponto de fusão é uma temperatura característica importante das amostras estudadas, principalmente quando elas se apresentam na forma de pós policristalinos. Em alguns casos, as amostras se decompõem antes da fusão, e nestes casos, esta é a temperatura característica identificada. Os pontos de fusão/decomposição das amostras deste trabalho foram medidos em equipamento descrito anteriormente, modelo Isothermal 9100, e são apresentados na tabela 5.1. A tabela apresenta um único ponto característico por amostra - de fusão (quando a amostra funde sem decomposição) ou de decomposição (quando se detecta a decomposição da amostra - que nos casos tratados adquirem aparência escura). As amostras que decompuseram-se antes da fusão estão indicadas com um asterisco.

TABELA 5.1- Pontos de fusão/decomposição de algumas das amostras estudadas.

Amostras	p_{fd} (°C)	Amostras	p_{fd} (°C)
Eu(btfa) ₃ bipy	190	Tb(btfa) ₃ bipy	218
Eu(btfa) ₃ phen	188	Tb(btfa) ₃ phen	238*
Eu(btfa) ₃ bipy/ Tb(btfa) ₃ phen 5:95%	256*	Eu(btfa) ₃ phen/ Tb(btfa) ₃ bipy 5:95%	215*
Eu(fod) ₃ phen	103	Eu(fod) ₃ bipy	68
Tb(hfa) ₃ phen	230*	Tb(fpa) ₃ phen	190*
Eu(hfc) ₃ phen	120	Eu(tta) ₃ bipy	205*

Apesar das estruturas com as quais trabalhamos serem relativamente semelhantes do ponto de vista de peso molecular e caráter das ligações, de um modo geral os pontos de fusão/decomposição dos compostos apresentados não são tão próximos.

Há um interesse particular neste trabalho com o ponto de fusão/decomposição dos compostos estudados, pois podem estar correlacionados com a susceptibilidade do composto à “degradação” pela radiação UV: quanto maior o ponto de fusão, maior a energia de ligação, dificultando a deterioração destes materiais^{94,95}. O ponto de fusão/decomposição pode ser um dos fatores correlacionados com a degradação UV, que é afetada pelo tipo de ligante, íon central, além da intensidade de UV e faixa espectral (A, B, C). No caso do íon Európio, não podemos descartar a possibilidade da redução $\text{Eu}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{2+}$, sem relação com ponto de fusão.

5.2 -*Teste de solubilidade*

Os testes de solubilidade foram realizados à temperatura ambiente para a maioria dos complexos estudados. Foram analisadas as solubilidades destes compostos em água e solventes orgânicos mais comumente utilizados - metanol, etanol, acetona, hexano, clorofórmio, benzeno, ciclohexano e acetato de etila.

Os complexos de $\text{Eu}(\text{btfa})_3\text{phen}$, $\text{Eu}(\text{btfa})_3\text{bipy}$ e a mistura ($\text{Eu}(\text{btfa})_3\text{bipy}$ / $\text{Tb}(\text{btfa})_3\text{bipy}$ 5:95) mostraram-se solúveis em metanol, etanol, acetona e acetato de etila, enquanto que os complexos puros correspondentes de Tb^{3+} mostraram-se solúveis em etanol, metanol e acetona. O complexo de $\text{Tb}(\text{hfa})_3\text{phen}$ mostrou-se solúvel apenas em etanol e acetona.

Os testes foram realizados para os demais compostos, e em geral os complexos estudados mostraram-se solúveis em solventes orgânicos polares como o etanol, metanol e acetona, apesar do baixo poder de coordenação destes solventes. A exceção ocorre com o acetato de etila para os complexos de $\text{Tb}(\text{hfa})_3\text{phen}$ e $\text{Tb}(\text{btfa})_3\text{bipy}$. Esses compostos são, em geral, insolúveis nos solventes orgânicos apolares, bem como na água, o que limita aplicações em fluoroimunoensaios, por exemplo.

5.3- *Espectroscopia de absorção infravermelho por transformada de Fourier*

Não foi possível realizar medidas de espectroscopia de absorção na região do infravermelho para os nanofilmes, devido ao reduzido caminho óptico. Duas únicas bandas largas (~ 1750 e $\sim 1610\text{ cm}^{-1}$) de transmitância variável aparecem para todos os tipos de filme independente do tipo de complexo e da espessura. Estas bandas estão associadas ao substrato vítreo utilizado, visto que os filmes não são auto-suportados.

Os espectros de absorção IV foram obtidos em espectrômetro FT-IR Bruker descrito anteriormente, em de pastilhas de KBr, para todos os complexos sintetizados neste trabalho, na forma de pó policristalino. Alguns dos espectros obtidos são apresentados: a figura 5.1 mostra os espectros para amostras $\text{Eu}(\text{btfa})_3\text{bipy}$ e $\text{Tb}(\text{btfa})_3\text{phen}$, enquanto que a figura 5.2 refere-se à mistura mecânica $\text{Eu}(\text{btfa})_3\text{bipy}$ / $\text{Tb}(\text{btfa})_3\text{phen}$ 5:95.

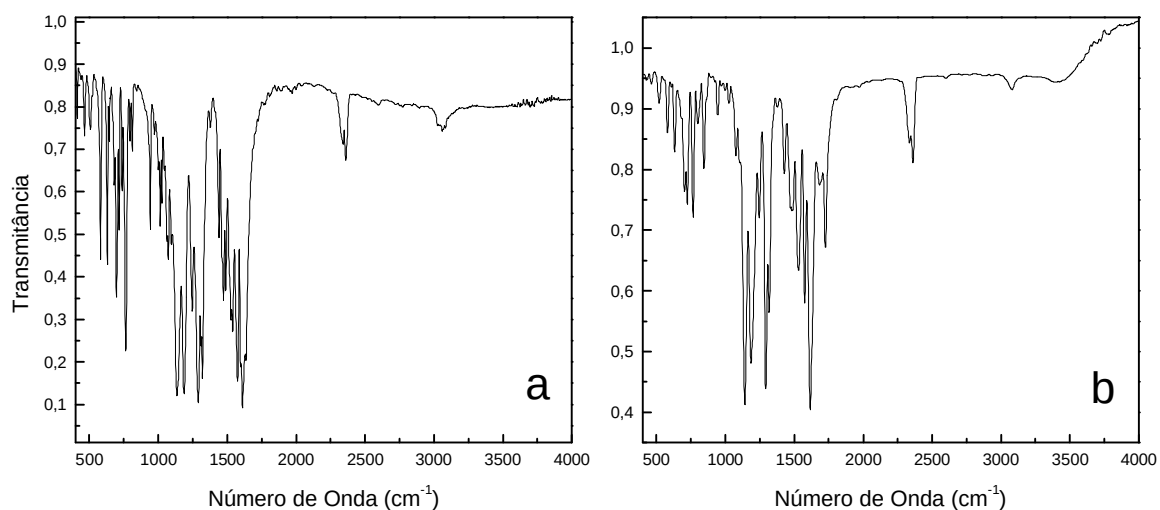


Fig. 5.1- Espectro de absorção IV para os complexos $\text{Eu}(\text{btfa})_3\text{bipy}$ (a) e $\text{Tb}(\text{btfa})_3\text{phen}$ 5:95 (b).

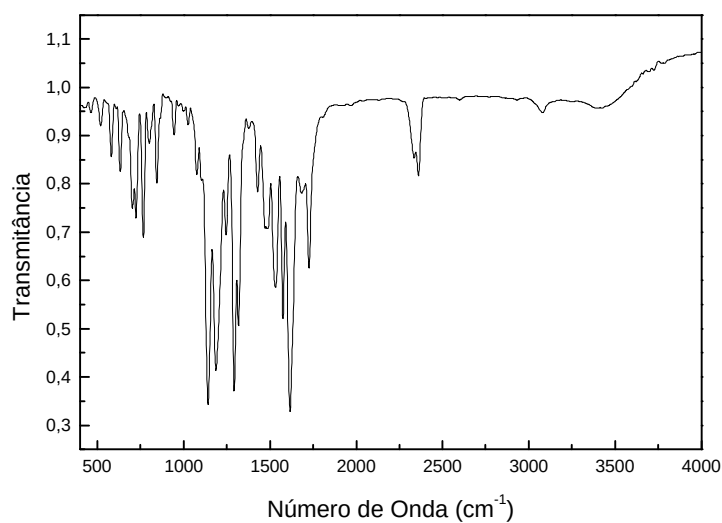


fig. 5.2- Espectro IV para o complexo misto $\text{Eu}(\text{btfa})_3\text{phen}/ \text{Tb}(\text{btfa})_3\text{bipy}$ 5:95.

Pode-se perceber que o espectro referente à mistura dos complexos (fig. 5.2) evidencia predominantemente as bandas correspondentes ao $\text{Tb}(\text{btfa})_3\text{phen}$, enquanto que as bandas vibracionais associadas ao heterobiaril bipy (do $\text{Eu}(\text{btfa})_3\text{bipy}$), devido às proporções utilizadas na mistura dos complexos, aparecem em segundo plano.

5.4- Espectroscopia na região Ultravioleta-Visível

Foram realizadas medidas de espectroscopia de absorção na região UV-visível dos complexos em solução etanólica, e os espectros apresentaram as mesmas bandas descritas em trabalhos anteriores⁶⁴.

A figura 5.3 mostra os espectros dos nanofilmes de $\text{Eu}(\text{btfa})_3\text{bipy}$ (50 nm), $\text{Tb}(\text{btfa})_3\text{phen}$ (60 nm), não expostos à radiação UV, e do nanofilme misto $\text{Eu}(\text{btfa})_3\text{bipy}/\text{Tb}(\text{btfa})_3\text{phen}$ 5:95 (60 nm) antes e após exposição à radiação UV (lâmpada Osram Xe-Hg, 150 W, com monocromador H10, 365 nm) por 1h.

As bandas foram atribuídas a partir dos espectros de cada ligante isolado (bipy, btfa, phen), fornecidos pelo Prof. Severino Alves Júnior (DQF/UFPE). As bandas relacionadas a estes ligantes são, respectivamente: 280, 234 e 208 nm; 275, 263, 227, 224 nm e 203 e 327, 246 e 203 nm.

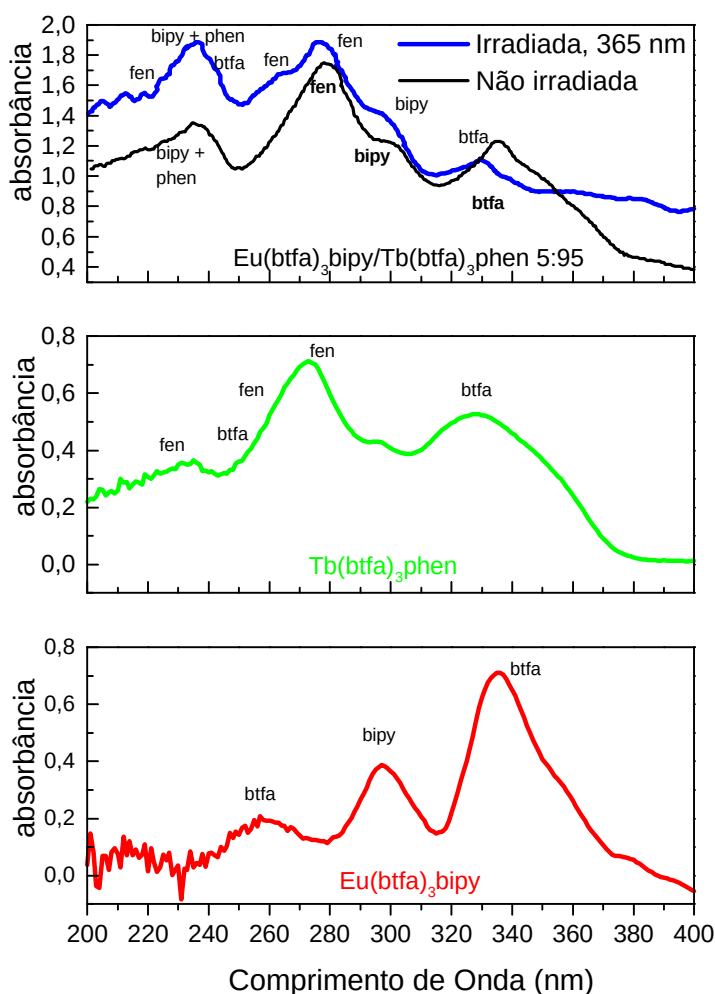


fig. 5.3- Espectros UV para os filmes de $\text{Eu}(\text{btfa})_3\text{phen}$, $\text{Tb}(\text{btfa})_3\text{bipy}$ e $\text{Eu}(\text{btfa})_3\text{phen}/\text{Tb}(\text{btfa})_3\text{bipy}$.

Comparando a posição das bandas dos complexos sintetizados com a posição das bandas dos ligantes livres citadas anteriormente, percebemos o deslocamento das bandas devido à complexação dos ligantes com os íons.

Analisando os espectros de baixo para cima na fig. 5.3, pode-se observar as bandas correspondentes aos ligantes bipy e btfa no complexo $\text{Eu}(\text{btfa})_3\text{bipy}$, e phen e btfa no complexo $\text{Tb}(\text{btfa})_3\text{phen}$, ambos não expostos ao UV. A banda correspondente ao btfa aparece na mesma região (300 nm) em ambos os filmes. Ao compararmos estes espectros com o espectro do filme misto, observa-se um somatório das bandas dos ligantes presentes nos filmes de $\text{Tb}(\text{btfa})_3\text{phen}$ e $\text{Eu}(\text{btfa})_3\text{bipy}$, além de uma pequena variação no deslocamento das bandas. Se compararmos o filme misto antes e após exposição à radiação UV (365 nm), ou seja, antes e após “fotodegradação”, percebe-se que não há fortes mudanças no espectro, mas a banda principal associada ao btfa desloca-se ligeiramente para menor comprimento de onda após a irradiação. Este deslocamento é acompanhado de uma ligeira diminuição na intensidade de absorção em 340 nm, da banda associada ao btfa, após irradiação UV. É difícil de se avaliar com precisão, no entanto, os efeitos sobre cada ligante e sua influência nos processos envolvidos na “fotodegradação” destes filmes.

5.5- Análise Termogravimétrica

Todos os dados termogravimétricos foram obtidos em equipamento TGA 50 Shimadzu, citado anteriormente. Os compostos foram previamente secados por 4 horas sob vácuo com P_2O_5 . As análises foram realizadas em atmosfera de N_2 , a um fluxo constante 20 mL/min, e uma taxa de aquecimento de 5 $^\circ\text{C}/\text{min}$, da temperatura ambiente até 800 $^\circ\text{C}$. Todas as medidas foram feitas utilizando-se aproximadamente a mesma massa de complexo (8-9 mg), em cadinhos de platina. A partir dos resultados obtidos (figs 5.4 e 5.5, 5.6), observamos que em relação ao comportamento térmico, os complexos, de forma geral, podem ser divididos em dois grandes grupos: aqueles que sublimam (fig. 5.4) sem deixar resíduos significativos, e aqueles que fundem e em seguida, evaporam, sofrendo uma leve decomposição (figs. 5.5 e 5.6).

Através das curvas termogravimétricas, observa-se a influência da natureza do ligante nas propriedades térmicas dos complexos, como por exemplo, em sua volatilidade. Nota-se que para os complexo de β -dicetonas completamente fluoradas (fod e hfc) complexadas com

ligantes heterobiaril não substituídos (phen, bipy e terpy), a sublimação ocorre num processo único, sem deixar qualquer resíduo significativo (fig. 5.4).

A presença de flúor, como já foi descrito na introdução, favorece um maior isolamento do íon central, prevenindo o empacotamento denso e, dessa forma, reduzindo as forças de Wan Der Waals e as pontes intermoleculares de hidrogênio, aumentando a volatilidade do complexo.

Apesar da alta volatilidade, e ao mesmo tempo alta estabilidade destes complexos, alguns nanofilmes obtidos por termoevaporação não apresentaram morfologia plenamente satisfatória. Os filmes de $\text{Eu(fod)}_3\text{bipy}$, apresentaram-se cristalizados e os de $\text{Eu(fod)}_3\text{phen}$ como manchas disformes. Estes filmes foram reproduzidos com diferentes espessuras, confirmando os resultados citados. Para estes complexos ($\text{Eu(fod)}_3\text{bipy}$ e $\text{Eu(fod)}_3\text{phen}$), apesar da alta volatilidade e estabilidade, a inomogeneidade dos filmes talvez possa estar relacionada à aderência ao substrato de vidro borossilicato utilizado.

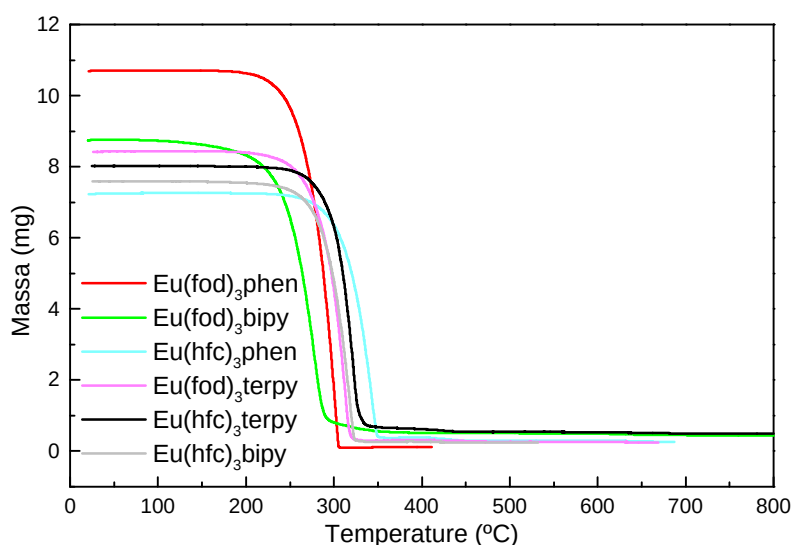


fig. 5.4- Complexos que sublimam sem deixar resíduos significativos.

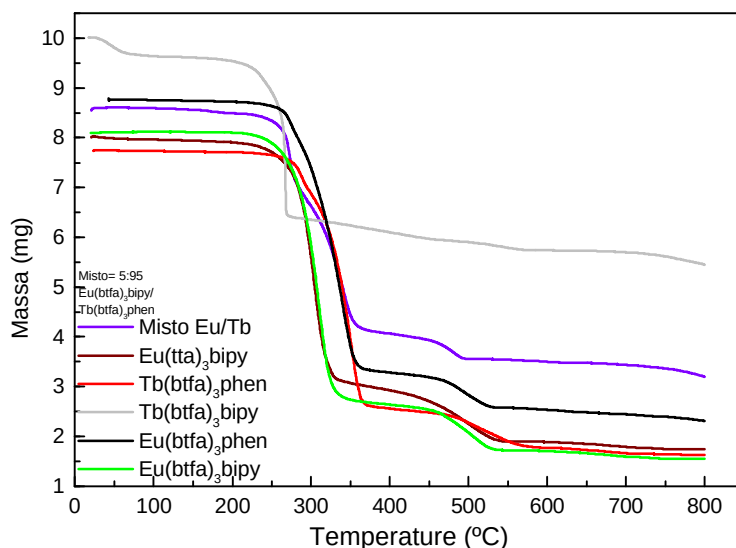


fig. 5.5- Complexos que fundem e em seguida evaporam, sofrendo uma leve decomposição.

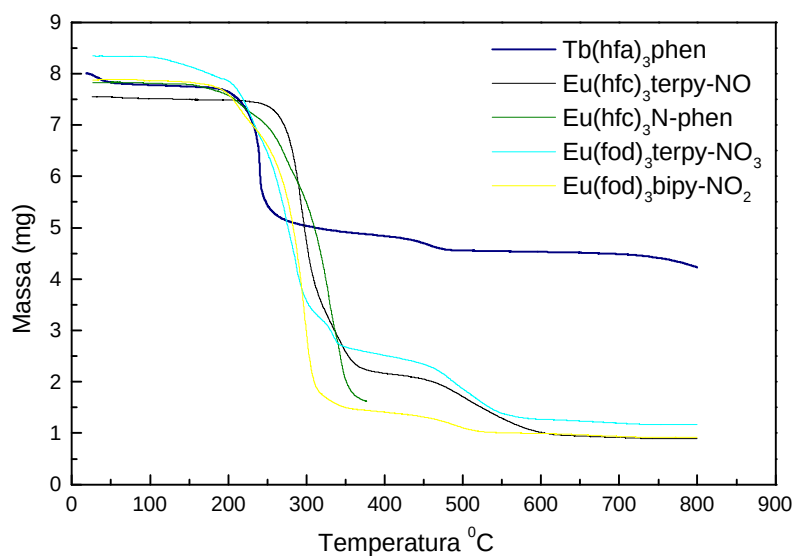


fig. 5.6- Outros complexos que fundem e em seguida evaporam, sofrendo leve decomposição.

Em geral, os filmes de hfc e fod não apresentam uma alta luminescência para excitação em 365 nm. Os rendimentos quânticos calculados para estes complexos em forma de pó são muito baixos (variando de 10-40 %, em contraste com o btfa, acima de 60%). Devido à baixa luminescência, estes complexos não foram muito explorados neste trabalho, exceto o $\text{Eu}(\text{hfc})_3\text{phen}$, que foi o tomado como representante da classe de complexos altamente voláteis.

Para o segundo grupo de complexos (figs. 5.5 e 5.6), apesar dos compostos sofrerem uma leve decomposição, deixando resíduos após termoevaporação, como previsto pelo TGA, a maioria dos filmes obtidos foram de alta qualidade e estabilidade.

Filmes de Tb(hfa)₃phen e Tb(btfa)₃bipy, porém, não puderam ser fabricados, devido a provável perda/decomposição do composto no início da termoevaporação, conforme pode-se inferir pela análise da parte inicial da curva termogravimétrica (em torno de 70°C) destes materiais, nas figs. 5.5 e 5.6.

Exemplos de complexos que resultaram em filmes de alta qualidade e alto rendimento quântico são Eu(btfa)₃bipy, Eu(btfa)₃phen e Tb(btfa)₃phen, além de misturas desses. Uma atenção maior será dada, portanto, para os nanofilmes desses complexos.

Conclui-se que, apesar do TGA não ser uma técnica determinante na previsão da qualidade dos nanofilmes a serem fabricados por termoevaporação, através desta técnica pode-se, de certa forma, prever o que provavelmente ocorrerá durante o processo de termoevaporação. Devemos levar em consideração que este processo realiza-se em alto vácuo, ou seja, atmosfera distinta da utilizada nas medidas de TGA, e que alguns tipos de compostos não possuem uma aderência ideal em relação ao substrato vítreo utilizado como suporte. Como os complexos são termoevaporados em torno de 10⁻⁶ Torr, espera-se que algumas transições térmicas se desloquem para temperaturas menores que as observadas por TGA.

5.6- Resultados da Elipsometria

Os filmes Eu(btfa)₃bipy (15 nm), Eu(btfa)₃bipy/Tb(btfa)₃phen 5:95 (15 nm) e Eu(btfa)₃phen/Tb(btfa)₃bipy 5:95 (80 nm) foram considerados representantes da classe de filmes simples e mistos, respectivamente. O elipsômetro utilizado é calibrado para filme de silício metálico, daí depositarmos os complexos de lantanídeos sobre um substrato deste tipo, para medidas de elipsometria. O material é depositado simultaneamente sobre os substratos vítreo e de Si metálico.

As medidas foram feitas em vários pontos da superfície dos filmes, primeiramente com um programa que emprega rotina que inclui análise em vários pontos da amostra: centro, 1^o, 2^o, 3^o e 4^o quadrantes, conforme descrito anteriormente (tabela 5.2).

TABELA 5.2- Resultados da elipsometria calculados pelo programa utilizado.

	Eu(btfa) ₃ phen/ Tb(btfa) ₃ bipy 5:95 (80 nm)	Eu(btfa) ₃ bipy/ Tb(btfa) ₃ phen 5:95 (15 nm)	Eu(btfa) ₃ bipy (15 nm)
variável introduzida	valor introduzido	valor introduzido	valor introduzido
SPEC THK (Å)	800	150	150
variáveis	valores resultantes	valores resultantes	valores resultantes
Δ (deg)	70,70; 70,29	133,62; 134,08;133,62 ; 135,16; 136,37	131,20; 131,12; 132,12; 133,04; 132,75
ψ (deg)	37,22; 37,72	12,83; 12,81; 12,89; 12,52; 12,60	13,29; 13,33; 13,20; 13,08; 13,08
P2 (deg)	99,54; 99,79	68,08;67,83; 68,12; 67,16; 66,62	69,50; 69,41; 69,00; 68,37; 68,75
P4 (deg)	9,75; 9,91	158,29; 158,08; 158,25; 157,66; 157,00	159,29; 159,45; 158,87; 158,58; 158,50
A2 (deg)	38,41; 38,66	12,58; 12,54; 12,58; 12,45; 12,87	13,00; 13,12;12,95; 12,87; 12,83
A4 (deg)	143,95; 143,20	166,91;166,91; 166,79; 167,41; 167,66	166,41; 166,45; 166,54; 166,70; 166,66
TU (Å) (ordem inicial)	3280, 3285	2498; 2552; 2604; 2278; 2649	2769; 2823;2839; 2826; 2753
TU (Å) ciclo	2.453; 2449	2.341,6; 2395; 2443,7;2135,7; 2498,7	2589,7; 2640,8; 2660,0; 2652,3; 2581,7
variáveis procuradas	valores resultantes	valores resultantes	valores resultantes
TU (Å)	827; 836	157; 157;161; 143; 151	180;183; 179; 174; 172
NU	1,595; 1,597	1,645; 1,621;1,599; 1,754; 1,576	1,541; 1,522; 1,515; 1,518; 1,544

Para o filme Eu(btfa)₃bipy (15 nm), o erro relativo entre o valor estimado (SPEC THK) e o encontrado para espessura não ultrapassou 5 %, e para o índice de refração este erro foi de apenas 1 %, quando comparado ao índice encontrado na literatura (1,611). Para o filme Eu(btfa)₃bipy/Tb(btfa)₃phen 5:95 (15 nm), este erro relativo aumentou um pouco, porém não ultrapassa 8 % para a espessura e 2,5 % para o índice de refração, com exceção de uma única medida, onde erro alcança cerca de 9 %. Os maiores erros relativos na espessura são

encontrados para o filme $\text{Eu}(\text{btfa})_3\text{phen}/\text{Tb}(\text{btfa})_3\text{bipy}$ 5:95 (80 nm), a qual varia de 15-20 %, entretanto, para o índice de refração, o erro relativo não ultrapassa 6%. Como o valor do índice de refração encontrado na literatura (1,611) é para o complexo $\text{Eu}(\text{btfa})_3\text{bipy}$, era de se esperar que o erro relativo comparado ao valor da literatura para os filmes mistos fossem maiores, principalmente, para o filme $\text{Eu}(\text{btfa})_3\text{phen}/\text{Tb}(\text{btfa})_3\text{bipy}$ 5:95 (15 nm), onde o complexo de Eu^{3+} troca o ligante heterobiaril bipy por phen. Como consequência, os erros relativos nas espessuras destes filmes são maiores.

De forma geral, as espessuras médias resultantes para os três filmes acima (83,1 nm, 15,3 nm e 17,8 nm, respectivamente) foram bastantes próximas dos valores estimados pelo medidor de espessura da evaporadora, conferindo confiabilidade às medidas de espessura obtidas em tempo real, durante o processo de termoevaporação. Foram também realizadas análises com um programa que emprega outras rotinas de análise, para o filme $\text{Eu}(\text{btfa})_3\text{phen}/\text{Tb}(\text{btfa})_3\text{bipy}$ 5:95 (80 nm), com resultados mostrados na tabela 5.3. Neste programa, o valor do índice de refração (NU) é introduzido pelo operador. O valor utilizado foi $\text{NU}=1,611$ (valor encontrado na literatura para o complexo de $\text{Eu}(\text{btfa})_3\text{bipy}$ sob forma de pó). A espessura média resultante foi de 81,6 nm, com erro relativo em torno de 4%. Para a maior parte das medidas, porém, o erro relativo ainda foi menor que o encontrado para as medidas do mesmo filme na tabela 5.2 (realizadas pelo programa anterior).

TABELA 5.3- Resultados da elipsometria calculados por um segundo programa.

$\text{Eu}(\text{btfa})_3\text{phen}/\text{Tb}(\text{btfa})_3\text{bipy}$ 5:95 (80 nm)	
variáveis introduzidas	valores introduzidos
SPEC THK (Å)	800
NU	1.611
variáveis	valores resultantes
Δ (deg)	70,75; 70,62; 71,16
ψ (deg)	37,50; 37, 39; 37,62
P2 (deg)	99,58; 9962, 99,33
P4 (deg)	9,66; 9,75; 9,50
A2 (deg)	38,29; 32,20; 31,50
A4 (deg)	135,29; 137,41; 138,25
TU (Å) (ordem inicial)	3239; 3237; 3223
TU (Å) ciclo	2417,9; 2417,9; 2417,9
variável procurada	valores resultantes
TU (Å)	822; 820, 806

O erro relativo não ultrapassou 2 %, exceto para uma única medida, que chegou a cerca de 10% de desvio da espessura média do valor real. Este comportamento é esperado, pois neste caso o valor do índice de refração (NU) não é calculado pelo programa, e sim introduzido pelo operador. Como os valores encontrados estão muito próximos do valor medido durante o processo de termoevaporação, confirma-se mais uma vez a confiabilidade dos resultados obtidos pelo medidor de espessura da termoevaporadora, descrito no cap. 3.

Para análise da estabilidade dos filmes, após 11 meses foram refeitas medidas no filme $\text{Eu}(\text{btfa})_3\text{bipy}/\text{Tb}(\text{btfa})_3\text{phen}$ 5:95 (15 nm). Durante este período (11 meses) os filmes foram mantidos em dessecador sob vácuo. Os resultados obtidos são apresentados na tabela 5.4.

Em relação à média da espessura calculada anteriormente, de 17,8 nm, (tabela 5.2) a variação foi de cerca de 30 % (agora 12 nm). Aproximadamente 6 nm do complexo pode ter desagregado do filme nestes 11 meses, em que o filme, apesar de ter estado todo o tempo no dessecador, não estava protegido da luz fluorescente da sala.

Há também a possibilidade de um erro experimental maior na determinação dessa espessura. Para o programa utilizado, o erro relativo com respeito ao índice de refração foi em média de 13 % quando comparado ao valor da literatura (1,611), enquanto para o valores na tabela 5.1, este erro foi menor (6%). O índice de refração possivelmente mudou, contribuindo para as diferenças nas medidas de espessura (tabelas 5.2 e 5.4). Pelo segundo programa, o erro relativo na medida da espessura alcançou 40-55 %, como era de se esperar, provavelmente devido à introdução do índice de refração de 1,611. Analisando visualmente o filme, percebemos a presença de uma mancha, de causa desconhecida, no centro do substrato de Si, justificando tantas diferenças nos resultados. Esta mancha pode ter alterado o índice de refração do material e a sua superfície, tornando-o inomogêneo. Esta inomogeneidade resultou em medidas de espessuras bem divergentes, obtidas pelo segundo programa. É provável que os erros relativos calculados para as medidas de espessura não advenham exclusivamente da possível mudança do índice de refração e inomogeneidade.

Através desta técnica de elipsometria também foram realizadas diversas medidas de espessura em função do tempo de exposição à radiação UV “in situ”. Observa-se que, após a exposição dos filmes aos raios UV, o equipamento de elipsometria não foi capaz realizar medidas coerentes, e até mesmo de ser calibrado corretamente.

TABELA 5.4- Resultados da elipsometria medida 11 meses depois, para o filme
Eu(btfa)₃bipy/Tb(btfa)₃phen 5:95 (15 nm).

	1º programa	2º programa
variável introduzida	valor introduzido	valor introduzido
SPEC THK (Å)	150	1.61
NU	-	
variáveis	valores resultantes	valores resultantes
Δ (deg)	151.08	157,25; 151,66; 153,75; 158,45
ψ (deg)	11.41	11,41; 11,77; 11,37; 11,33; 11,75
P2 (deg)	59.5	59,16; 56,41; 59,04; 58,41; 55,87
P4 (deg)	149.41	149,58; 146, 33; 149,29; 147,83; 145,66
A2 (deg)	3,430	11,29; 11,54; 11,20; 11,12; 11,54
A4 (deg)	16,837	168,45; 168,00; 168,45; 168,04
TU (A) (ordem inicial)		
TU(A) ciclo	3,310	2417,9; 2417,9; 2417,9; 2417,9
variáveis procuradas	valores resultantes	valores resultantes
TU(A)	120; 117,3	91,4; 73,6; 89,9; 83,0; 69,5
NU	1,340; 1,465	-

5.7- Luminescência

5.7.1- Espectros de emissão

Inicialmente foram registrados os espectros de emissão dos nanofilmes com o objetivo de caracterizá-los espectroscopicamente, já que os espectros dos complexos na forma de pós policristalinos já haviam sido obtidos. Foram registrados inicialmente espectros de Tb(btfa)₃phen, Eu(btfa)₃bipy, bem como da mistura desses dois complexos.

Durante os procedimentos de alinhamento das amostras no espectrômetro, percebeu-se a dificuldade de se otimizar o sinal da luminescência quando se tratava dos nanofilmes, pois o sinal monitorado (transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ no caso do complexo de Eu³⁺) diminuía constantemente de intensidade, impedindo alinhamentos prolongados sob excitação UV. Percebeu-se então o comportamento ainda não relatado para esses complexos: os mesmos estavam sendo irreversivelmente afetados pela radiação UV. A partir desta constatação foram registradas várias medidas de intensidade de emissão em função do tempo de exposição à radiação UV, conforme mostrado posteriormente, já visando possíveis aplicações do efeito observado.

A-FILMES FINOS E PÓS POLICRISTALINOS

Os espectros de emissão foram obtidos à temperatura ambiente, sob excitação em 365 nm (UV-A), 315 nm (UV-B) e em alguns casos, 290 nm (UV-C). Foi utilizada uma lâmpada Xe/Hg ou Xe (150 W) caracterizada radiometricamente com uma esfera de integração. Utilizou-se um monocromador de excitação H-10 com fendas de 2 e 1 mm, além de um filtro Corning 7-54. Os espectros foram registrados com um espectrômetro Jobin Yvon Ramanor U-1000, conforme descrito anteriormente, com as 4 fendas de observação (monocromador duplo) variando entre 100 μ m e 2000 μ m, dependendo da intensidade de emissão de cada um dos compostos. Os espectros de emissão cobriram a região entre 4800 Å e 6200 Å para os complexos de Tb³⁺, e entre 4500 Å e 7200 Å para os complexos de Eu³⁺.

A figura 5.7 mostra o espectro de emissão de um filme fino de 50 nm de Tb(btfa)₃phen, o único complexo de Tb³⁺ que se obteve filmes termoevaporados de boa qualidade. O espectro, obtido sob excitação em 315 nm, apresenta as emissões esperadas, correspondentes às transições $f-f$ do íon Tb³⁺: $^5D_4 \rightarrow ^7F_{J=4,5 \text{ e } 6}$. As transições para J=4 e 6 são sensíveis ao ambiente químico em torno do íon central, já que ocorrem por mecanismo de dipolo elétrico, dependendo da simetria do meio. A transição para J=5, devido à sua alta intensidade relativa,

foi monitorada em função do tempo de exposição à radiação UV, e estes resultados serão apresentados em seguida. Os demais complexos com o mesmo íon, Tb(fpa)₃phen e Tb(btfa)₃bipy, se decompuseram durante o processo de termoevaporação, ou formaram filmes muito instáveis, como Tb(hfa)₃phen.

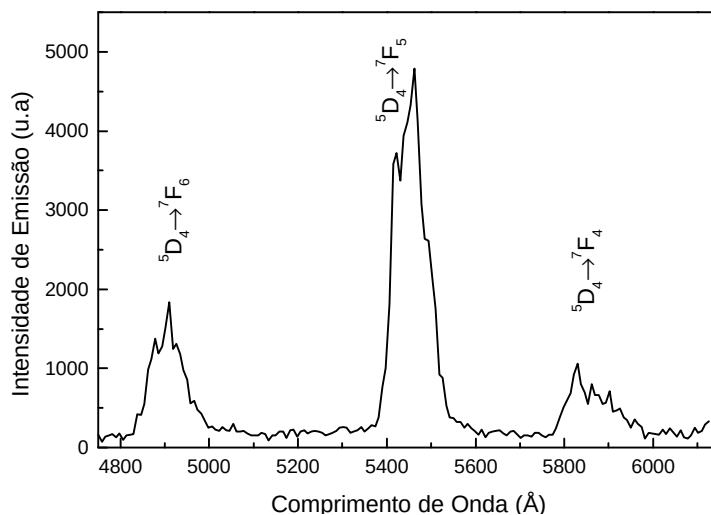


fig. 5.7- Espectro de emissão do filme de 50 nm de Tb(btfa)₃phen, excitado em 315 nm.

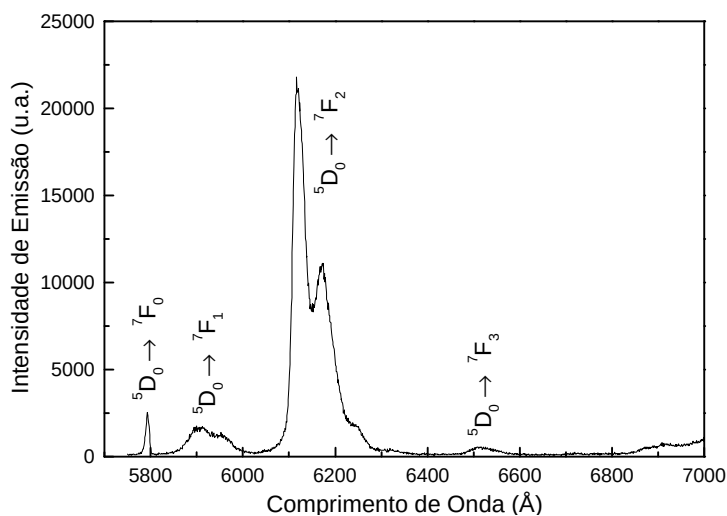


fig. 5.8- Espectro de emissão do filme Eu(btfa)₃bipy de 60 nm, excitado em 365 nm.

A figura 5.8 mostra o espectro de emissão de um filme de 60 nm de espessura do complexo Eu(btfa)₃bipy, excitado em 365 nm. As emissões associadas ao íon Eu³⁺ são atribuídas às transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_{J=0,1,2,3}$. Para J= 0, 2 e 3 ocorrem por mecanismo de dipolo elétrico, enquanto que para J=1 por dipolo magnético, sendo de intensidade relativamente fraca neste sistema. Constatou-se a contínua diminuição da intensidade de emissão da amostra em função do tempo de exposição à radiação ultravioleta durante o alinhamento do sistema,

comportamento não percebido nos espectros das amostras na forma de pó, provavelmente pela dinâmica mais lenta do fenômeno. Diante disto, a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ do Eu^{3+} foi monitorada em função do tempo de irradiação UV para alguns dos filmes, e os resultados serão apresentados posteriormente.

As figuras 5.9 e 5.10 apresentam os espectros de emissão do filme de 60 nm obtido a partir da mistura mecânica dos complexos $\text{Eu}(\text{btfa})_3\text{bipy}$ e $\text{Tb}(\text{btfa})_3\text{phen}$ na proporção de 5:95. A partir destas figuras pode-se observar as transições relacionadas aos dois íons presentes. Registra-se as transições $^5D_4 \rightarrow ^7F_{J=4,5,6}$ do Tb^{3+} e $^5D_0 \rightarrow ^7F_{J=0,1,2,3,4}$ do Eu^{3+} . Apesar de uma maior quantidade de Tb^{3+} , destaca-se uma maior emissão do Eu^{3+} , provavelmente devido à evaporação do complexo de Tb^{3+} não ter sido tão eficiente quanto para o complexo de Eu^{3+} , além do complexo deste íon apresentar uma eficiência quântica maior, e também existir a possibilidade de transferências de energia $\text{Tb}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$.

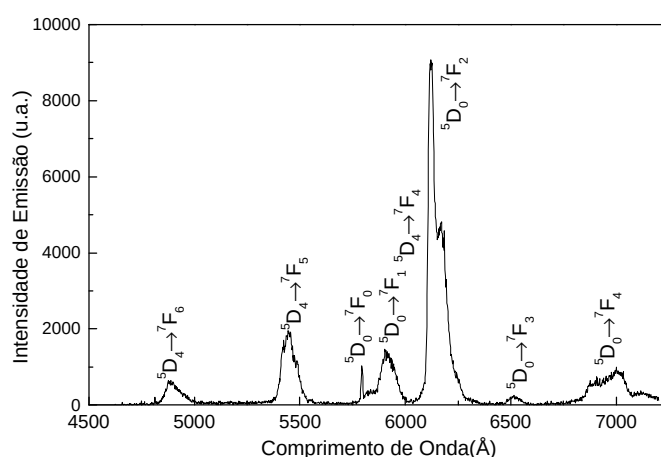


fig. 5.9- Espectro de emissão do filme misto $\text{Eu}(\text{btfa})_3\text{bipy}/\text{Tb}(\text{btfa})_3\text{phen}$ 5:95 de 60 nm, excitado em 315 nm.

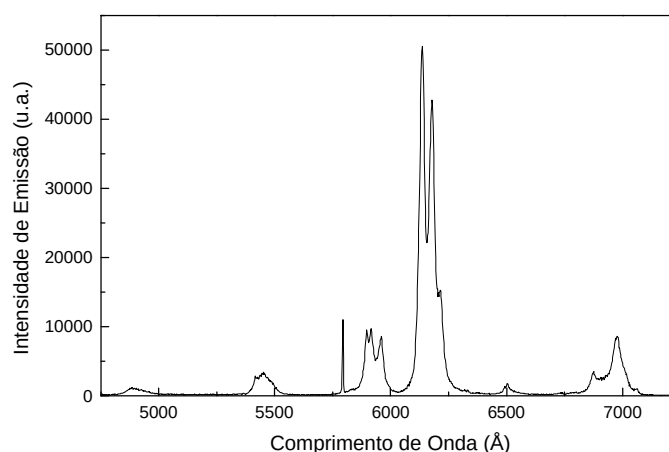


fig. 5.10- Espectro de emissão do mesmo filme, excitado em 365 nm.

Durante o alinhamento filme misto $\text{Eu}(\text{btfa})_3\text{bipy}/\text{Tb}(\text{btfa})_3\text{phen}$ observou-se um decréscimo irreversível da luminescência do Eu^{3+} em função do tempo de exposição à radiação UV, durante o alinhamento, como foi dito anteriormente. Apesar de tratar-se de compostos já conhecidos, este comportamento inédito ainda não tinha sido observado para os mesmos anteriormente, pois na forma de pó policristalino, como as medidas eram feitas, a taxa de supressão de luminescência é bem menor, conforme mostrado posteriormente. Passou-se, então, a monitorar em tempo real a emissão vermelha do Eu^{3+} ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$, 6150 Å) e verde do Tb^{3+} ($^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$, 5460 Å) nos casos dos filmes mistos. As primeiras análise deste tipo foram realizadas no nanofilme misto $\text{Eu}(\text{btfa})_3\text{bipy}/\text{Tb}(\text{btfa})_3\text{phen}$ 5:95 de 60 e 15 nm de espessura, sob exposição/excitação a UV-A (365 nm), UV-B (315 nm) e UV-C (290 nm) (fig. 5.11). Os espectros foram obtidos à temperatura ambiente utilizando-se fendas de excitação e emissão de 1 mm, e como fonte de excitação uma lâmpada Xe/Hg 150 W com um filtro 7-54 após monocromador holográfico. A excitação foi caracterizada por uma esfera de integração, conforme mostrado posteriormente.

Para excitação em UV-A e UV-B, o filme de 60 nm foi utilizado, entretanto, para excitação em 290 nm, este filme apresenta “fotodegradação” bastante lenta ($\tau=11$ h para diminuição da intensidade de luminescência de $1/e$) quando comparada às taxas de fotodegradação para excitações em 315 e 365 nm, para as intensidades de excitação disponíveis. Para se trabalhar em escala de mesma ordem, para excitação em 290 nm utilizou-se então o filme misto de $\text{Eu}(\text{btfa})_3\text{bipy}/\text{Tb}(\text{btfa})_3\text{phen}$ 5:95 com uma espessura menor (15 nm), já que constatou-se que o decréscimo exponencial da emissão do Eu^{3+} varia com a espessura do filme, como mostrado posteriormente.

Como mostra a fig.5.11, as constantes de tempo calculadas para fotodegradação por excitação em UV-A e B para o filme de 60 nm foram de $\tau=12$ min e $\tau=7$ min, respectivamente, e $\tau=1,5$ h para excitação em 290 nm, com filme de 15 nm. A “fotodegradação” para excitação em 290 nm foi muito mais lenta, mesmo utilizando-se um filme quatro vezes menos espesso. Apesar da intensidade da excitação em 290 nm ser menor, conforme mostrado no capítulo 5.8 (fig.5.47), não justificaria variações tão grandes das constantes de tempo (de 7 min a 11 h para filmes de mesma espessura). A taxa de supressão da luminescência é bem maior sob excitação de 315 nm do que sob excitação de 290 nm, mesmo que esta última esteja associado a uma energia maior. O processo de “fotodegradação” observado não é diretamente proporcional à energia dos fótons de excitação, mas parece apresentar seletividade para determinados

comprimentos de onda. Posteriormente foi constatado que a “fotodegradação” não ocorria na região dos raios-X, por exemplo.

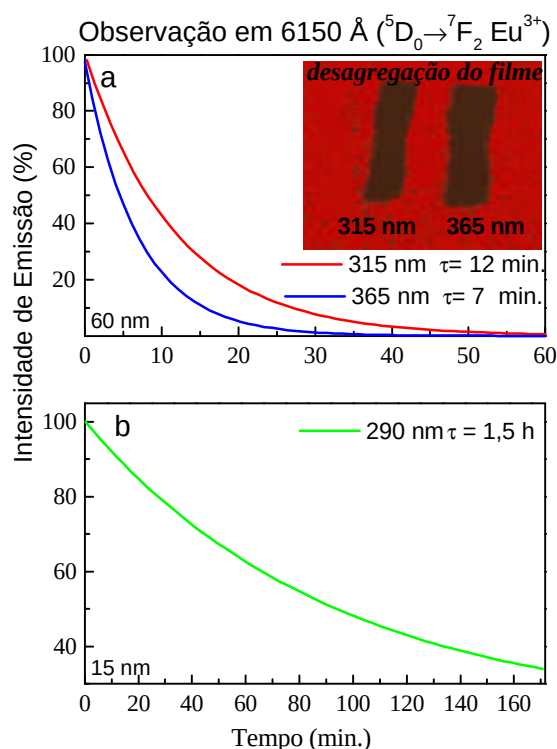


fig. 5.11- Variação da intensidade de emissão do Eu³⁺ ($^5D_0 \rightarrow ^7F_2$) em função do tempo de excitação/exposição em 315 nm e 365 nm e 290 nm (ajuste exponencial para cálculo de τ) para o nanofilme de Eu(btfa)₃bipy/Tb(btfa)₃phen 5:95 de 60 nm (a) e 15 nm (b). A fotografia inserida mostra a inatividade ótica da região irradiada para um filme de complexo de Eu³⁺.

Durante o processo de medida, foi observado que a intensidade da emissão do Eu³⁺ no complexo misto sob forma de nanofilme decresce com o tempo de exposição UV num regime exponencial, conforme fig. 5.11, passando a ser desprezível em torno de um hora, para um filme de 60 nm excitado por UV-A ou B. A partir deste momento, a luminescência amarelo-laranja do filme misto, resultante da síntese aditiva da emissão do verde e vermelho, torna-se visivelmente verde, isto é, não há mais contribuição do complexo de Eu³⁺.

Interrompendo-se a exposição de UV sobre a amostra por um longo período, não há evidências de que a emissão do Eu³⁺ evolua ao voltar a ser excitado, mostrando desta forma que o complexo de Eu³⁺ é afetado irreversivelmente, sugerindo um efeito memória do processo de “fotodegradação”. As marcas das fendas utilizadas para cada análise de exposição UV evidencia o decréscimo na região irradiada, da luminescência vermelha intensa do Eu³⁺ (fotografia na fig. 5.11, para o complexo de Eu³⁺ puro).

A emissão verde do Tb^{3+} ($^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$, 5460 Å) também foi monitorada em função do tempo de exposição à radiação UV-B (315 nm) (fig.5.12). Neste caso, um comportamento oposto é observado nos primeiros 9 minutos de exposição - sua emissão aumenta sensivelmente em até 60 %. O aumento na intensidade de emissão do Tb^{3+} pode estar em parte relacionada com uma possível diminuição de transferência de energia $\text{Tb}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ ao mesmo tempo em que o complexo de Eu^{3+} “fotodegrada”. Sob as mesmas condições, foram realizadas medidas para o filme de $\text{Tb}(\text{btfa})_3\text{phen}$ de 50 nm (fig. 5.12, linha verde), a fim de se descartar a influência da presença do Eu^{3+} no processo do leve aumento inicial na luminescência do Tb^{3+} . A intensidade de emissão do Tb^{3+} em função do tempo de exposição UV para este filme também apresentou um aumento, porém desta vez nos primeiros 15 min de exposição, com uma forma de ascensão diferente da anterior (fig. 5.12). Esta diferença no comportamento da emissão do Tb^{3+} no filme misto e simples pode ser em parte relacionada à presença do Eu^{3+} , como descrito acima, já que a pequena diferença de espessura entre os filmes (50-60 nm) não justificaria a mudança na forma de ascensão da curva. O relevante, porém, é o fato dos íons Eu^{3+} e Tb^{3+} se comportarem de maneira tão distinta em relação à exposição à radiação UV.

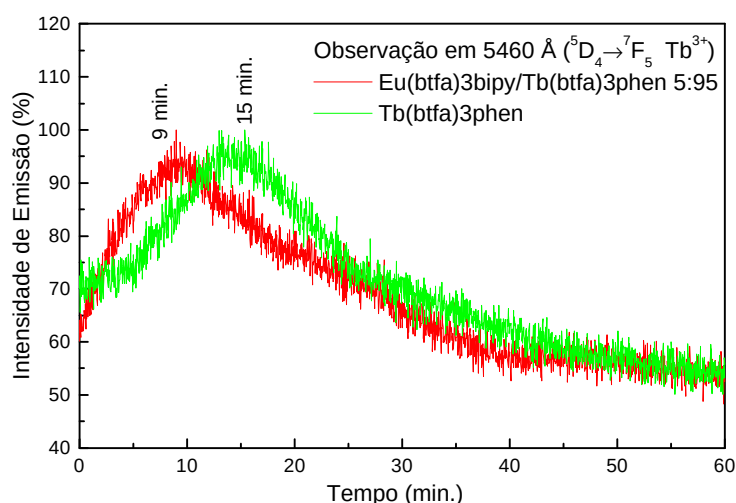


fig. 5.12- Intensidade da emissão verde do Tb^{3+} em função do tempo excitação/exposição em 315 nm para os filmes $\text{Tb}(\text{btfa})_3\text{phen}$ de 50 nm e $\text{Eu}(\text{btfa})_3\text{bipy}/\text{Tb}(\text{btfa})_3\text{phen}$ 5:95 de 60 nm.

Como mostra a figura 5.12, decorridos os intervalos de tempo entre 9 e 15 minutos de exposição UV para os filmes simples e mistos respectivamente, a emissão verde do Tb^{3+} parece diminuir de forma similar a do Eu^{3+} , entretanto de maneira mais suave. Além disso, a emissão

do Tb^{3+} não cessa completamente após um período longo de exposição, como acontece com o Eu^{3+} no filme de misto, apenas converge a uma intensidade de emissão próxima à inicial.

O mesmo experimento foi realizado para excitação em UV-A (365 nm) (fig. 5.13), a fim de se analisar a influência do comprimento de onda de excitação neste comportamento. O aumento da luminescência é novamente observado, neste caso, por 7 e 15 min para os filmes $\text{Tb}(\text{btfa})_3\text{phen}$ (50 nm) e misto $\text{Eu}(\text{btfa})_3\text{bipy}/\text{Tb}(\text{btfa})_3\text{phen}$ 5:95 (60 nm), respectivamente. Após este tempo, a emissão verde do Tb^{3+} novamente retorna ao valor inicial. Este comportamento tem o aspecto semelhante ao que ocorre para excitação em UV-B, como foi mostrado anteriormente (fig.5.12). Nota-se, porém, que para excitação em UV-A, o aumento da emissão verde do Tb^{3+} é mais lento para o filme $\text{Tb}(\text{btfa})_3\text{phen}$ (50 nm) e mais rápido para o filme $\text{Eu}(\text{btfa})_3\text{bipy}/\text{Tb}(\text{btfa})_3\text{phen}$ 5:95 (60 nm), quando comparado à excitação em UV-B (fig.5.12). Estes resultados demonstram, para o filme $\text{Eu}(\text{btfa})_3\text{bipy}/\text{Tb}(\text{btfa})_3\text{phen}$ (60 nm), que este comportamento pode estar relacionado com transferências $\text{Tb}^{3+} \leftrightarrow \text{Eu}^{3+}$.

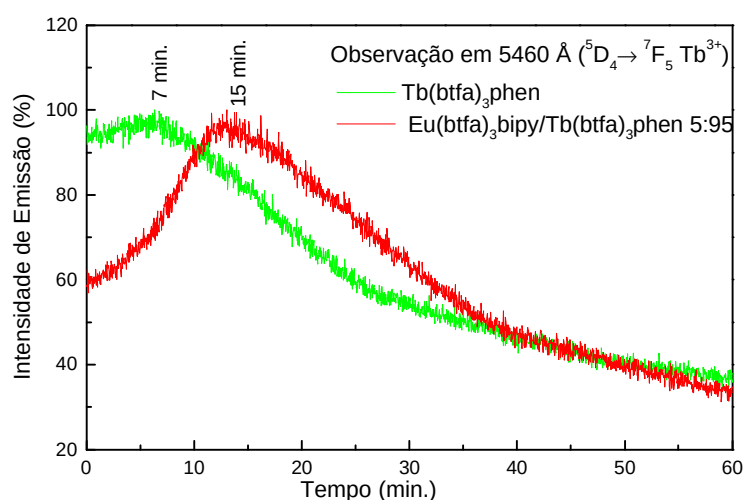


fig. 5.13- Intensidade da emissão verde do Tb^{3+} em função do tempo excitação/exposição em 365 nm para filmes de $\text{Tb}(\text{btfa})_3\text{phen}$ de 50 nm e $\text{Eu}(\text{btfa})_3\text{bipy}/\text{Tb}(\text{btfa})_3\text{phen}$ 5:95 de 60 nm.

Através da fig.5.14 comparou-se as curvas de intensidade de emissão em função do tempo de exposição à radiação UV-B, para a transição $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ (5460 Å) do Tb^{3+} e $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ (6150 Å) do Eu^{3+} para os filmes $\text{Tb}(\text{btfa})_3\text{phen}$ de 50 nm e $\text{Eu}(\text{btfa})_3\text{bipy}/\text{Tb}(\text{btfa})_3\text{phen}$ 5:95 de 60 nm. Percebe-se que mesmo nas proporções utilizadas (5:95- Eu/Tb) a intensidade da emissão do Eu^{3+} é bem maior que a do Tb^{3+} . A emissão vermelha do Eu^{3+} apresenta uma variação considerável de intensidade no período de 1 hora de exposição UV-B, enquanto que a emissão verde do Tb^{3+} parece constante quando comparada na mesma escala (fig. 5.14). Por

este motivo, a maior parte deste trabalho foi dedicado análise de complexos de Eu^{3+} , onde esta variação na luminescência é mais acentuada, como será conferido a seguir, deixando a possibilidade do uso de filmes mistos com a luminescência do Tb^{3+} servindo de referência.

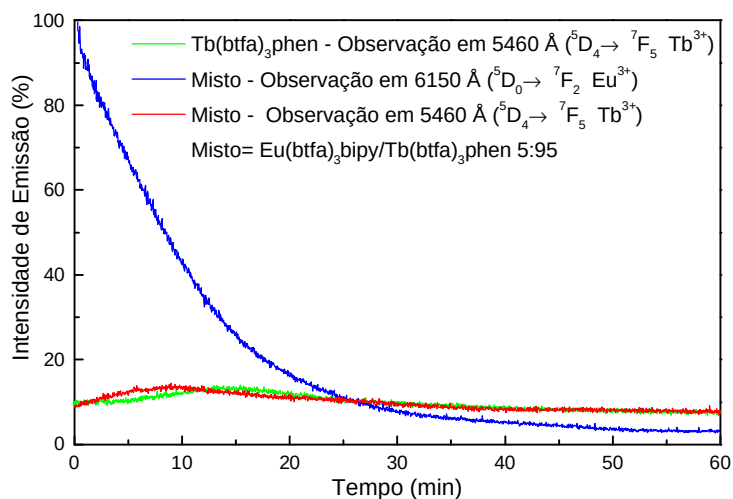


fig. 5.14- Comparação da intensidade de emissão vermelha do Eu^{3+} e verde do Tb^{3+} em função do tempo de excitação/exposição em 315 nm para os filmes Tb(btfa)₃phen de 50 nm e Eu(btfa)₃bipy/Tb(btfa)₃phen 5:95 de 60 nm.

Para elucidar os fenômenos observados anteriormente, monitorou-se, da mesma maneira, a emissão do Eu^{3+} para o complexo de Eu(btfa)₃bipy, sob forma de pó policristalino. Estas medidas foram feitas sob excitação/exposição em 365 nm (lâmpada Xe/Hg 150 W) por cerca de 2,5 h (fig. 5.15).

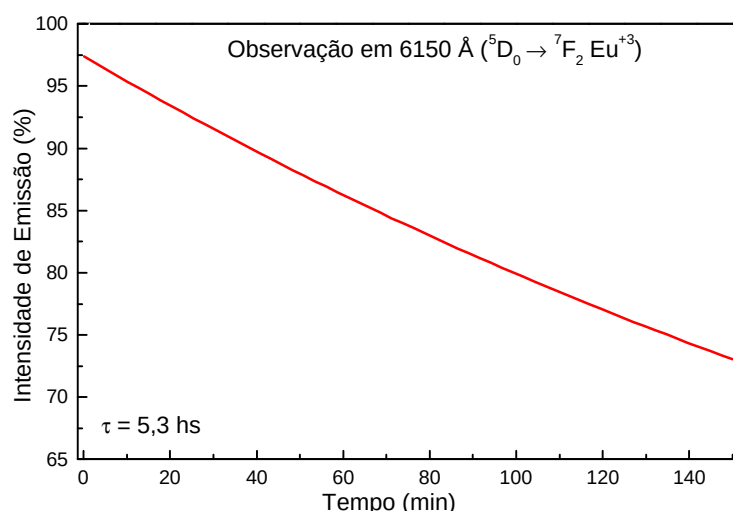


fig. 5.15 - Variação da intensidade de emissão do Eu^{3+} em função do tempo de excitação/exposição em 365 nm para o complexo Eu(btfa)₃bipy em forma de pó policristalino.

A diminuição exponencial da emissão do Eu^{3+} é novamente observada, entretanto muito mais lenta, com uma constante de tempo $\tau=5,3$ h, que é muito superior à calculada para este mesmo complexo na forma de filme fino (fig.5.11). Após as 2,5 h de exposição à radiação UV, a luminescência é reduzida em apenas 30% para o complexo em forma de pó policristalino de algumas dezenas de microns (fig.5.15), enquanto que para o filme de 60 nm (fig.5.11), em cerca de 10 minutos esta diminuição já chegou a 50%. Com isso, mostramos os dois extremos: o nanofilme e o pó, possibilitando o controle da sensibilidade deste processo através deste parâmetro.

Em busca de uma explicação para a "fotodegradação" observada, foram sintetizados os complexos com os ligantes heterobiaril alternados, ou seja, com a substituição do ligante phen no complexo de $\text{Tb}(\text{btfa})_3\text{phen}$ pelo bipy, e no $\text{Eu}(\text{btfa})_3\text{bipy}$, o ligante bipy foi substituído pelo phen. O objetivo seria investigar a influência destes ligantes no processo de "fotodegradação" dos complexos. Foram fabricados filmes a partir do complexo de $\text{Eu}(\text{btfa})_3\text{phen}$, porém não foi possível preparar filmes com o complexo de $\text{Tb}(\text{btfa})_3\text{bipy}$, pois o mesmo se decompõe durante o processo de termoevaporção. Por este motivo, para fins de comparação, foi monitorada a emissão vermelha do íon Eu^{3+} no complexo $\text{Eu}(\text{btfa})_3\text{phen}$ (fig.5.16) e verde do Tb^{3+} no $\text{Tb}(\text{btfa})_3\text{bipy}$ (fig.5.17), ambos em forma de pó policristalino. A excitação/exposição foi realizada em 365 nm com lâmpada de Xe/Hg 150 W.

A fig. 5.16 apresenta a curva de "fotodegradação" com a constante de tempo $\tau=1$ h para o complexo de $\text{Eu}(\text{btfa})_3\text{phen}$ sob forma de pó. Neste caso, a constante de tempo é cerca de cinco vezes menor quando comparada ao complexo de $\text{Eu}(\text{btfa})_3\text{bipy}$ (fig. 5.15), confirmando a influência dos ligantes heterobiaril no comportamento destes complexos mediante irradiação UV. Para o complexo de $\text{Tb}(\text{btfa})_3\text{bipy}$, verifica-se novamente um aumento na luminescência como já observado (figs. 5.12 e 5.13). Neste caso, este acréscimo leva cerca de 40 minutos, e em seguida, a sua luminescência decresce retornando ao valor inicial, após 1 h de medida. Prolongando a exposição UV por mais 1 h, uma diminuição de apenas 10 % da luminescência em relação ao valor de partida é registrada. De forma geral, a "fotodegradação" é considerada desprezível quando comparada a que ocorre com os complexos com Eu^{3+} , justificando mais uma vez um maior interesse pelos complexos deste íon, para aplicações em dispositivos de dosimetria.

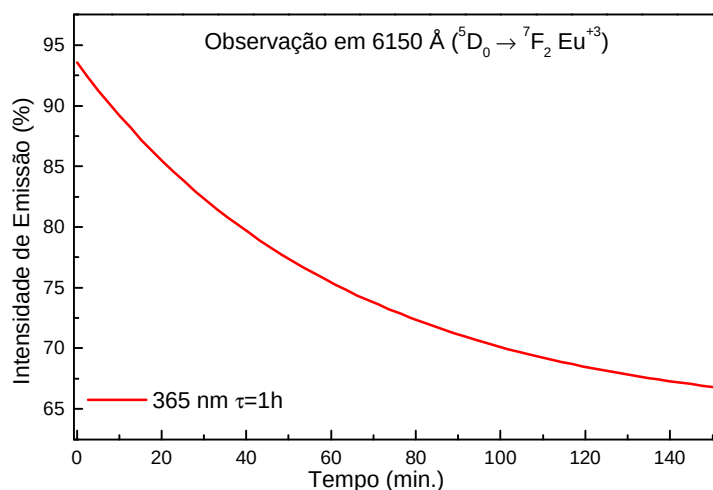


fig. 5.16- Variação da intensidade de emissão do Eu^{3+} em função do tempo de excitação/exposição em 365 nm para o complexo de $\text{Eu}(\text{btfa})_3\text{phen}$ em forma de pó policristalino.

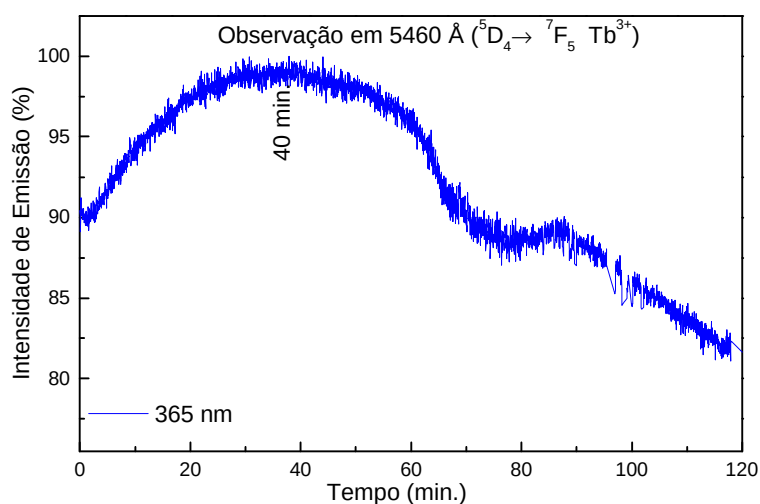


fig. 5.17 - Variação da intensidade de emissão do Tb^{3+} em função do tempo de excitação/exposição em 365 nm para o complexo de $\text{Tb}(\text{btfa})_3\text{bipy}$ em forma de pó policristalino.

Continuando os estudos a seguir com complexos puros de Eu^{3+} , a emissão do Eu^{3+} no filme $\text{Eu}(\text{btfa})_3\text{bipy}$ de 60 nm foi monitorada como função de excitação/exposição à radiação UV (290, 315 e 365 nm), neste caso com uma lâmpada de Xe 450 W (fig. 5.18). Para este filme as constantes de tempo calculadas foram $\tau=11$ h, 2,5 e 4 h para 290, 315 e 365 nm, respectivamente. As constantes resultantes são bem mais lentas do que para o caso do complexo misto, principalmente para excitação em 365 nm (fig. 5.11). Neste caso, como já foi dito, a lâmpada utilizada foi Xe 150 W, enquanto que para o filme misto (fig. 5.11), utilizou-se lâmpada de Xe/Hg, com forte emissão em 365 nm (linha do Hg).

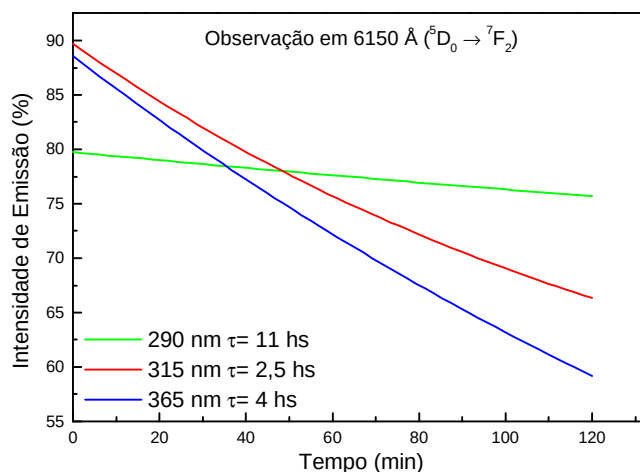


fig. 5.18 - Variação da intensidade de emissão do Eu^{3+} em função do tempo de excitação/exposição em 290, 315 e 365 nm para o nanofilme $\text{Eu}(\text{btfa})_3\text{bipy}$ de 60 nm (ajuste exponencial para cálculo de τ).

Visando investigar as características do decaimento da luminescência do Eu^{3+} , a fim de se identificar as possíveis causas do processo de "degradação", partiu-se para o estudo das propriedades luminescentes de diversos tipos de complexos de Eu^{3+} sob forma de filme fino.

Inicialmente trabalhamos com os complexos $\text{Eu}(\text{tta})_3\text{bipy}$ e $\text{Eu}(\text{tta})_3\text{phen}$, devido a suas altas eficiências quânticas (cerca de 60 %) e a semelhança de suas estruturas conformacionais com os complexos $\text{Eu}(\text{btfa})_3\text{bipy}$ e $\text{Eu}(\text{btfa})_3\text{phen}$, respectivamente, diferindo apenas o fenil no btfa, do tienil no tta. Estas características nos levaram a crer que complexos com estes ligantes seriam interessantes para fabricação de filmes finos. Os filmes obtidos com tta são bastante luminescentes e estáveis, assim como os de btfa.

Os espectros de emissão destes filmes são mostrados nas figuras 5.19 e 5.20, respectivamente para os filmes $\text{Eu}(\text{tta})_3\text{bipy}$ e $\text{Eu}(\text{tta})_3\text{phen}$, ambos de 60 nm. Todas as transições associadas ao Eu^{3+} ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_{J=0,1,2,3}$) podem ser identificadas da mesma forma que no pó policristalino, confirmando a integridade dos complexos nos filmes obtidos. Os espectros foram obtidos à temperatura ambiente utilizando-se como fonte de excitação uma lâmpada Xe/Hg de 150 W com monocromador holográfico (fendas de excitação de 1 mm) e filtro 7-54, e monocromador (duplo) de observação com fendas de 0.1 mm a 1 mm. Todas as medidas foram feitas por varredura, com fotomultiplicadora RCA C31034 refrigerada com Peltier, pois detector de barra de diodos, mais indicado nos casos de fotodegradação, apresentava problemas técnicos. Assim, optou-se por não utilizar fendas muito estreitas, em detrimento da resolução, para evitar tempos de integração por ponto muito longos, já que foi comprovada a fotodegradação dos complexos durante o registro dos espectros.

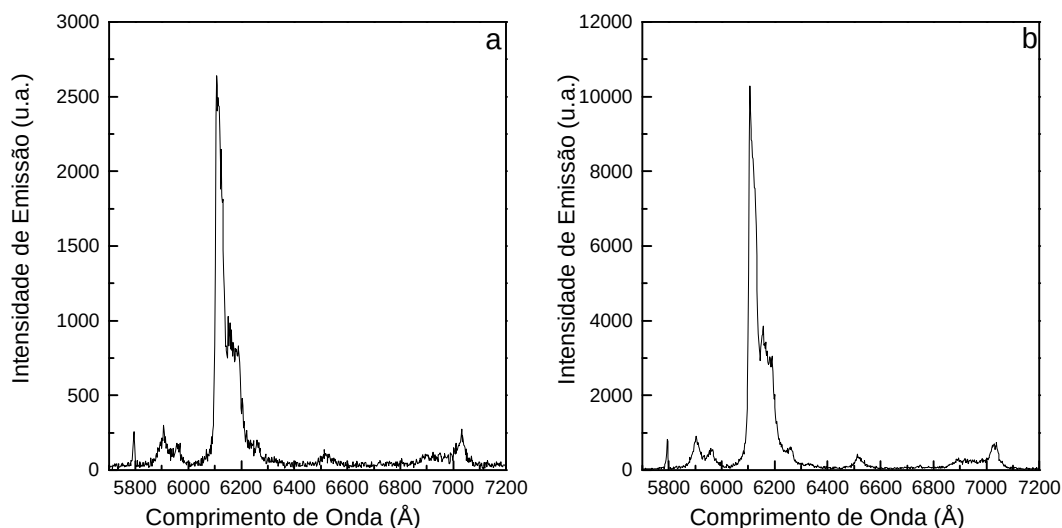


fig. 5.19- Espectro de emissão para o filme Eu(tta)₃bipy de 60 nm, excitado em 315 nm (a) e 365 nm (b).

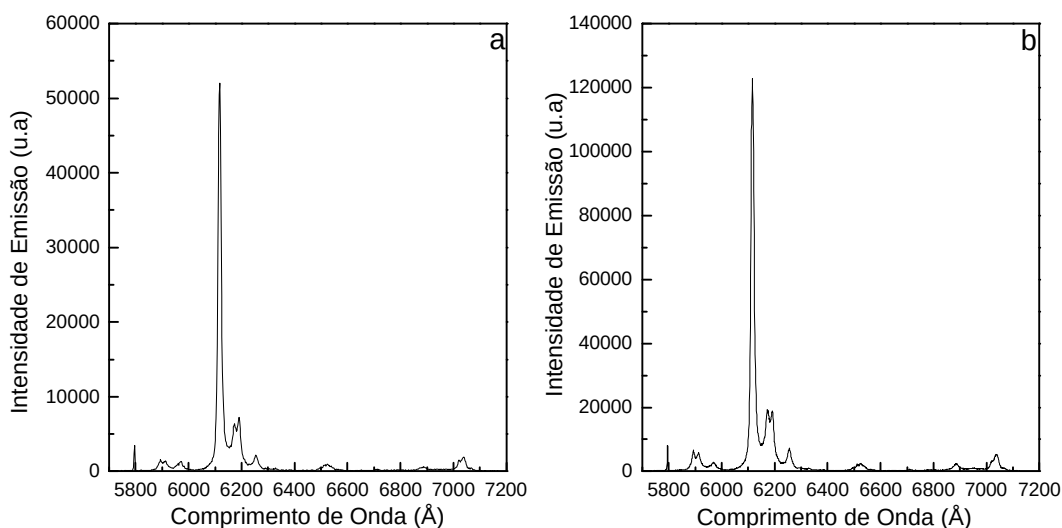


fig. 5.20- Espectro de emissão para o filme Eu(tta)₃phen de 60 nm, excitado em 315 nm (a) e 365 nm (b).

Estes filmes também tiveram a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ monitorada em função do tempo exposição para as regiões 290, 315 e 365 nm, conforme mostram as figs. 5.21 e 5.22. Observando-se essas figuras, pode-se verificar que a emissão vermelha do Eu³⁺ nos filmes de Eu(tta)₃bipy (60 nm) (fig. 5.21) e no filme Eu(tta)₃phen (60 nm) (fig. 5.22) tem um comportamento semelhante ao Eu(btfa)₃bipy no filme misto Eu(btfa)₃bipy/Tb(btfa)₃bipy (60 nm): a "fotodegradação", ou seja, o decréscimo da luminescência vermelha do Eu³⁺, é mais rápida para exposição na região UV-A, seguidas da região UV-B e UV-C. A "fotodegradação" para excitação em 290 nm é bastante lenta no filme misto (60 nm) (fig. 5.11, $\tau = 11$ h), enquanto que para o complexo de Eu(tta)₃bipy, é da ordem de minutos. Observa-se que as

constantes de tempo de supressão de luminescência para os filmes $\text{Eu}(\text{tta})_3\text{bipy}$ e $\text{Eu}(\text{tta})_3\text{phen}$ são de magnitudes diferentes. Para o filme com bipy, a "degradação", é mais rápida, com as constantes da ordem de minutos ($\tau = 1,1$ h; 16 min e 10 min, respectivamente para 290, 315 e 365 nm) (fig.5.21), diferente do que ocorre para o filme equivalente com o heterobiaril phen ($\text{Eu}(\text{btfa})_3\text{phen}$) (fig. 5.22), que tem as constantes de tempo da ordem de horas ($\tau = 9,5$ h; 1,7 h e 0,85 h, respectivamente para 290, 315 e 365 nm). Baseando-se nestes resultados, pode-se dizer que o filme $\text{Eu}(\text{tta})_3\text{phen}$ (60 nm) é mais inerte à radiação UV do que o equivalente com bipy, ou seja, os filmes $\text{Eu}(\text{tta})_3\text{bipy}$ são mais susceptíveis à “degradação UV”, conforme comunicação privada com o prof. Larry C. Thompson da Universidade Duluth, Minnesota, EUA, mostrando o papel ativo do ligante heterobiaril, inicialmente colocado sem fins fotônicos, mas apenas para completar a primeira esfera de coordenação do complexo.

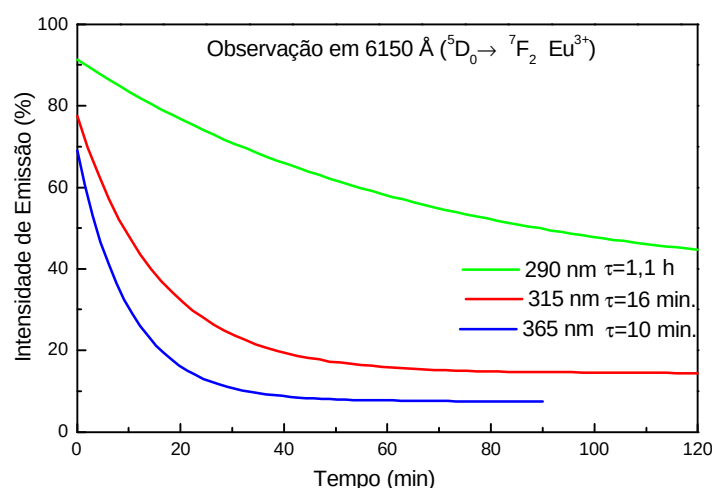


fig. 5.21- Variação da intensidade de emissão do Eu^{3+} (${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$) em função do tempo de exposição em 290, 315, 365 nm para filme de $\text{Eu}(\text{tta})_3\text{bipy}$, 60 nm (ajuste exponencial p/ cálculo de τ).

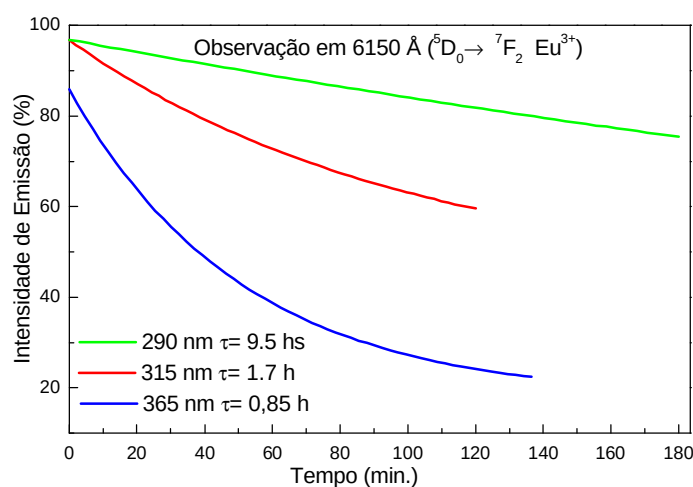


fig. 5.22- Variação da intensidade de emissão do Eu^{3+} como função do tempo de excitação/exposição em 290, 315, 365 nm para o filme de $\text{Eu}(\text{tta})_3\text{phen}$ de 60 nm.

Através das medidas de TGA apresentadas pelas figuras 5.4-5.6, pode-se dizer que até esta etapa todos os complexos estudados pertencem ao grupo de complexos que sofrem leve decomposição. A fim de descartar-se a possibilidade da leve decomposição estar influenciando nas propriedades luminescentes dos filmes obtidos anteriormente, passou-se a estudar os complexos mais voláteis (fig. 5.4), tais como: $\text{Eu(hfc)}_3\text{phen}$, $\text{Eu(fod)}_3\text{phen}$, $\text{Eu(fod)}_3\text{bipy}$, e $\text{Eu(fod)}_3\text{phen-NO}$. Entretanto, constatou-se que a eficiência quântica dos filmes destes complexos é bem inferior (cerca de 35-40 %) se comparada com a dos complexos já estudados anteriormente (em torno de 60 %). Diante disto, os novos filmes foram produzidos com espessuras maiores. A partir destes compostos foram termoevaporados os filmes de $\text{Eu(hfc)}_3\text{phen}$ de 60 nm, $\text{Eu(fod)}_3\text{phen}$ de 90 nm, $\text{Eu(fod)}_3\text{bipy}$ de 120 nm e $\text{Eu(fod)}_3\text{phen-NO}$, de 110 nm, os quais tiveram seus espectros de emissão registrados conforme mostra figs. 5.23 a 5.26). Os espectros foram obtidos nas mesmas condições que os anteriores, mas com fendas de observação um pouco maiores, variando entre 1 e 2 mm. As transições associadas ao Eu^{3+} ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_{J=0,1,2,3}$) podem ser identificadas como no pó policristalino, confirmando a integridade dos complexos nos filmes obtidos. É importante salientar que os filmes $\text{Eu(fod)}_3\text{phen}$ de 90 nm, $\text{Eu(fod)}_3\text{bipy}$, de 120 nm, apresentaram manchas e aparente “cristalização” nas suas superfícies, respectivamente. O filme $\text{Eu(fod)}_3\text{phen-NO}$ de 110 nm apresentou-se instável, pois algumas manchas surgiram após cerca de 15 dias. Estes filmes serão, em conjunto com o demais, analisados por AFM, posteriormente. Todos os espectros de emissão apresentados assemelham-se aos espectros para os complexos em forma de pó, inclusive para os filmes de $\text{Eu(fod)}_3\text{phen}$ e $\text{Eu(fod)}_3\text{bipy}$, que apresentaram os problemas citados.

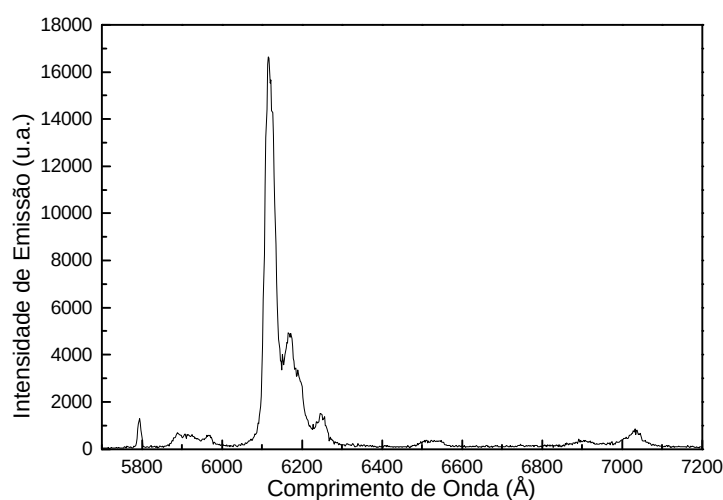


fig. 5.23- Espectro de emissão para o filme $\text{Eu(hfc)}_3\text{phen}$ de 60 nm, excitado em 315 nm.

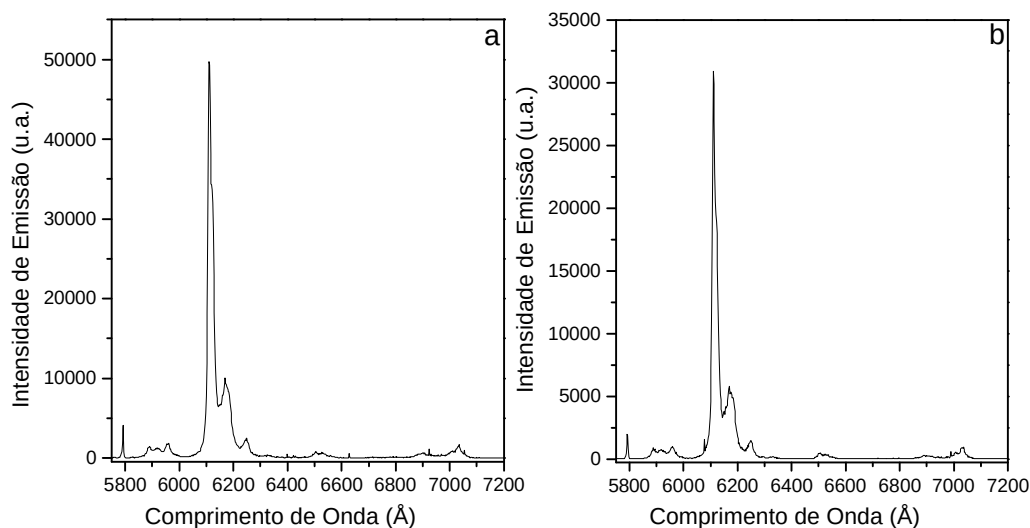


fig. 5.24- Espectro de emissão para o filme Eu(fod)₃phen de 90 nm, excitado em 315 nm (a) e 365 nm (b).

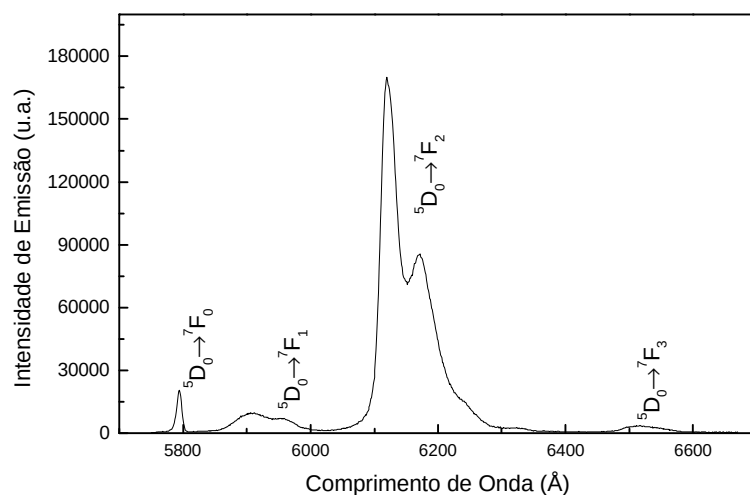


fig. 5.25- Espectro de emissão para o filme Eu(fod)₃bipy de 120 nm, excitado em 365 nm.

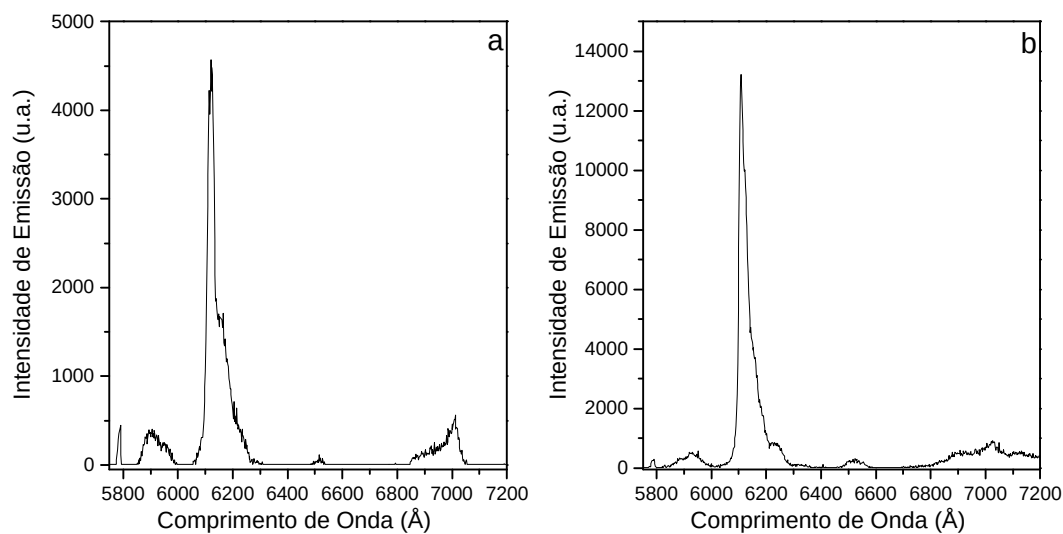


fig. 5.26- Espectro de emissão para o filme Eu(fod)₃phen-NO de 110 nm, excitado em 315 nm (a) e 365 nm (b).

Estes filmes ($\text{Eu}(\text{hfc})_3\text{phen}$ de 60 nm, $\text{Eu}(\text{fod})_3\text{phen}$ de 90 nm, $\text{Eu}(\text{fod})_3\text{bipy}$ de 120 nm e $\text{Eu}(\text{fod})_3\text{phen-NO}$ de 110 nm também tiveram a transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ do Eu^{3+} monitorada como função do tempo de excitação/exposição, para UV-B (315 nm) e/ou UV-A (365 nm). A emissão do Eu^{3+} nestes complexos é muito baixa, especialmente para UV-C (290 nm), e por este motivo alguns filmes só foram analisados para UV-A e/ou B. Estas curvas são apresentadas nas figuras 5.27a 5.30.

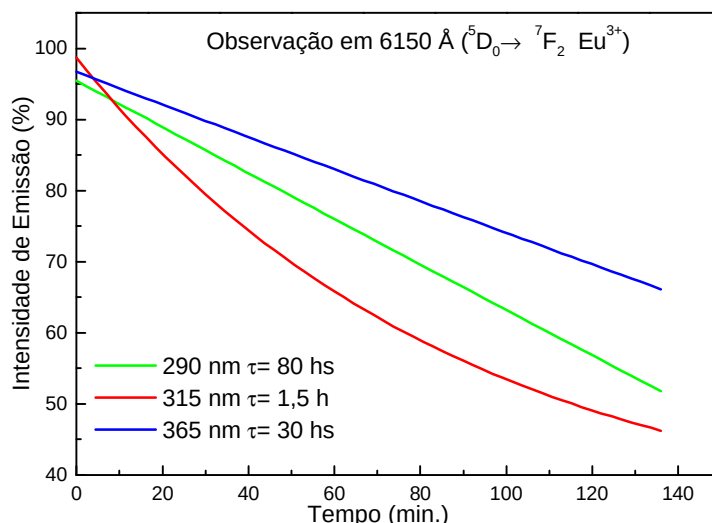


fig. 5.27- Variação da intensidade de emissão do Eu^{3+} (ajuste exponencial para cálculo de τ) como função do tempo de excitação/exposição em 290, 315, 365 nm para o filme $\text{Eu}(\text{hfc})_3\text{phen}$ de 60 nm.

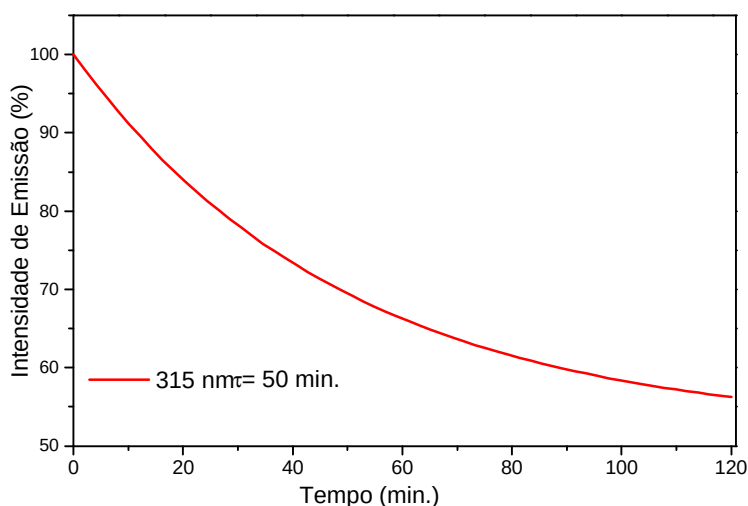


fig. 5.28- Variação da intensidade do Eu^{3+} como função da excitação/exposição em 315 nm para o filme $\text{Eu}(\text{fod})_3\text{phen}$ de 90 nm.

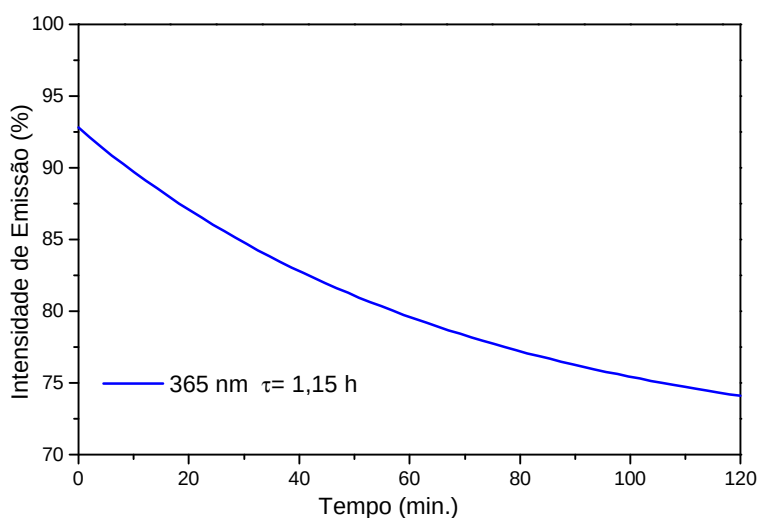


fig. 5.29- Variação da intensidade de emissão do Eu^{3+} (${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$) em função da exposição a 365 nm para o filme $\text{Eu}(\text{fod})_3\text{bipy}$ de 120 nm (ajuste exponencial para cálculo de τ).

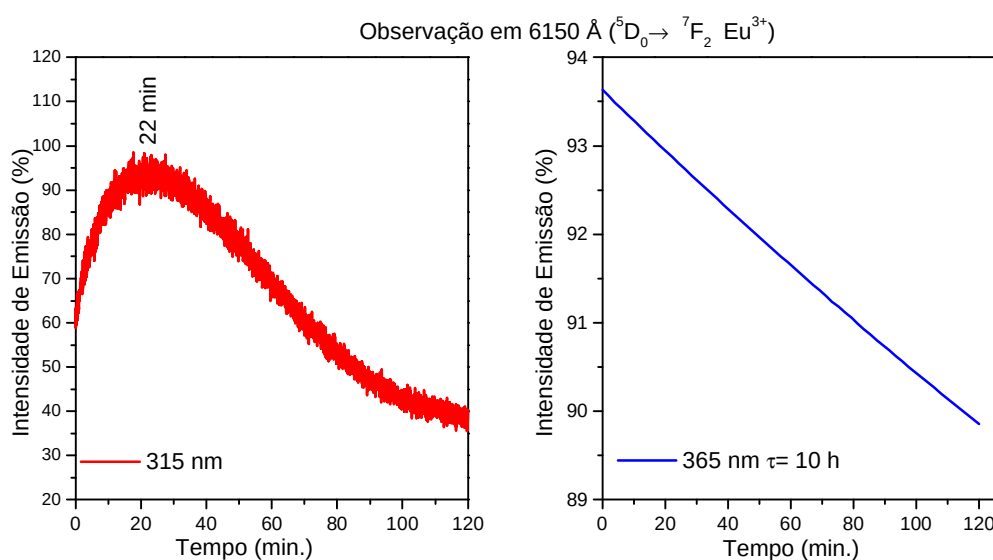


fig. 5.30- Variação da intensidade da emissão do Eu^{3+} (${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$) como função da exposição em a) 315 nm e b) 365 nm para o filme $\text{Eu}(\text{fod})_3\text{phen-NO}$ de 110 nm.

Na figura 5.27, tem-se as curvas de “fotodegradação” para a irradiação em 290, 315 e 365 nm para o filme $\text{Eu}(\text{hfc})_3\text{phen}$ de 60 nm. As constantes de tempo para supressão da luminescência desse filme é da ordem de várias horas, ou seja, bem maiores que as constantes calculadas para os demais filmes de mesma espessura (60 nm). Pode-se afirmar então, que o filme deste complexo é mais inerte à “fotodegradação” UV que os primeiros.

Para os filmes de complexos $\text{Eu}(\text{fod})_3\text{bipy}$, observa-se pelas figuras 5.28-5.30 que estes novos filmes finos têm também sua luminescência diminuída como função da exposição à

radiação UV. As constantes de tempo estão em torno de 1 h, ou seja, menor do que para o filme $\text{Eu}(\text{hfc})_3\text{phen}$ de 60 nm (fig. 5.27), apesar deste ter uma espessura menor. As constantes também são maiores que as calculadas anteriormente (figs. 5.11 e 5.17), porém, neste caso, estes filmes fabricados são mais espessos, também contribuindo para a diferença. Deve-se ressaltar que os filmes $\text{Eu}(\text{fod})_3\text{phen}$ (90 nm) e $\text{Eu}(\text{fod})_3\text{bipy}$ (120 nm) apresentaram irregularidades em sua superfície. Uma certa instabilidade foi observada para o filme $\text{Eu}(\text{fod})_3\text{phen-NO}$, 110 nm, (figs. 5.30 a e b).

Voltando aos objetivos desta etapa de análises, de observar o comportamento de filmes de complexos mais voláteis, a fim de descartar-se a possibilidade do processo de termoevaporação influenciar nas propriedades dos filmes de primeiro grupo. Pelos resultados obtidos do TGA, estes complexos não apresentam decomposição durante sua termoevaporação, pois, são compostos que sublimam quando aquecidos (a termoevaporação é feita sob vácuo 10^{-6} torr). Era de se esperar filmes de alta qualidade, contudo os resultados apresentados não condizem com esta afirmação. Conclui-se que a sublimação dos complexos não contribui na fabricação de filmes de alta qualidade, devendo-se levar em consideração fatores como a estrutura dos compostos e aderência ao substrato vítreo, por exemplo. Com isso, pode-se afirmar que os demais compostos (figs. 5.5 e 5.6), apesar de não se comportarem durante a termoevaporação tão bem como estes, se depositam sobre substrato vítreo sem decomposição significativa, garantindo a qualidade e as propriedades de luminescência dos filmes obtidos.

As medidas apresentadas até esta etapa foram realizadas apenas com fontes artificiais de radiação UV, entretanto, alguns testes foram realizados com o Sol, fonte natural da radiação UV-A, B e C (esta última bastante absorvida pela atmosfera). Inicialmente, utilizou-se um filme de $\text{Eu}(\text{btfa})_3\text{bipy}$ de 10 nm, protegido por filme plástico (transparente acima de 280 nm) para proteção. Este filme foi exposto aos raios UV das 13 h até às 18 h (maior parte de radiação UV-B), e sua luminescência foi completamente suprimida após este período, e de forma irreversível. Um acompanhamento mais lento da degradação solar com a esfera de integração foi realizado para o filme de $\text{Eu}(\text{btfa})_3\text{bipy}$ de 60 nm. Este filme foi dividido em várias partes, protegido da mesma forma, e diversas medidas foram realizadas. Após 30 min de exposição ao sol do período de 13 h às 13:30 h (rico em raios UV-B), foi possível observar um decréscimo considerável da luminescência do íon Eu^{3+} . Estas medidas foram várias vezes repetidas para este filme, e observamos que em menos de 15 min de exposição solar neste

período, rico em raios UV-B, uma variação na luminescência já é detectada. Através de radiômetro constatou-se que esta dose era inferior a 1 MED.

Para este mesmo filme, medimos com auxílio da esfera de integração a influência da umidade ambiente na luminescência do íon, e observamos que após cerca de 20 h em ambiente atmosférico, nenhuma alteração foi observada na sua emissão. Outras medidas foram feitas em câmara com atmosfera dinâmica de argônio, filtro BTS e peneira molecular, sem nenhuma alteração mensurável. Medidas qualitativas deste tipo também foram realizadas para dispersões de complexos em esmalte de nitrocelulose.

Com estes estudos preliminares, conclui-se que é possível quantificar a radiação solar recebida por indivíduo portador de filme equivalente aos produzidos, permitindo aplicações em dosimetria pessoal para prevenção do câncer de pele, por exemplo.

É com este objetivo que o interesse neste produto e processo se desenvolveu, e o foco desta tese passou a ser o desenvolvimento de um dispositivo de uso pessoal para dosimetria de radiação UV. Novos sistemas têm sido analisados, dando origem a novos produtos (complexo disperso em esmalte esmalte, caracterizado em seguida) e diversas análises (incluindo AFM e espectrometria de massa) serão apresentadas.

Realizou-se diversas medidas para outros tipos de radiação, a fim de avaliarmos a selectividade destes processo. O filme de $\text{Eu}(\text{btfa})_3\text{bipy}$ de 60 nm, por exemplo, foi exposto a raios-X (emissão $\text{K}\alpha + \text{K}\beta$ do cobre, 30 eV e 40 mA) por 30 min e por 2 horas, e não foi verificado decréscimo na intensidade da emissão vermelha do Eu^{3+} , após este período de exposição.

Os filmes também forma expostos à radiação visível - vermelho (600 nm), verde (540 nm) e azul (430 nm), e novamente a transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ foi monitorada. Neste caso, o filme é exposto na região do visível e a medida pontual (615 nm, $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$) é posteriormente feita com excitação rápida em 365 nm, já que a emissão com excitação no visível não é mensurável. Estas medidas foram realizadas em alguns filmes simples de $\text{Eu}(\text{btfa})_3\text{bipy}$, $\text{Eu}(\text{tta})_3\text{bipy}$, $\text{Eu}(\text{tta})_3\text{phen}$ e $\text{Eu}(\text{hfc})_3\text{phen}$, todos com espessura de 60 nm, concluindo-se que a razão entre a emissão inicial e final da transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ não se alterou para cerca de 2 horas de exposição no visível, sendo desprezível para tempos maiores, quando comparada à “fotodegradação” pela radiação UV. Pode-se destacar a seletividade do processo de dissociação para região UV.

B- ESMALTES

Visando o desenvolvimento de um novo produto para aplicações em larga escala, foram produzidas várias amostras de complexos dispersos em esmalte à base de nitrocelulose.

Quando comparados aos filmes termoevaporados, é observado o mesmo comportamento em função da dose de radiação UV recebida, porém, no lugar da espessura do filme, é a concentração de complexo disperso no esmalte que define a faixa de sensibilidade do novo produto. Os espectros de emissão são semelhantes aos dos filmes, mostrando que o meio de dispersão escolhido não influencia nas propriedades luminescentes destes compostos.

Os espectros foram obtidos à temperatura ambiente sob excitação em 365 nm (UV-A), através de uma lâmpada Xe/Hg 150 W acoplada a monocromador holográfico com fendas de 1 mm e filtro 7-54, com conjunto de excitação caracterizado por uma esfera de integração acoplada a radiômetro. As fendas usadas no monocromador duplo de observação foram de 0,5 mm. Os espectros de emissão cobriram a região de 4500 até 7200 Å para o complexo com Eu^{3+} disperso em esmalte. Trabalhou-se com a concentração que variou de cerca de 1 mg/mL para os complexos $\text{Eu}(\text{btfa})_3\text{phen}$ (fig. 5.31) e $\text{Eu}(\text{btfa})_3\text{bipy}/\text{Tb}(\text{btfa})_3\text{phen}$ 5:95 e cerca 9 mg/mL para o complexo $\text{Eu}(\text{btfa})_3\text{bipy}$ (fig. 5.32).

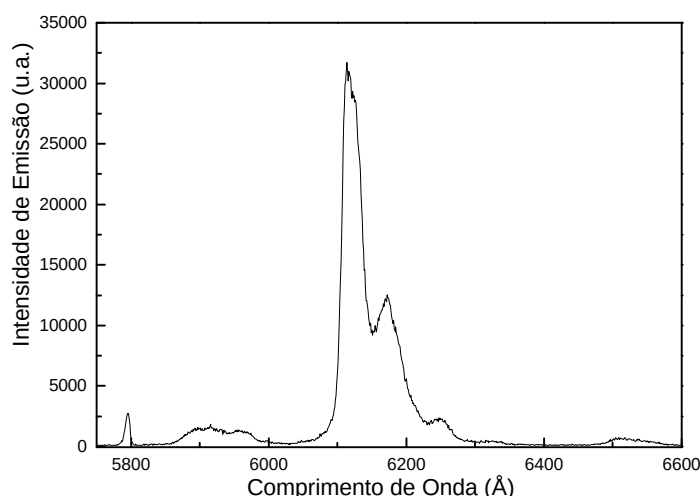


fig. 5.31- Espectro de emissão para o complexo $\text{Eu}(\text{btfa})_3\text{phen}$ em esmalte, excitado em 365 nm.

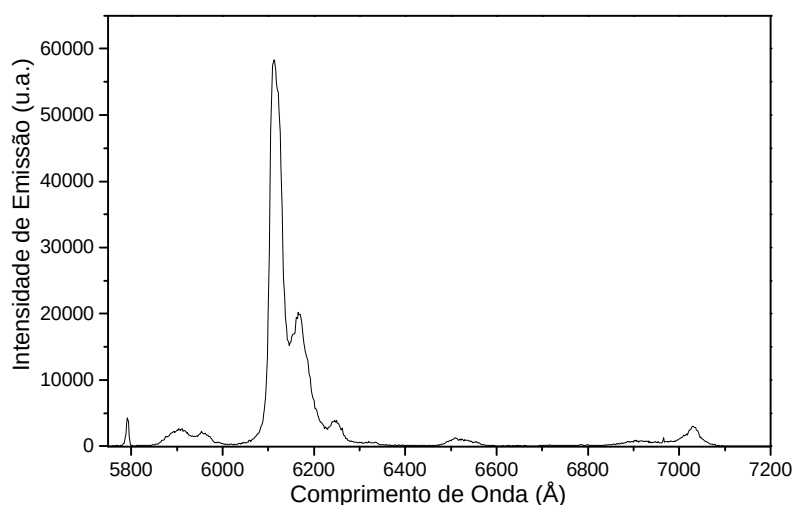


fig. 5.32- Espectro de emissão para o complexo $\text{Eu}(\text{btfa})_3\text{bipy}$ em esmalte, excitado em 365 nm.

Para o caso do complexo misto $\text{Eu}(\text{btfa})_3\text{bipy}/\text{Tb}(\text{btfa})_3\text{phen}$ 5:95 disperso em esmalte, observamos que o espectro de emissão (fig. 5.33) tem um aspecto diferente quando comparado ao filme correspondente. No caso do esmalte, é a emissão do íon Tb^{3+} que se destaca, ao contrário do que ocorre com este mesmo complexo misto em forma de filme fino, como foi mostrado anteriormente (figs. 5.9 e 5.10), principalmente por não existir a limitação da termoevaporação menos eficiente do complexo de Tb^{3+} , em maior quantidade, e talvez pela possibilidade das transferências de energia $\text{Tb}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ serem minimizadas neste novo meio.

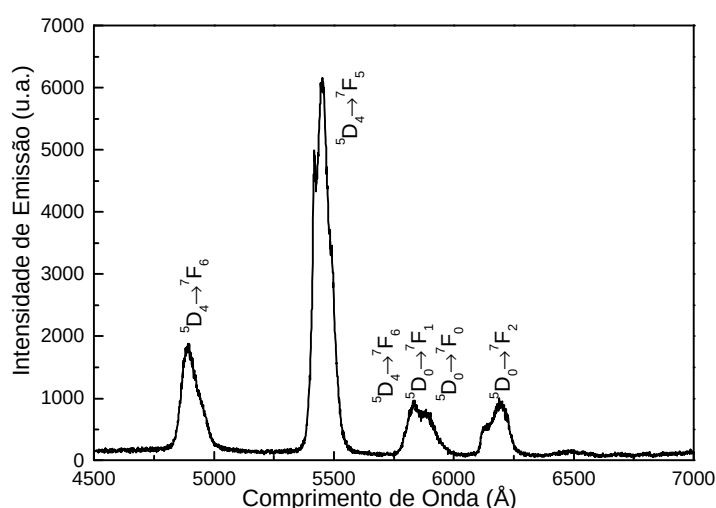


fig. 5.33-Espectro de emissão para a mistura de complexos $\text{Eu}(\text{btfa})_3\text{bipy}/\text{Tb}(\text{btfa})_3\text{phen}$ 5:95 em esmalte, para excitação em 365 nm.

Inicialmente foram realizados dois tipos de ensaios: cerca de 9 mg de complexo disperso apenas em 1 mL de esmalte, ou dissolvido em 1 mL de solução etanol/esmalte (1:1). Para ambos os ensaios, o sistema com a mistura de complexos ($\text{Eu}(\text{btfa})_3\text{bipy}/\text{Tb}(\text{btfa})_3\text{phen}$ 5:95) apresentou luminescência inicial vermelha intensa, tornando-se em seguida amarela, mesmo sem exposição prolongada à radiação UV, indicando supressão parcial da luminescência vermelha do Eu^{3+} , dando origem à cor amarela, resultante da síntese aditiva das cores-luz verde e vermelho. Este processo pode ser explicado pela possibilidade das transferências de energia $\text{Tb}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ serem minimizadas quando os complexos se dispersam neste novo meio.

Estas dispersões em esmalte também tiveram a emissão verde do Tb^{3+} ($^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ - 5460 Å) e a emissão vermelha do Eu^{3+} ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ - 6150 Å) monitoradas em tempo real sob exposição/excitação UV-A, B e C (365, 315 e 290 nm, respectivamente). Os gráficos foram obtidos à temperatura ambiente utilizando-se como fonte de excitação uma lâmpada Xe/Hg 150 W acoplada a monocromador holográfico com fendas de 1 mm e filtro Corning 7-54. As fendas do monocromador de observação variaram de 0,5 a 0,9 mm.

Para o sistema misto, após a irradiação por cerca de 30 min, a luminescência, inicialmente amarela, passou a ser verde, indicando que a maior parte da luminescência do complexo de Eu^{3+} foi irreversivelmente “fotodegradada” enquanto que o complexo de Tb^{3+} continuou luminescendo. A emissão do Tb^{3+} ($^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ - 5460 Å) foi monitorada em tempo real sob exposição/excitação em 365 nm (fig. 5.34). Assim como para o filme fino equivalente, o decréscimo da luminescência do Tb^{3+} disperso em esmalte apresentou uma “degradação” desprezível, com $\tau=50$ h, calculado para um decaimento exponencial (fig. 5.34).

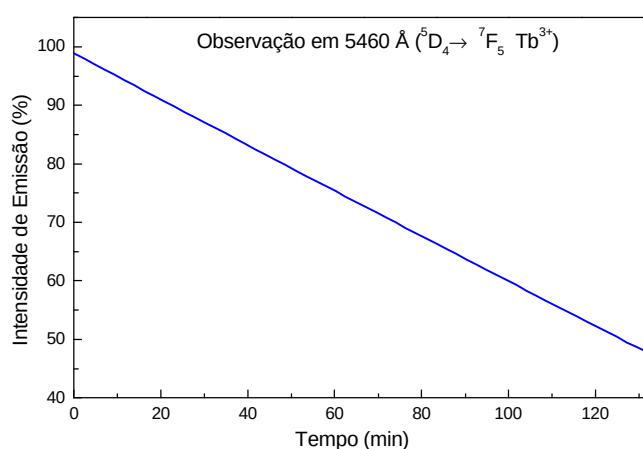


fig. 5.34- Variação da intensidade de emissão do Tb^{3+} para a mistura de complexos $\text{Eu}(\text{btfa})_3\text{bipy}/\text{Tb}(\text{btfa})_3\text{phen}$ 5:95 dispersos em esmalte, como função da exposição UV (365 nm).

Por outro lado, para o complexo $\text{Eu}(\text{btfa})_3\text{bipy}$ disperso em esmalte, o decréscimo exponencial da $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ (6150 Å) do Eu^{3+} em função da exposição UV foi bem mais acentuado. As constantes de tempo calculadas para aproximações exponenciais foram: $\tau=0,4$ h, 2,7 h e 1,3 h para UV-A, B e C, respectivamente (fig. 5.35).

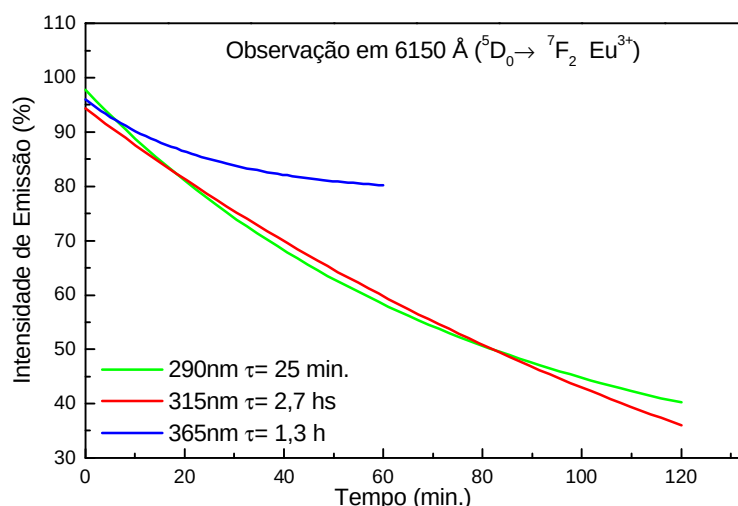


fig. 5.35- Variação da intensidade de emissão do Eu^{3+} no sistema esmalte + $\text{Eu}(\text{btfa})_3\text{bipy}$ (9 mg/mL) em função da excitação/exposição UV (290, 315 e 365 nm).

Analogamente aos filmes finos termoevaporados, também é possível se controlar a sensibilidade de detecção de dose para as dispersões com esmalte. Neste caso o controle se dá, não pela espessura do filme, mas pela concentração de material ativo. Um sistema $\text{Eu}(\text{btfa})_3\text{bipy}$ em esmalte, com a concentração 1 mg/mL foi preparado, e a transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ correspondente ao vermelho do Eu^{3+} foi monitorada como função à exposição UV. Novamente observou-se um decréscimo exponencial acentuado da luminescência do Eu^{3+} com as constantes $\tau=2,2$ h, 1,9 h e 0,68 h para UV-A, B e C, respectivamente (fig. 5.36), para aproximações exponenciais. Comparando-se as constantes para os sistemas $\text{Eu}(\text{btfa})_3\text{bipy}$ em esmalte (9 mg/mL) (fig. 5.34) e $\text{Eu}(\text{btfa})_3\text{bipy}$ em esmalte (1 mg/mL) (fig. 5.35), pode-se dizer que a diminuição da taxa de supressão de luminescência do Eu^{3+} ocorre em ambos os casos, entretanto não é possível estabelecer um relação entre as constantes calculadas. Trata-se de uma a mistura que é espalhada sobre o substrato vítreo na forma de uma microgota, com auxílio de um pincel, por deep-coating ou spin-coating (mais utilizado), não sendo uma dispersão tão homogênea quanto a do filme termoevaporado.

Para a radiação UV-C, ao contrário do que ocorre com os filmes finos termoevaporados, o τ calculado é sempre menor, isto é, a degradação é mais rápida. Esta

observação pode estar associada, provavelmente, ao fato da região de absorção do esmalte (284 nm) estar próximo desta região de excitação (290 nm), desencadeando reações diversas que acelerariam o processo de “degradação”.

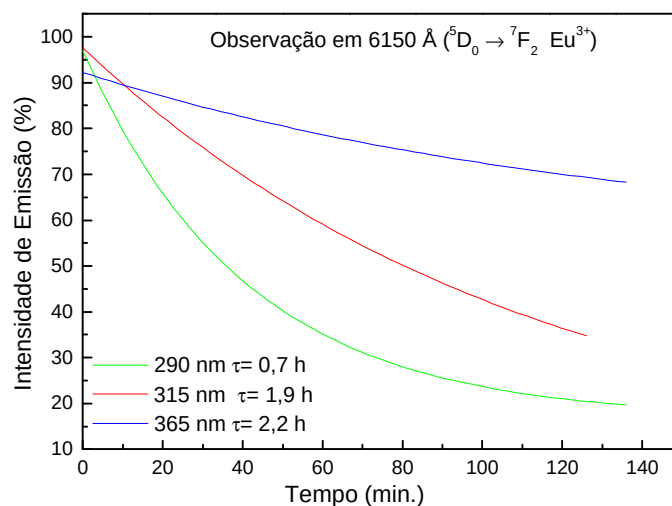


fig. 5.36- Variação da intensidade de emissão do Eu^{3+} para o complexo $\text{Eu}(\text{btfa})_3\text{bipy}$ em esmalte (1 mg/mL) como função do tempo de exposição UV (290, 315 e 365 nm).

Foram analisadas da mesma forma as misturas de 1 mL esmalte + 1 mg de $\text{Eu}(\text{btfa})_3\text{phen}$ e 1 mL esmalte + 8 mg de $\text{Eu}(\text{hfc})_3\text{phen}$. A transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ em ambos os casos foi monitorada em função do tempo de exposição UV-A, B e C (fig. 5.37 e 5.38). Para o sistema com $\text{Eu}(\text{btfa})_3\text{phen}$ as constantes calculadas para aproximações exponenciais foram $\tau=50$ min, 19,4 h e 8,5 min para UV-A, B e C, respectivamente (fig. 5.37). Para o sistema com $\text{Eu}(\text{hfc})_3\text{phen}$ as constantes calculadas foram $\tau=1,4$ h, 17,5 h e 4,8 h para UV-A, B e C, respectivamente (fig. 5.38).

Assim como para os filmes termoevaporados, foram feitos testes com doses de radiação visível - vermelho (600 nm), verde (540 nm) e azul (430 nm). Nestas medidas, a dispersão com esmalte + complexo em forma de filme é exposto na região do visível, e a medida de emissão é feita pontualmente, com excitação rápida em 365 nm, já que não há emissão com a exposição nas regiões inspecionadas. Estas medidas foram realizadas nas dispersões $\text{Eu}(\text{btfa})_3\text{bipy}$ (1 mg/mL) e $\text{Eu}(\text{btfa})_3\text{phen}$ (1 mg/mL). Pelas análises realizadas, concluímos que a razão entre a emissão inicial e final da transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ não se altera após 2 h de irradiação visível, podendo ser considerada desprezível quando comparada a degradação para irradiação UV mesmo para exposições mais longas, indicando um processo seletivo para região do ultravioleta.

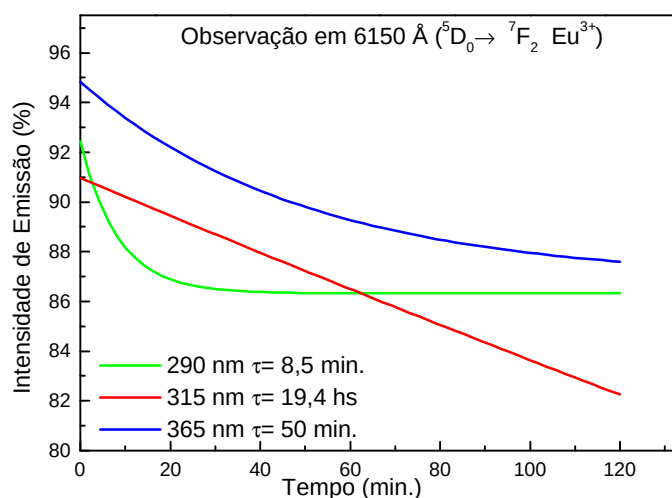


fig. 5.37- Variação da intensidade de emissão do Eu³⁺ no sistema esmalte + Eu(btfa)₃phen (1 mg/mL) em função do tempo de exposição UV (290, 315 e 365 nm).

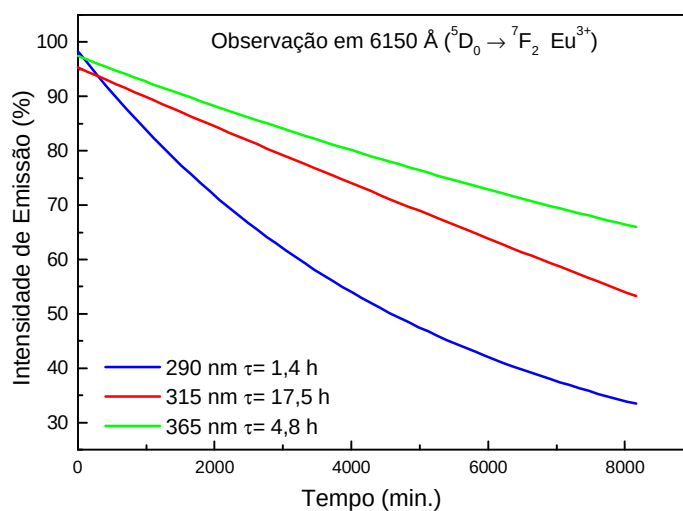


fig. 5.38- Variação da intensidade de emissão do Eu³⁺ no sistema esmalte + Eu(hfc)₃phen (8 mg/mL) em função do tempo de exposição UV (290, 315 e 365 nm).

Para garantir sistemas mais homogêneos, foram preparadas as dispersões sob forma de filmes preparados por *spin coating* - a mistura complexo + esmalte é vertida sobre um substrato vítreo em rotação constante. Os primeiros ensaios foram feitos em *spin-on* comercial, e em seguida um aparelho foi desenvolvido a partir de um disco rígido de computador, dada a alta estabilidade do motor empregado. Diversos ensaios (A, B, C, D e E) com Eu(btfa)₃bipy + esmalte foram realizados por *spin coating* com o aparelho montado. Para todos os ensaios preparamos dispersões com uma concentração de cerca de 9,2 mg/mL para A e B, e 9 mg/mL para os demais ensaios. Algumas variáveis foram modificadas para cada ensaio (A, B, C, D e E): a quantidade de gotas vertidas sobre o substrato a ser rotacionado (3 gotas,

exceto para o ensaio A, 6 gotas), o tempo da rotação e ordem para o procedimento de fabricação do filme (gotas vertidas com o substrato já em rotação ou a ser rotacionado).

A transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ do Eu^{3+} , devido a sua alta emissão relativa, foi monitorada em função do tempo de excitação/exposição para UV-B (315 nm). Os espectros foram obtidos à temperatura ambiente, utilizando-se como fonte de excitação uma lâmpada Xe 450 W com monocromador holográfico com fendas de 1 mm e um filtro 7-54, e monocromador duplo de observação com fendas que variaram de 0,5 mm a 1 mm (figs. 5.39- A, B, C, D e E).

Observa-se que as constantes de tempo para a exposição UV-B variam de 1h até 3,4 h (aproximação exponencial) para os ensaios realizados A, B, C, D, E (fig. 5.39). Para o ensaio A, $\tau=3,4$ h, para o ensaio B, $\tau=1,8$ h, enquanto que para os ensaios C e D, $\tau=1$ h e finalmente para E, $\tau=2$ h.

Considerando os filmes formados homogêneos, para os ensaios A e B, devido a uma concentração levemente maior em relação aos demais, as constantes obtidas foram maiores, como era de se esperar. Para os ensaios C e D, onde a única diferença foi a adição do esmalte com substrato em rotação ou antes de iniciar a rotação, respectivamente, as constantes calculadas foram iguais. Conclui-se que o momento do início da rotação do substrato não altera as propriedades da dispersão de forma relevante, apesar da maior facilidade de preparação quando adicionado o esmalte antes do substrato iniciar a rotação.

Considerando os filmes razoavelmente homogêneos, além da concentração levemente maior para A e B, mudanças no tempo de giro e na quantidade de gotas foram realizadas, resultando em medidas diferentes, confirmando a natureza da dependência da “fotodegradação” como função da quantidade de sítios ativos expostos, no caso, Eu^{3+} . Para o ensaio A, o número de gotas adicionada foi maior do que para os demais, e logo obtivemos uma constante mais lenta. Comparando-se ainda B e E que tem uma leve diferença na concentração e no tempo de rotação (1 min a mais para o ensaio E) resultou em constantes muito próximas. Nada pode-se afirmar, em relação a influência no tempo de rotação do *spin on* durante a preparação. É de se esperar, dentro de certo limite, filmes mais ou menos finos em função desses parâmetros, resultando também em mudanças de sensibilidade do material. Medidas sistemáticas serão feitas para se obter as relações entre as variáveis.

O processo de *spin coating* mostrou-se bastante reproduzível na fabricação de filmes de complexos de lantanídeos dispersos em esmalte.

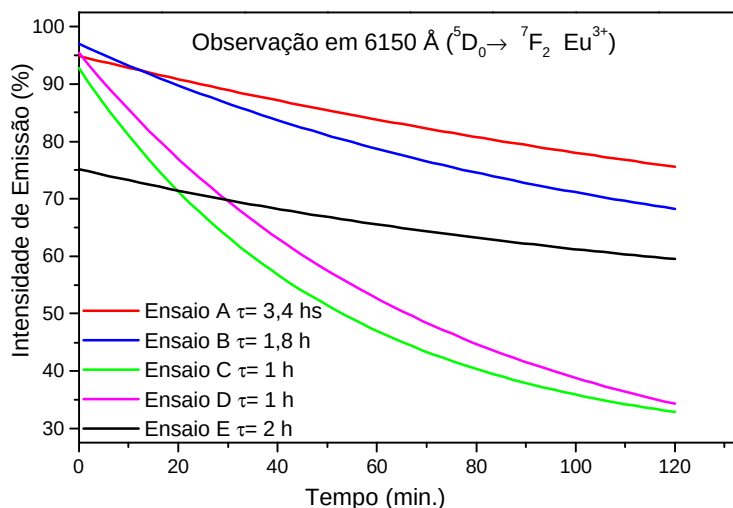


fig. 5.39- Variação da intensidade de emissão do Eu³⁺ no sistema esmalte + Eu(btfa)₃bipy preparados por *spin coating*, em função do tempo de excitação/exposição UV (365 nm).

Conclui-se que, uma vez produzido o filme de complexo em esmalte por *spin coating*, pode-se obter uma curva de calibração confiável e reproduzível para um mesmo tipo de ensaio, podendo resultar em parte ativa para dosímetro pessoal, tanto quantitativo quanto visual, no caso da mistura de complexos.

Como no caso dos filmes finos, é possível controlar a sensibilidade pela concentração de material. Estes resultados preliminares foram bastante promissores. Estudos futuros para quantificar estas medidas ainda serão efetuados. De forma geral, para o sistema com esmalte, as constantes de degradação são bem maiores se comparadas às constantes para os análogos termoevaporados. Este resultado já era de se esperar, pois a quantidade de material ativa é menor nos nanofilmes termoevaporados.

Também foi testado o sistema Eu(btfa)₃bipy disperso em sol-gel, em colaboração com o Dr. Jucimar (DQF-UFPE). Para sistemas deste tipo, observamos que a emissão resultante da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ do Eu³⁺ cessa completamente e de forma irreversível, após cerca de 20 h de exposição com a mesma fonte UV a 365 nm (equivalente a aproximadamente 4 J/cm², conforme curva mostrada em seção posterior). Estes resultados preliminares nos mostra a potencialidade destes sistemas para aplicações como dosímetros UV, a partir dos novos precursores aqui estudados.

5.7.3- Espectros de emissão em função da exposição à radiação UV (3D)

A- FILME FINOS

Apesar do foco do presente trabalho ter passado a ser o desenvolvimento do material precursor de dosímetro pessoal de radiação UV, pretende-se também estudar melhor os fatores e causas que levam à “degradação” do complexo fotônico por exposição a doses de radiação UV, quantificada pelo decréscimo na luminescência do íon central Eu^{3+} . Neste sentido, foram feitos uma seqüência de espectros de emissão em função do tempo de exposição à radiação UV. Como durante a varredura do espectro o complexo é afetado pela radiação UV, o sistema ideal seria o de detector de arranjo de diodos. Este sistema encontra-se com problemas técnicos em nosso laboratório, de forma que otimizou-se fendas e tempos curtos de integração para medidas em modo de varredura com bom compromisso entre resolução, relação sinal/ruído e tempo de aquisição, com fotomultiplicadora bastante sensível, refrigerada com Peltier, conforme descrito anteriormente.

Os espectros foram obtidos à temperatura ambiente para os filmes $\text{Eu}(\text{btfa})_3\text{bipy}$ de 60 nm, $\text{Eu}(\text{fod})_3\text{bipy}$ de 120 nm, $\text{Eu}(\text{btfa})_3\text{bipy}/\text{Tb}(\text{btfa})_3\text{phen}$ 5:95 de 60 nm, e $\text{Eu}(\text{btfa})_3\text{phen}/\text{Tb}(\text{btfa})_3\text{bipy}$ 5:95 de 15 nm, sob excitação em 365 nm (UV-A), com fonte Xe/Hg 150 W acoplada a monocromador holográfico com fenda de 1 mm e filtro Corning 7-54. As fendas do monocromador duplo de observação variaram entre 0,5 mm e 2 mm para os diversos filmes, garantindo sinais intensos e varreduras mais rápidas. Os espectros de emissão cobriram algumas regiões compreendidas entre 4500 à 7200 Å, com passos de 1 Å e tempos de integração de 0,1 s ou 0,2 s por ponto, para se observar a evolução das transições eletrônicas dos íons presentes ao longo da exposição UV.

Através da fig. 5.40, acompanhou-se a evolução do espectro do filme de $\text{Eu}(\text{btfa})_3\text{bipy}$ de 60 nm, em função da exposição à radiação UV-A (365 nm). Trinta espectros de emissão foram obtidos durante um período de 6 horas de exposição UV, varrendo a região de 5750 Å a 6610 Å, onde as principais transições ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$, $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ e $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$) ocorrem. Através dos espectros, observa-se que as transições monitoradas $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$, $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ e $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ não sofrem qualquer alteração significativa na sua forma. Durante este período, registrou-se uma redução quase total da emissão para as três transições observadas, especialmente para a emissão correspondente ao vermelho ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$), já monitorada anteriormente. De fato, a transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ tem sua intensidade reduzida em 6 vezes em relação à emissão inicial, ao final do período de 6 h de irradiação UV-A.

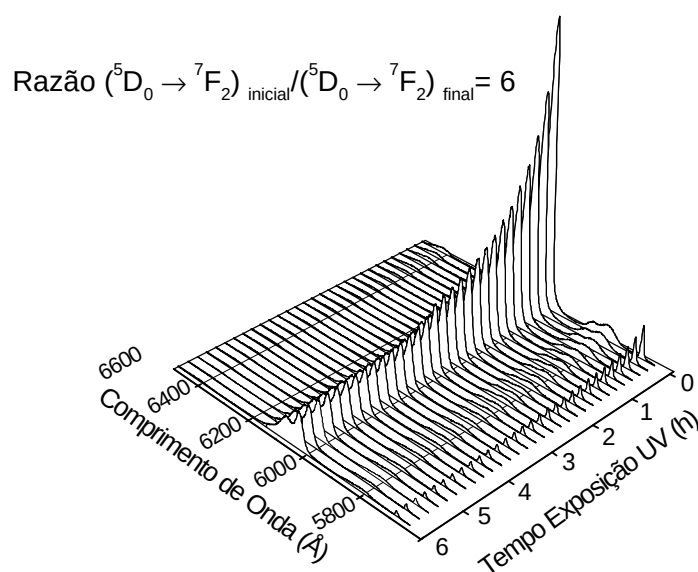


fig. 5.40- Espectros de emissão para o filme $\text{Eu}(\text{btfa})_3\text{bipy}$ de 60 nm em função do tempo de exposição em 365 nm.

Da mesma forma, espectros para os filmes mistos $\text{Eu}(\text{btfa})_3\text{bipy}/\text{Tb}(\text{btfa})_3\text{phen}$ 5:95 de 60 nm (fig. 5.41), $\text{Eu}(\text{btfa})_3\text{phen}/\text{Tb}(\text{btfa})_3\text{bipy}$ 5:95 de 15 nm (fig. 5.42) foram obtidos para a região de 4500 à 7200 Å, com o intuito de se observar também a evolução das transições correspondentes ao íon Tb^{3+} e as intensidades relativas de emissão vermelho/verde.

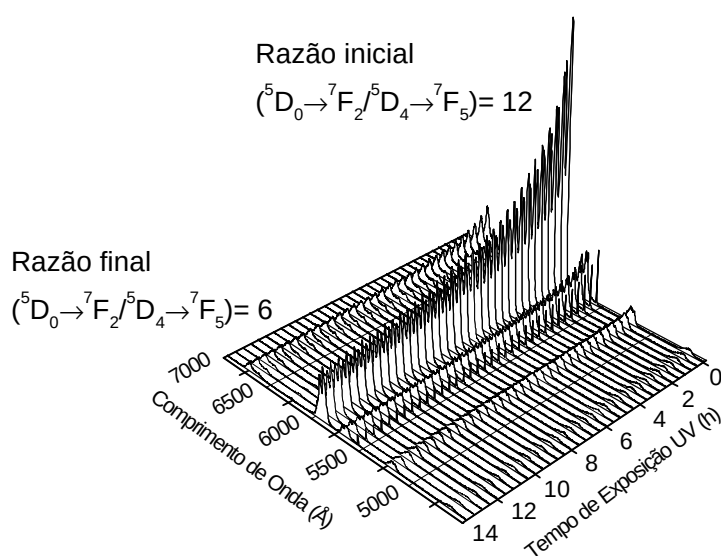


fig. 5.41- Espectros de emissão para o filme $\text{Eu}(\text{btfa})_3\text{bipy}/\text{Tb}(\text{btfa})_3\text{phen}$ 5:95 de 60 nm, em função da exposição em 365 nm.

A emissão vermelha, correspondente à transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ do Eu^{3+} , quando comparada com a emissão verde, correspondente à transição $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ do Tb^{3+} , reduz a intensidade relativa pela metade após 14 h de exposição à radiação UV-A; a relação de intensidades vermelho/verde passa de 12 para 6. Na verdade, a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$, correspondente à emissão vermelha, diminui 4 vezes de intensidade em relação ao valor inicial. Esta diminuição é menor que a ocorrida no filme simples $\text{Eu}(\text{btfa})_3\text{bipy}$ 60 nm, cuja emissão vermelha reduz de um fator de 6 (fig. 5.39), evidenciando a influência do complexo de Tb^{3+} no mecanismo da “degradação” ou emissão do complexo de Eu^{3+} .

A fig. 5.42 que se segue apresenta os espectros de emissão do filme misto $\text{Eu}(\text{btfa})_3\text{phen}/\text{Tb}(\text{btfa})_3\text{bipy}$ 5:95 de 15 nm. Neste caso, só foi possível observar as transições associadas ao íon Eu^{3+} (praticamente só a mais intensa, $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$), pois o complexo de $\text{Tb}(\text{btfa})_3\text{bipy}$, apesar de se encontrar em maior proporção, se decompõe em grande parte durante o processo de termoevaporação.

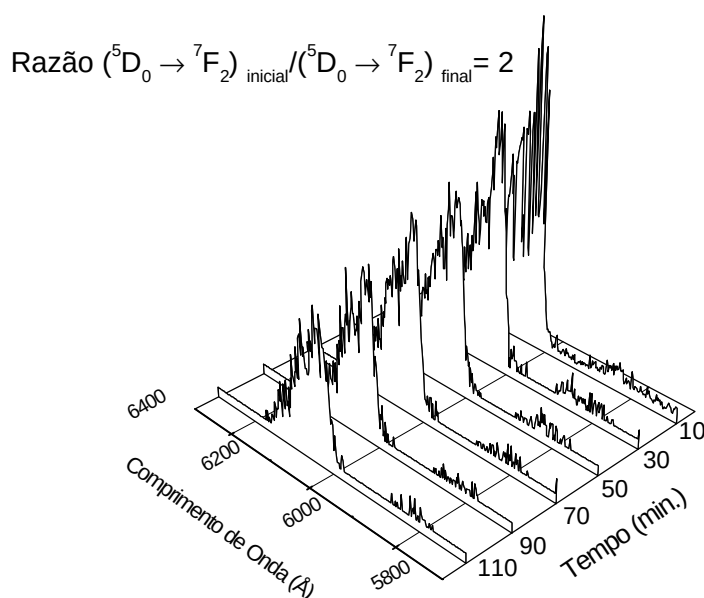


fig. 5.42- Espectros de emissão para o filme $\text{Eu}(\text{btfa})_3\text{phen}/\text{Tb}(\text{btfa})_3\text{bipy}$ 5:95 de 15 nm, em função da exposição em 365 nm.

Neste filme, menos espesso que os anteriores (15 nm), a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ do Eu^{3+} teve sua intensidade reduzida à metade em menos de 2h de exposição UV-A. Não há mudanças significativas na estrutura do espectro, no entanto, não é possível se fazer uma análise em sua estrutura fina devido às condições de aquisição (principalmente baixo tempo de integração e fenda larga, para se varrer o espectro na velocidade necessária).

Ainda à temperatura ambiente, foram feitos uma seqüência de espectros para o filme $\text{Eu}(\text{fod})_3\text{bipy}$ de 120 nm de espessura, na região de 5550 a 7200 Å (fig. 5.43).

Mais uma vez, a forma dos espectros se mantêm ao longo das mais de 4 h de exposição UV-A. A transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$, responsável pela luminescência vermelha do Eu^{3+} , diminui de intensidade e depois chega a aumentar levemente. Este comportamento difere do observado para medidas apresentadas anteriormente. Deve-se ressaltar, porém, que este filme apresenta pontos inomogêneos e cristalização sobre toda superfície, o que talvez possa justificar esta diferença com relação aos demais filmes e até mesmo com relação as medidas realizadas no item 5.7.2 (intensidade da emissão em função do tempo de exposição à radiação UV). Alterações morfológicas do filme durante a exposição UV, não podem ser descartadas. Esses resultados indicam limites máximos de espessura, para este tipo de filme poder ser usado em dispositivos.

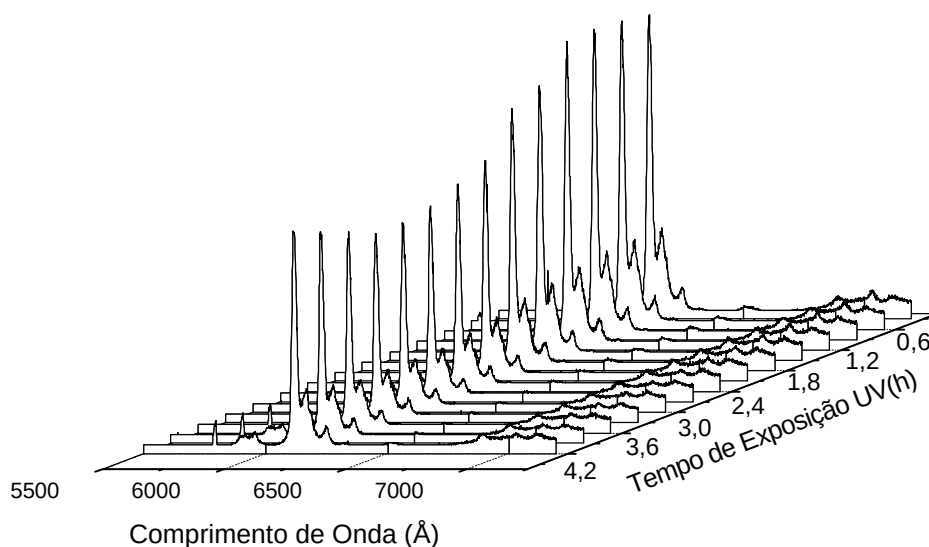


fig. 5.43- Espectros de emissão para o filme $\text{Eu}(\text{fod})_3\text{bipy}$ 120 nm como função da exposição em 365 nm.

Estes mesmos experimentos foram realizados à baixa temperatura (77 K), a fim de eliminarmos as possíveis transições vibrônicas resultante da energia térmica à temperatura ambiente. As medidas a 77 K visam investigar, por exemplo, a formação de dímeros, a mudança na estrutura e na conformação dos complexos, através da análise da estrutura fina do espectro com resolução para separar níveis stark, bem como os mecanismos de transferências de energia assistidas por fônons.

Uma seqüência de análises foi realizada para diversos tipos de filmes. O monitoramento do filme de $\text{Eu}(\text{btfa})_3\text{bipy}/\text{Tb}(\text{btfa})_3\text{phen}$ 5:95 de 60 nm foi realizado em nosso laboratório, com exposição à radiação UV em 365 nm (UV-A) através de lâmpada Xe/Hg conforme descrito anteriormente. Para os demais filmes analisados, $\text{Eu}(\text{tta})_3\text{bipy}$ de 60 nm, $\text{Eu}(\text{tta})_3\text{phen}$ de 60 nm, $\text{Eu}(\text{btfa})_3\text{bipy}$ de 200 e 80 nm, e $\text{Eu}(\text{btfa})_3\text{phen}$ de 15 nm, os experimentos foram realizados no laboratório do Professor Larry Thompson do Departamento de Química da Universidade de Duluth em Minnesota (UMD). A fig. 5.44 mostra uma seqüência de espectros de emissão à baixa temperatura para o filme misto $\text{Eu}(\text{btfa})_3\text{bipy}/\text{Tb}(\text{btfa})_3\text{phen}$ 5:95 60 nm.

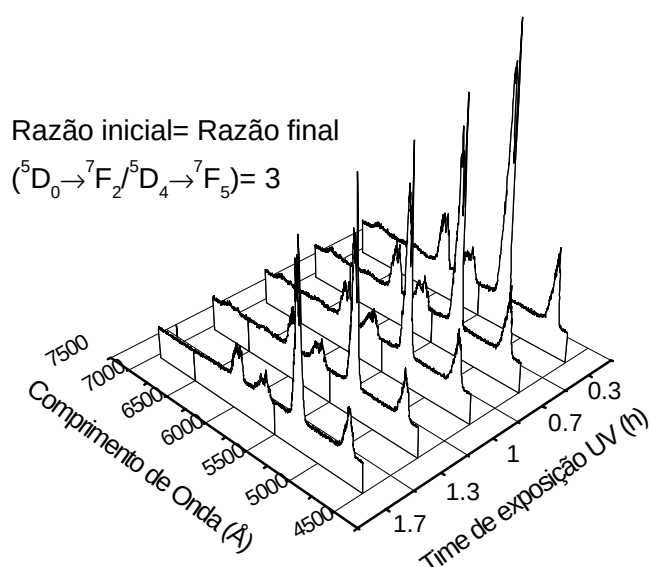


fig. 5.44. Espectros de emissão para o filme $\text{Eu}(\text{btfa})_3\text{bipy}/\text{Tb}(\text{btfa})_3\text{phen}$ 5:95 de 60 nm, em função da exposição em 365 nm à 77 K.

Ao contrário do que ocorre à temperatura ambiente, a 77 K a emissão do Eu^{3+} é reduzida, e a emissão resultante das transições associadas ao Tb^{3+} é observada, (fig. 5.44), mostrando que a inversão na relação de intensidades pode estar relacionada à supressão de mecanismos de transferência de energia $\text{Tb}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ assistidos por fônons. À temperatura ambiente (fig. 5.41), a razão inicial para as transições de referência ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ e $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$, respectivamente) diminui à metade após 14 h de irradiação UV, enquanto que à 77 K esta razão não se alterou durante as mais de 2 h de análise sob exposição UV. Outro fato importante é que a forma do espectro também não se altera, confirmando que não ocorrem mudanças na geometria ou conformação do complexo.

Logo em seguida, o experimento à temperatura ambiente foi repetido com a mesma amostra (fig. 5.45), e novamente observou-se uma maior emissão para as transições associadas ao Eu^{3+} e a supressão para o Tb^{3+} . Mais uma vez, razão inicial e final das transições de referência para os íons Eu^{3+} e Tb^{3+} reduzem à metade à temperatura ambiente, neste caso, após 4 h de irradiação UV. O decréscimo da emissão do Tb^{3+} é desprezível em relação à emissão Eu^{3+} . Confirmam-se mecanismos de transferência de energia $\text{Tb}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ assistidos por fônons.

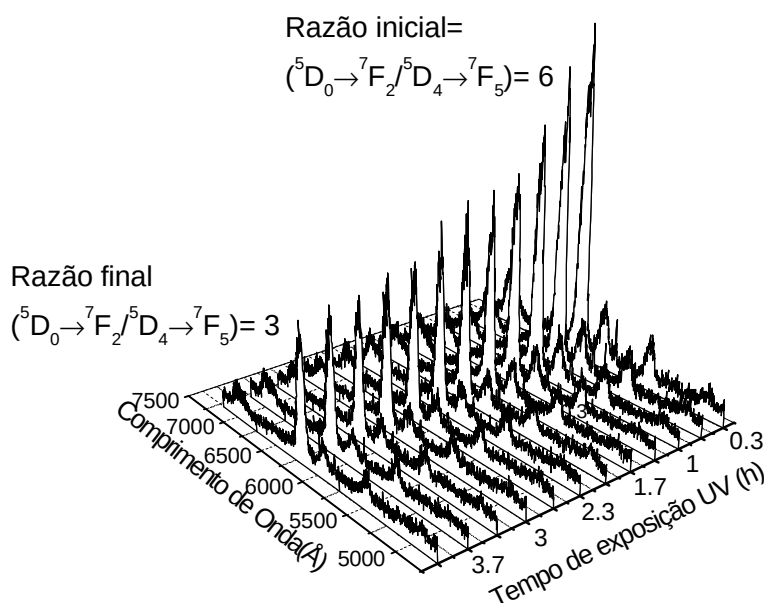


fig. 5.45- Espectros de emissão para o filme $\text{Eu}(\text{btfa})_3\text{bipy} / \text{Tb}(\text{btfa})_3\text{phen}$ 5:95 60 nm em função do tempo de exposição em 365 nm à temperatura ambiente, após o filme ter sido utilizado nos espectros da fig. 5.44.

Os espectros cobriram a região de 5700 até 6400 Å com uma resolução que variou de 4 até 1 Å. Neste caso, o equipamento utilizado foi Espectômetro Mc Pherson RS-10 e fotomultiplicadora 9558QB com lâmpadas de excitação UV de 100 W de Mercúrio (HBO W/2) e 150 W de Xenônio (XBO 150/2), com colaboração do prof. Thompson. As primeiras medidas foram realizadas com o filme $\text{Eu}(\text{btfa})_3\text{bipy}$ 200 nm. Várias seqüências de espectros de emissão foram obtidas, e observou-se alterações nas formas das transições associadas ao íon Eu^{3+} destes espectros, durante a exposição a UV-A. As mudanças na estrutura fina estavam mais associadas à inomogeneidade do filme de 200 nm. Para a banda de emissão integrada, a “fotodegradação” foi observada após a irradiação UV, resultando em regiões não luminescentes. Estes experimentos foram repetidos diversas vezes, concluindo-se que o filme de 200 nm era inomogêneo, fornecendo indicativos sobre o limite máximo da faixa de espessura com a qual se deve desenvolver o dispositivo (< 200 nm). Monitorou-se o

comportamento do mesmo tipo de filme, $(\text{Eu}(\text{btfa})_3\text{bipy})$, com uma espessura menor, 80 nm, sob exposição UV-A (365 nm) e B (315 nm), respectivamente. Para ambos os comprimentos de onda de excitação, os espectros se assemelham bastante e a intensidade de luminescência reduziu sob exposição da radiação UV. Este filme apresentou um comportamento semelhante ao filme $\text{Eu}(\text{btfa})_3\text{bipy}$ de 60 nm (fig. 5.40), ou seja, registra-se uma redução da luminescência para todas as transições observadas. A forma do espectro novamente não se altera, levando-nos a concluir que a presença de dímeros ou mudanças estruturais no composto não ocorre. Para este filme, a total supressão de luminescência ocorreu após cerca de 2 e 3 horas, para UV-A e B, respectivamente. O mesmo foi observado para os filmes $\text{Eu}(\text{tta})_3\text{bipy}$ de 60 nm e $\text{Eu}(\text{tta})_3\text{phen}$ de 60 nm (fig. 5.46). Obteve-se uma seqüência de espectros de emissão para ambos sob exposição UV-A, com resolução de 1 Å, em que a intensidade das transições diminuiu continuamente, sem que houvesse mudança de estrutura ou forma ao longo da exposição UV. A “fotodegradação” foi observada, sem no entanto se detectar mudanças estruturais. A supressão total da luminescência ocorreu após cerca de 3 horas para ambos os filmes.

Devido a espessura bastante fina, e conseqüentemente, uma intensidade emissão baixa, o filme $\text{Eu}(\text{btfa})_3\text{phen}$ de 15 nm foi de difícil alinhamento. A “degradação” total ocorreu após 15 min de irradiação UV-A, enquanto os demais levaram horas, confirmando-se mais uma vez a possibilidade de se controlar a sensibilidade do sistema produzido através da espessura do filme, por exemplo. Fatores como: tipo de complexo, íon envolvido, e aderência do filme formado são também importantes no controle do processo de “fotodegradação”.

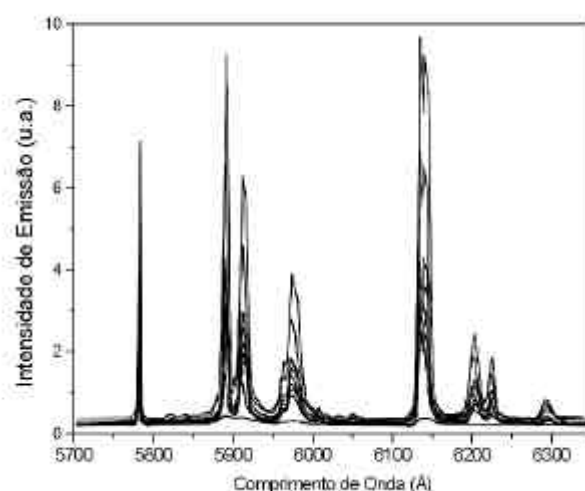


fig. 5.46- Espectros de emissão a 77 K para $\text{Eu}(\text{tta})_3\text{phen}$ (60 nm) em função do tempo de exposição em 365 nm.

B- ESMALTES

Da mesma maneira, experimentos preliminares foram realizados para $\text{Eu}(\text{btfa})_3\text{phen}$ disperso em esmalte. Os espectros foram obtidos à temperatura ambiente sob excitação em 365 nm (UV-A) através de uma lâmpada Xe/Hg 150 W conforme descrito anteriormente, e fendas de 2 mm no monocromador de observação. Os espectros de emissão cobriram algumas regiões compreendida entre 5750 à 6500 Å.

A transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$, associada à luminescência vermelha do íon Eu^{3+} , decresce de 1,7 após cerca de 2 h de exposição UV-A (fig. 5.47). Pode-se observar na mesma figura que a forma do espectro não se altera, apenas a luminescência diminui em função da exposição UV-A, como acontece com os filmes termoevaporados. Como já foi descrito no item 5.7.2, confirma-se que o esmalte escolhido não afeta as características espectroscópicas do complexo.

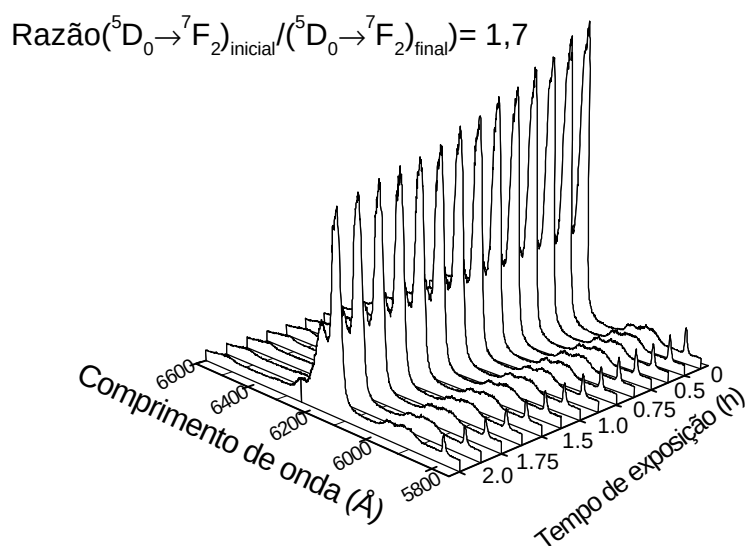


fig. 5.47-Espectros de emissão do complexo $\text{Eu}(\text{btfa})_3\text{phen}$ disperso em esmalte, em função da exposição em 365 nm.

5.8- Medidas na Esfera de Integração

5.8.1- O dosímetro

Para aplicações em dosimetria, tanto a fonte de excitação UV quanto as intensidades de emissão dos complexos foram medidas de forma absoluta, em unidades de J/cm^2 , através de uma esfera de integração International Light INS250 acoplada a um radiômetro digital IL1700. A lâmpada utilizada para irradiar os filmes (Osram Xe/Hg 150W) foi montada com a mesma geometria utilizada, incluindo monocromador e filtros, e a intensidade absoluta foi integrada durante o tempo de 1h para UV-A (365 nm), UV-B (315 nm) e UV-C (290 nm). A medida é dada em potência óptica integrada no tempo ($\text{W}/\text{cm}^2 \cdot \text{s}$), o mesmo que energia óptica (J/cm^2) (fig. 5.48), A curva resultante pode ser ajustada por um reta, confirmando dessa forma, a constância da intensidade da lâmpada utilizada nas medidas realizadas neste trabalho.

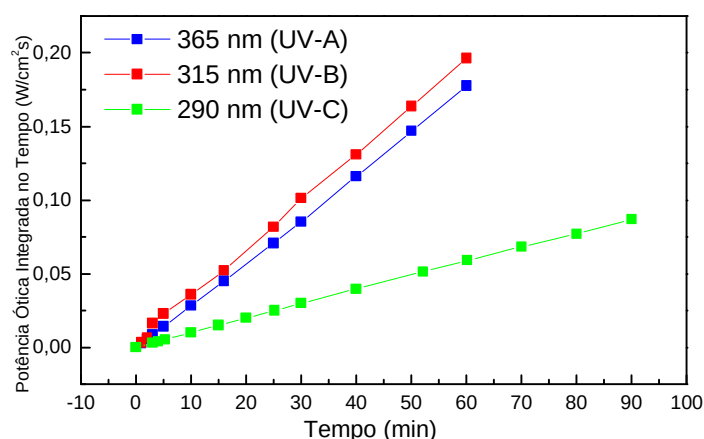


fig. 5.48- Medida da energia óptica absoluta da lâmpada Osram Xe/Hg 150 W para as regiões do UV utilizadas neste trabalho.

A partir de calibração feita com a esfera de integração, as curvas experimentais de supressão de luminescência dos complexos foram retraçadas para UV-A (365 nm), UV-B (315 nm), e UV-C (290 nm). Traçou-se um gráfico na qual a abcissa corresponde à intensidade de luminescência do filme irradiado em relação ao filme não irradiado (em %), e no eixo das ordenadas a energia óptica ao qual o filme foi exposto, em energia óptica (em J/cm^2). A fig. 5.49 mostra essas curvas para as três faixas de UV para o filme de $\text{Eu}(\text{btfa})_3\text{bipy}/\text{Tb}(\text{btfa})_3\text{phen}$ 5:95 de 60 nm, monitorado em 615 nm.

A fig. 5.49 correspondente ao dosímetro propriamente dito, já que a supressão da luminescência filme é associada à dose a qual o filme foi exposto, quantificada em J/cm^2 (energia óptica). Sabendo-se o percentual do decréscimo da luminescência do filme, pode-se,

por esse gráfico, determinar a energia por unidade de área recebida pelo corpo exposto à radiação UV. A faixa de sensibilidade pode ser ajustada em função dos objetivos, a partir da espessura do filme projetado. Percebe-se que o filme apresentado na fig 5.49 é mais apropriado para medidas na faixa do UVB.

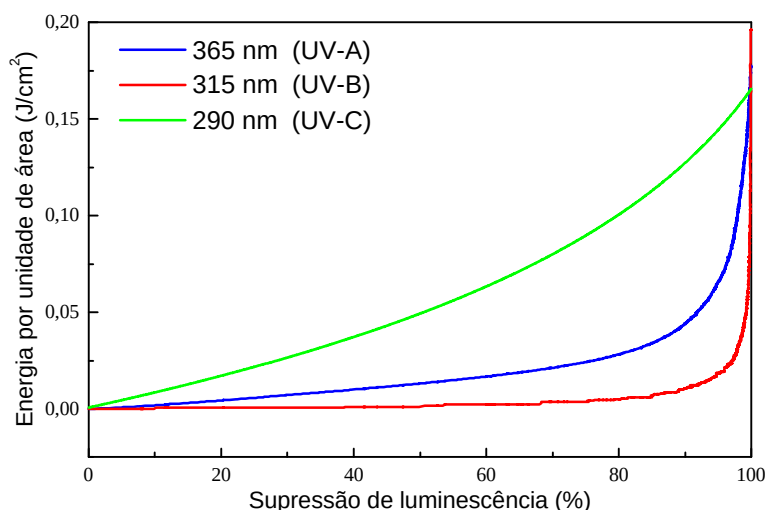


fig. 5.49- Curva de calibração para o dispositivo para dosimetria da radiação UV: A intensidade de luminescência do filme irradiado em relação ao filme não irradiado (em %) fornece a energia óptica (J/cm^2) a qual o filme foi exposto.

Mais precisamente, a medida é feita por comparação entre um filme de referência (não-irradiado) e um filme exposto à radiação UV. É possível se projetar um dosímetro para com faixa de sensibilidade determinada pela espessura dos filmes ou natureza dos mesmos, em função dos diferentes tipos de complexos, adequando-o à aplicação em questão - monitoramento ambiental, pessoal ou de processos, com fontes artificiais ou natural (sol).

5.8.2- Medida de eficiência quântica

A medida de eficiência quântica foi realizada para o filme $\text{Eu}(\text{btfa})_3\text{bipy}/\text{Tb}(\text{btfa})_3\text{phen}$ -5:95 de 60 nm sob excitação a 365 nm. O filme foi totalmente introduzido no interior da esfera de integração para garantir a coleta de toda a luz emitida. Utilizou-se a mesma geometria e acessórios para a lâmpada de UV (Osram Xe/Hg 150 W) com monocromador H10 (UV blazed) e filtro 7-54 que foi utilizada no espectrômetro. Correções foram feitas para a utilização da esfera com porta aberta, através de rotina de recalibração.

Medidas para lâmpada UV (365 nm):

Fator de sensibilidade (calibrado NIST): $8,22 \cdot 10^{-4} \text{ Acm}^2/\text{W} \rightarrow$ medida: $0,40 \cdot 10^{-5} \text{ W/cm}^2$ (porta fechada)

fator de sensibilidade: $0,40 \cdot 10^{-5} \text{ Acm}^2/\text{W} \rightarrow$ medida: $1,18 \cdot 10^{-3} \text{ W/cm}^2$ (porta aberta)

fator de sensibilidade: $1,18 \cdot 10^{-3} \text{ Acm}^2/\text{W} \rightarrow$ medida: $4,62 \cdot 10^{-5} \text{ W/cm}^2$ (porta aberta).

A medida de potência ótica para a lâmpada calculada foi: **$4,62 \cdot 10^{-5} \text{ W/cm}^2$** - em 365 nm com a mesma disposição de fendas, filtros, lentes e filmes utilizadas nas medidas de luminescência.

Filme de $\text{Eu}(\text{btfa})_3\text{bipy}$ (60 nm) - emissão em 615 nm; excitação em 365 nm :

fator de sensibilidade (tabelado): $6,86 \cdot 10^{-4} \text{ Acm}^2/\text{W} \rightarrow$ medida: $1,23 \cdot 10^{-3} \text{ W/cm}^2$ (porta fechada)

fator de sensibilidade: $1,23 \cdot 10^{-3} \text{ Acm}^2/\text{W} \rightarrow$ medida: $6,47 \cdot 10^{-4} \text{ W/cm}^2$ (porta aberta + porta-amostra)

fator de sensibilidade: $6,47 \cdot 10^{-3} \text{ Acm}^2/\text{W} \rightarrow$ medida: $2,96 \cdot 10^{-5} \text{ W/cm}^2$ (porta aberta + porta-amostra)

O valor calculado para a medida de potência ótica para o filme foi de **$2,96 \cdot 10^{-5} \text{ W/cm}^2$** .

Para este sistema a eficiência quântica foi calculada pela relação:

$$EQ = \frac{4,62 \cdot 10^{-5}}{2,96 \cdot 10^{-5}} = 64\%$$

Este valor está compatível com o valor medido de 63% para o complexo na forma de pó policristalino, calculado pelo Prof. S. Alves Junior⁶⁴ a partir de comparação com fósforos padrões.

5.9- Fotolitografia UV

O filme de $\text{Eu}(\text{btfa})_3\text{bipy}$ 60 nm foi sobreposto por uma máscara retangular de acetato de alguns milímetros, impressa com o símbolo da UFPE. O filme com a máscara foi exposto a um laser de nitrogênio pulsado durante alguns minutos varrendo-se toda superfície da máscara. A fotolitografia foi obtida após retirada da máscara, devido à inatividade ótica da porção desprotegida do filme, mostrada ampliada na fig. 5.50. A mesma fotolitografia UV foi obtida em filme produzido com uma dispersão de esmalte com $\text{Eu}(\text{btfa})_3\text{bipy}$.



fig. 5.50- Fotolitografia UV- após a retirada da máscara (acima), a imagem é formada pela luminescência vermelha do Eu (III) (abaixo) na área que havia sido protegida pela máscara.

A “degradação” ocorreu na área desprotegida, e portanto irradiada por UV.

5.10- Resultados da Microscopia de Força Atômica (AFM)

Através de Microscopia de Força Atômica foram registradas imagens em alta resolução da superfície dos diversos filmes moleculares produzidos por termoevaporação. Estas medidas foram realizadas com dois objetivos principais: visualizar a morfologia e estrutura dos nanofilmes para diferentes tipos de ligantes, e monitorar “in situ” o que ocorre durante o processo de “fotodegradação” UV, em escala molecular, utilizando AFM como sonda para o estudo dos mecanismos de fotodegradação UV.

Todas as análises foram conduzidas no Microscópio de Força Atômica Topometrix, modelo Accurex II e no Discovery, no Laboratório de Ultra-alta Resolução do PEMM/COPPE, UFRJ. Missões de estudo e trabalho foram executadas através de Projeto PROCAD (CAPES) tipo II (UFPE-COPPE/UFRJ).

Em geral, as imagens foram obtidas através de modo de não-contato, utilizando um *scanner* do tipo tripode de 100 μm e agulhas de silício (TopoMetrix 1660™) com constante de mola de aproximadamente 40 N/m, frequência de ressonância na faixa de 100-150 Hz e *set point* fixado entre 20-50 %.

Serão relatados inicialmente, a variação da microestrutura dos nanofilmes em função do tipo de ligante, espessura e parâmetros de deposição. Observa-se que o fator decisivo na definição da morfologia e estrutura dos filmes finos fabricados é o tipo de ligante. Dependendo do tipo de β -dicetona utilizada teremos uma microestrutura mais lisa, mais rugosa, ou com *clusters* de moléculas bem definidos, como mostra fig. 5.51.

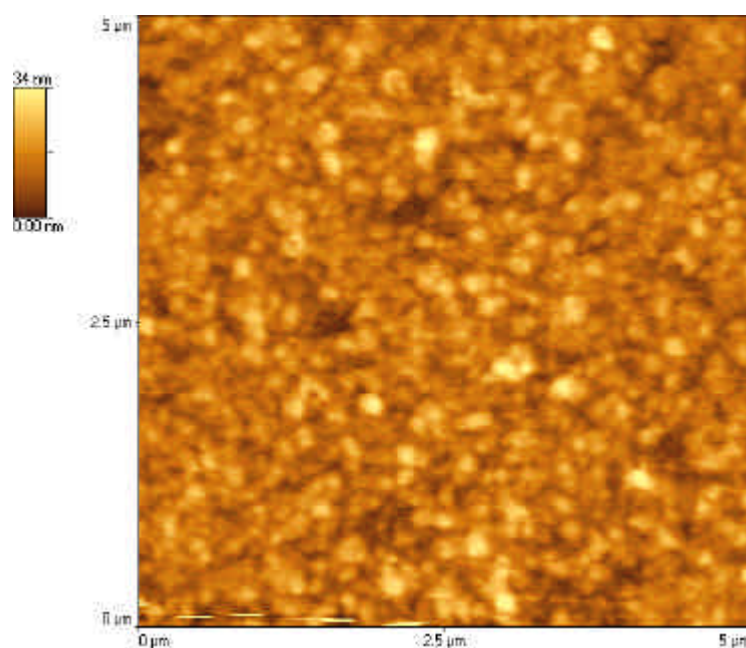


fig. 5.51- Imagens de AFM 5 x 5 μm do filme de $\text{Eu}(\text{tta})_3\text{bipy}$ de 60 nm de espessura.

Um exemplo de uma nanofilme rugoso é o de $\text{Eu}(\text{tta})_3\text{bipy}$ de 60 nm de espessura (figs.5.51 e 5.52 a,b). Através de imagens de $5 \times 5 \mu\text{m}$ de AFM, observa-se uma estrutura com tamanhos de grãos da ordem de 100-150 nm. O nanofilme de estrutura granular apresenta *clusters* de moléculas mais protuberantes distribuídos por toda superfície do filme. Estes agregados de moléculas maiores podem ser resultantes do próprio processo de termoevaporação. Provavelmente, durante o processo de evaporação os grupamentos de moléculas não se dissociam e depositam-se diretamente sobre o suporte vítreo. Ao longo do filme também detectou-se a presença de alguns defeitos, ou seja alguns pequenos vales que estão presentes em toda a superfície da amostra. Outra região do nanofilme foi observada e aspectos interessantes foram registrados. Nas imagens $5 \times 5 \mu\text{m}$ e $3 \times 3 \mu\text{m}$ da figs.5.52 a e b, nota-se a presença de um *cluster* de formato circular, ou seja, um agregado de grupamentos moleculares. Esta formação apresenta a mesma rugosidade que as demais regiões do filme com grãos da ordem de 100-150 nm, e aparece de forma isolada e aleatória sem qualquer padrão de repetição.

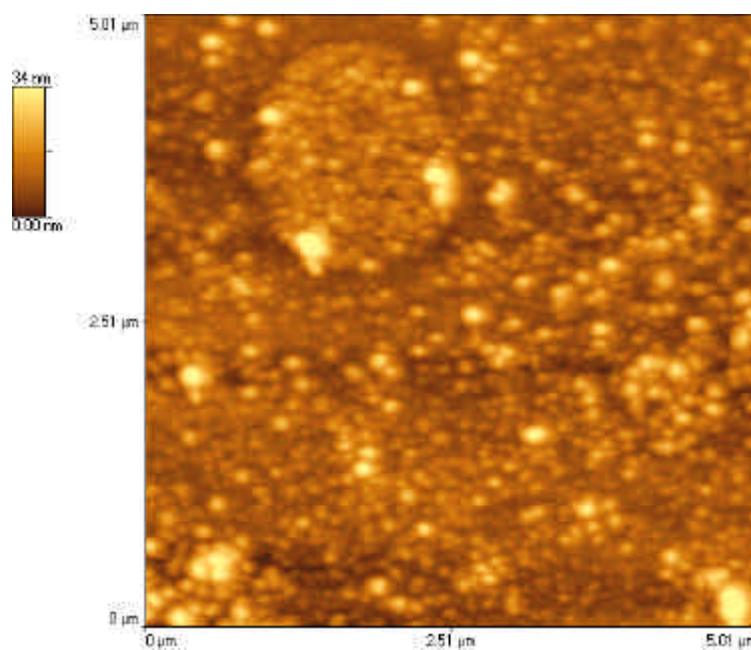


fig. 5.52a- Imagens de AFM $5 \times 5 \mu\text{m}$ para o filme $\text{Eu}(\text{tta})_3\text{bipy}$ de 60 nm.

Na imagem mais amplificada (fig. 5.52b) destaca-se o *cluster* de moléculas aglutinadas formado um círculo bem definido com alguns grupamentos maiores em quatro pontos em torno da borda. Estas formações estão provavelmente relacionadas a energia e defeitos da superfície, aderência e forças de interação. Como já foi dito anteriormente, este complexo ($\text{Eu}(\text{tta})_3\text{bipy}$) forma filmes de aspecto granular que cobre toda a superfície, destacando-se alguns grupamento mais espessos.

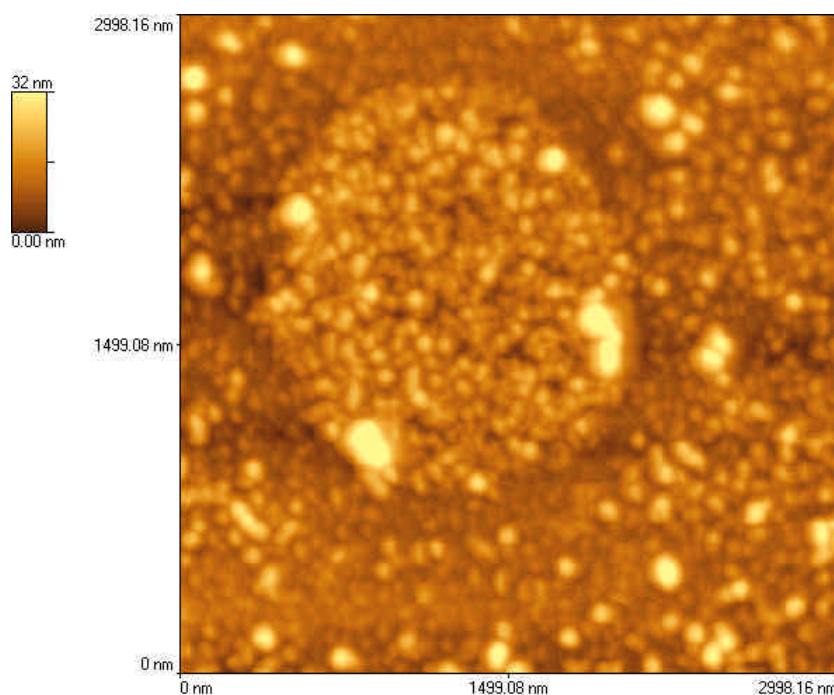


fig. 5.52b- Imagens de AFM 3 x 3 μm para o filme $\text{Eu}(\text{tta})_3\text{bipy}$ de 60 nm.

A figura 5.53 apresenta imagens de AFM 5 x 5 e 3 x 3 μm para o nanofilme $\text{Eu}(\text{btfa})_3\text{bipy}$ de 60 nm, uma das melhores opções para dosimetria UV. O nanofilme também tem um aspecto granular como o filme anterior de $\text{Eu}(\text{tta})_3\text{bipy}$, porém os grãos são bem menores, da ordem de 40-80 nm, conferindo ao filme uma menor rugosidade. Esta superfície mais lisa é formada por estes *clusters* de moléculas, e alguns defeitos de formação que também surgem ao longo do filme. Novamente tem-se um nanofilme constituído por grãos distribuídos sobre toda a superfície e alguns *clusters* mais protuberantes, formando, por exemplo, um triângulo com agregados de moléculas nas suas extremidades (fig. 5.53). As imagens das figs. 5.51 e 5.52 a e b) mostram como o filme de $\text{Eu}(\text{tta})_3\text{bipy}$ de 60 nm se assemelha ao de $\text{Eu}(\text{btfa})_3\text{bipy}$ de 60 nm (fig. 5.52). De forma geral, estes nanofilmes apresentam morfologia semelhante, assim como a própria estrutura dos precursores de partida. Os complexos $\text{Eu}(\text{btfa})_3\text{bipy}$ assemelha-se ao de $\text{Eu}(\text{tta})_3\text{bipy}$, e tem a mesma estrutura cristalina, ambos antiprisma quadrado distorcido. As β -dicetonas nestes complexos diferem muito pouco: tta possui um tienil no lugar do fenil no btfa, o que provavelmente não influencia muito sua estrutura geométrica, justificando talvez a semelhança da microestrutura dos nanofilmes fabricados.

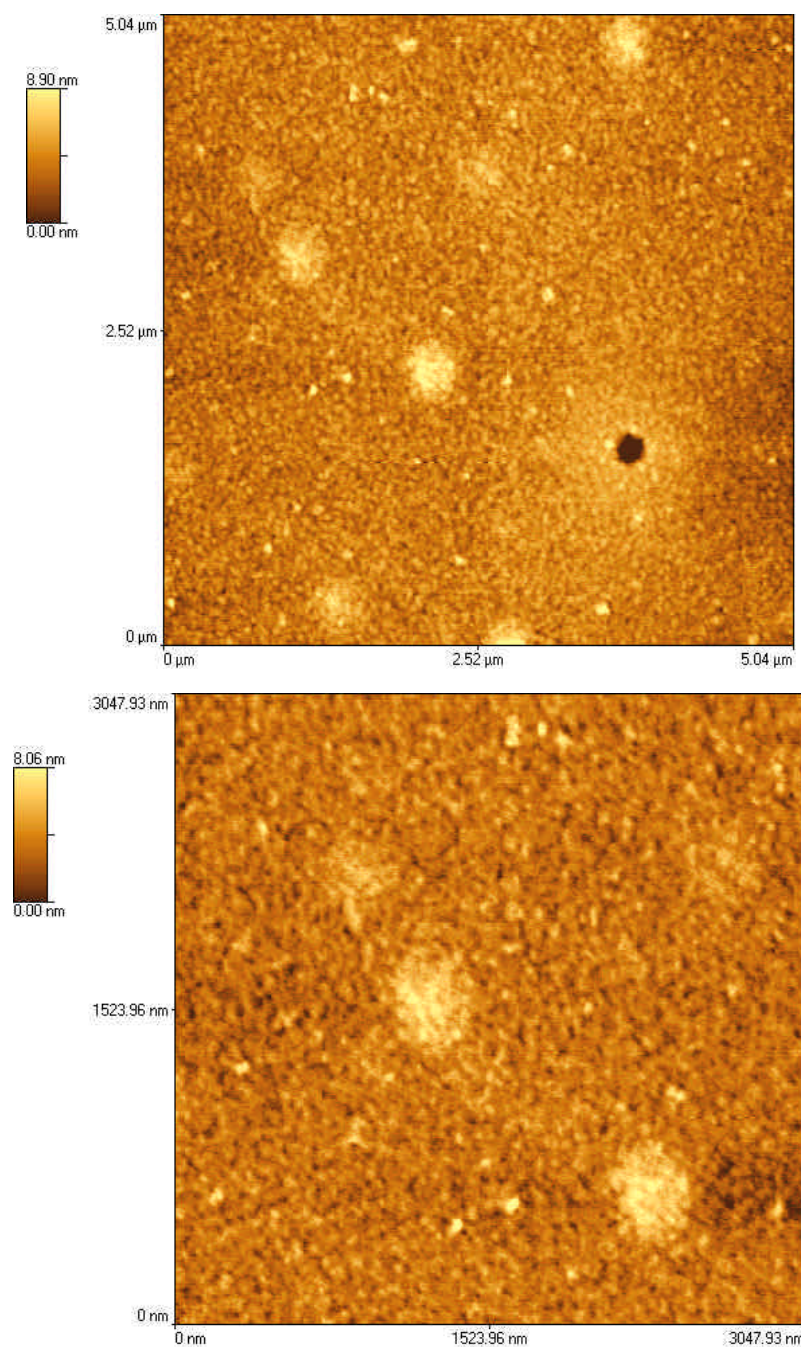


fig. 5.53- Imagens de AFM (5 x 5 μm e de 3 x 3 μm) para o filme de $\text{Eu}(\text{btfa})_3\text{bipy}$ de 60 nm.

As imagens de AFM para o nanofilme de $\text{Eu}(\text{hfc})_3\text{phen}$ de 60 nm (fig. 5.54), apresentam morfologia e microestruturas bastante distintas das anteriores. Este tipo de nanofilme apresenta um aspecto bem mais liso que os outros. Neste caso, não observa-se uma estrutura de grãos que cobre toda a superfície, porém uma morfologia pouco rugosa com alguns *clusters* mais protuberantes e pequenos defeitos, ou seja uma estrutura mais homogênea que as demais. Verifica-se que estes *clusters* mais espessos são escassos, e aparecem mais isoladamente em alguns pontos da superfície.

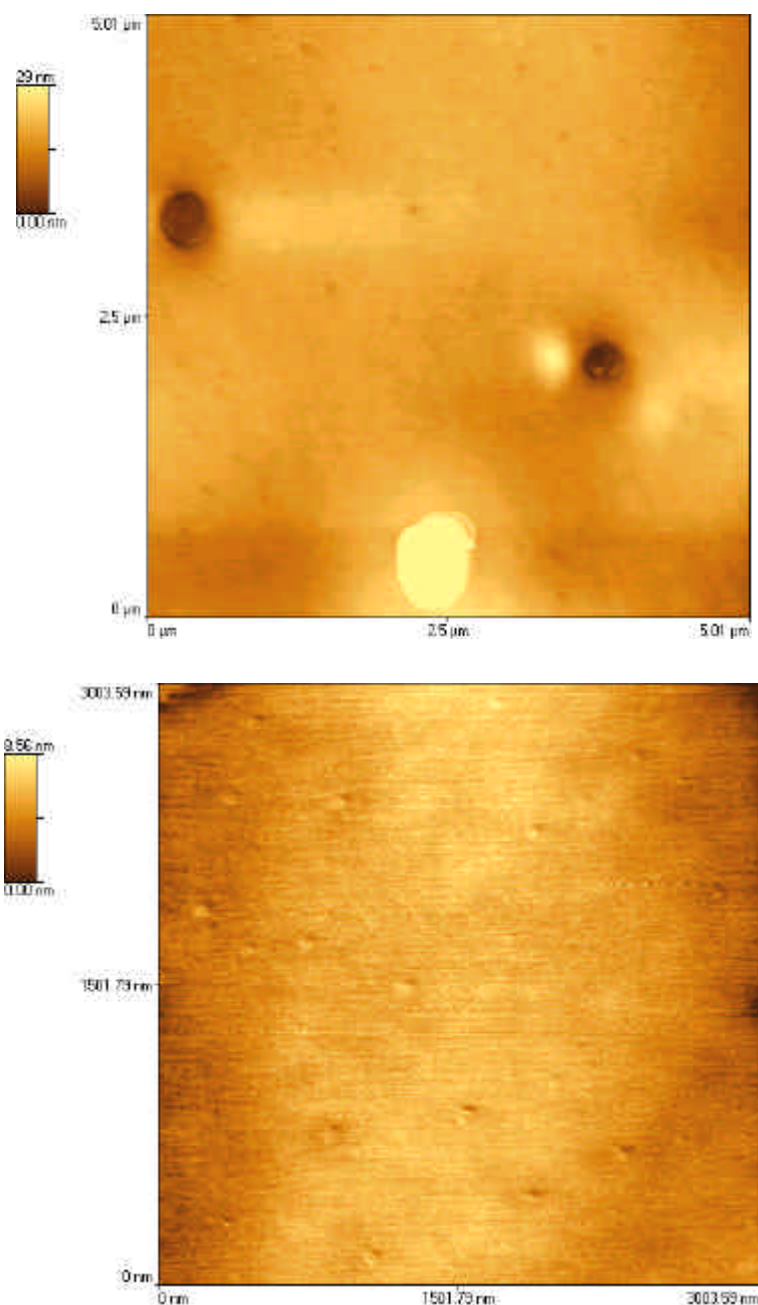


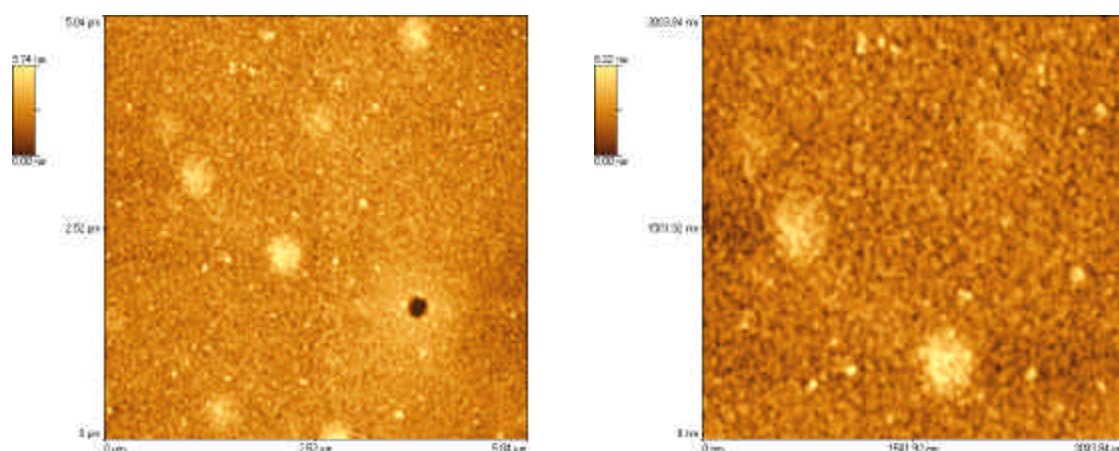
fig. 5.54- Imagens de (AFM) 5 x 5 μm e de 3 x 3 μm para o filme Eu(hfc)₃phen 60 nm.

Para este tipo de nanofilme, o composto precursor, Eu(hfc)₃phen, possui ligantes bastante distintos: a β-dicetona hfc (cânfora) e o próprio heterobiaryl, phen ao invés da bipy. A estrutura geométrica do ligante é bastante diferente quando comparada a dos complexos anteriores Eu(tta)₃bipy e Eu(btfa)₃bipy, que pode ser um dos motivos pela formação de um filme tão distinto dos apresentados anteriormente. Além disso, as características de aderência, e interação composto-superfície e os próprios defeitos no suporte vítreo (borossilicato) utilizado como substrato também contribuem para a morfologia obtida.

Ressalta-se também a volatilidade deste complexo, mostrada anteriormente pela curva de TGA (item 5.5). O $\text{Eu(hfc)}_3\text{phen}$ é bastante volátil e estável quando aquecido, evaporando sem qualquer decomposição, enquanto que os demais complexos termodecompõe e deixam resíduos que podem influenciar na microestrutura dos nanofilmes formados. Talvez esta propriedade justifique o aspecto tão bem comportado da microestrutura para este tipo de complexo. É difícil de se chegar a conclusões definitivas sobre as nanoestruturas dos filmes de complexos de lantanídeos obtidos pela técnica da termoevaporação, pois estamos tratando de um processamento sobre o qual não se tem controle, uma vez o sistema fechado sob alto vácuo e iniciada a evaporação. A nanoestrutura de cada filme é inerente a cada tipo de complexo, mas para termoevaporar cada composto os parâmetros de controle, como pressão do ambiente (em torno de 10^{-6} torr), tensão aplicada e a taxa de deposição dependem do tipo de complexo a ser evaporado, e são determinados ao longo do processamento. Não se pode ter um controle muito preciso sobre o tipo de morfologia que se deseja obter, pois ao começar a termoevaporação do complexo não se pode mais interferir no processo, a não ser interrompê-lo. Outro fator importante é rapidez com que o processo ocorre, inviabilizando ainda mais o controle sobre o mesmo.

Visando monitorar “in situ” as mudanças microestruturais como função da exposição à radiação UV, no caso, UV-A (365 nm), alguns filmes foram irradiados e sua morfologia foram analisada, através da sonda do AFM. A lâmpada utilizada foi de Hg (ref. F4P5BLB), UV-A. As figs. 5.55 a-d mostram o filme $\text{Eu(btfa)}_3\text{bipy}$ de 60 nm antes (fig. 5.54a), início (fig. 5.54b), depois de 3 h (fig. 5.54c) e ao final, totalizando uma exposição UV de 5,5 h (fig. 5.54d).

fig. 5.55a- Imagens de AFM para o filme $\text{Eu(btfa)}_3\text{bipy}$ de 60 nm, antes da exposição UV (365 nm).



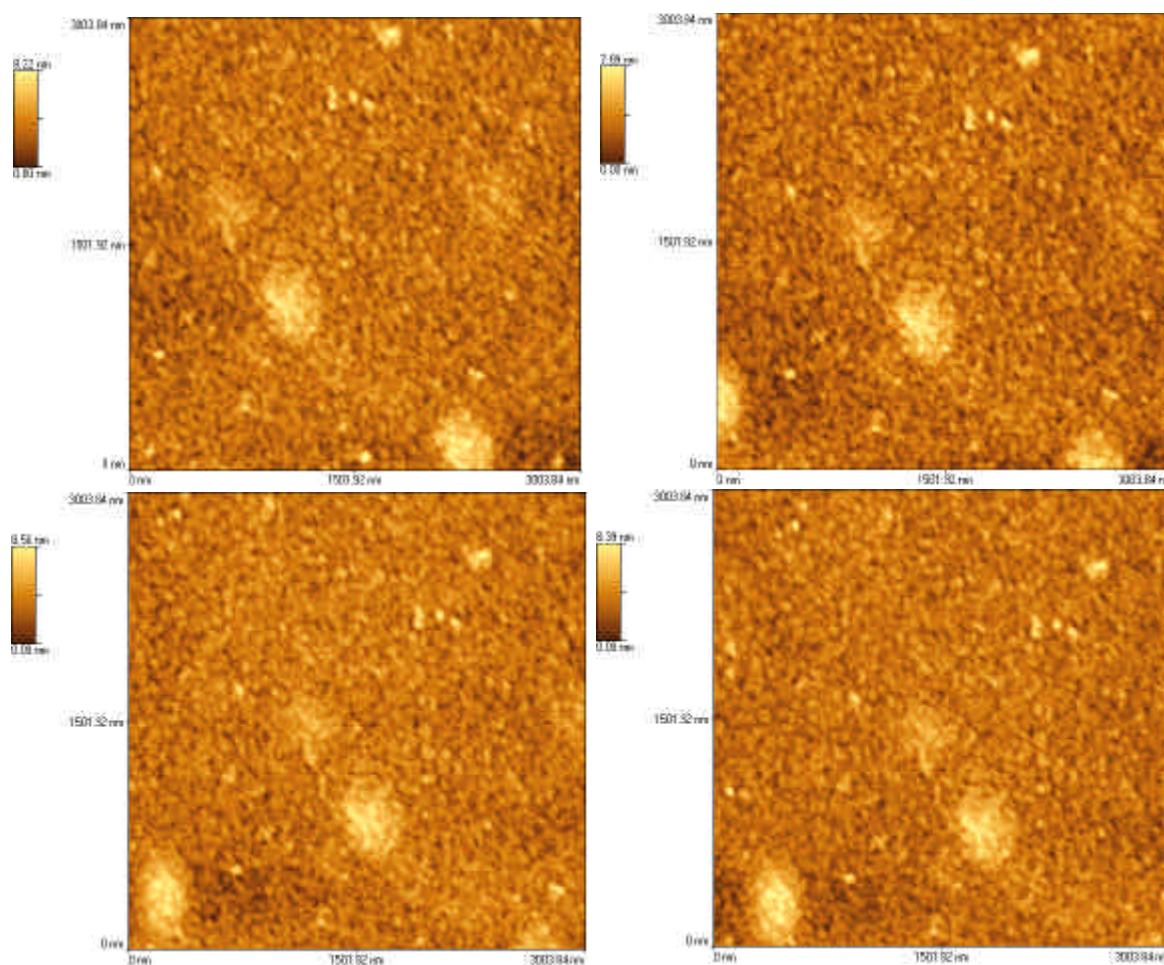


fig. 5.55b- Imagens de AFM para o filme Eu(btfa)₃bipy de 60 nm durante a irradiação UV (365 nm).

A fig. 5.55a) apresenta imagens do nanofilme de Eu(btfa)₃bipy de 60 nm antes de qualquer exposição à radiação UV. Na imagem de 5 μm, observa-se um filme de aspecto granular com *clusters* mais espessos distribuídos ao longo de toda superfície. A partir desta região de 5 μm, selecionou-se uma região de 3 μm. Na escala de 3 μm, destaca-se um triângulo formado por agregados de moléculas mais protuberantes nas suas extremidades.

Iniciou-se então a irradiação UV dos filmes, e monitorou-se em tempo real a “degradação” do filme acompanhando “in situ” através da sonda de AFM, para registro das possíveis alterações resultantes da irradiação UV. À medida que irradiamos o filme, verificou-se que a luminescência decresceu irreversivelmente e de forma gradativa, ou seja, o fenômeno de “fotodegradação” estava ocorrendo.

A fig. 5.55b) apresenta as imagens de AFM 3 x 3 μm durante os primeiros minutos até cerca de 1 h de exposição UV. Até mesmo na escala de 3 μm, pode-se observar a mesma microestrutura granular com *clusters* maiores distribuídos sobre toda superfície. A forma

triangular mostrada anteriormente na fig. 5.55a) mantém o mesmo aspecto e rugosidade. Nenhuma alteração microestrutural e na morfologia foi detectada. Note que esta figura se desloca devido ao *thermal drifting* (deslocamento da sonda de AFM durante as medidas), dificultando a monitoração numa área muito pequena. Por este motivo tomou-se novamente uma área 5 x 5 μm , a fim de encontrar-se o mesmo padrão anterior (a forma triangular). A fig. 5.55 c) apresenta imagens de AFM 5 x 5 μm e 3 x 3 μm após cerca de 3 h de exposição UV. Novamente, observou-se a mesma forma triangular na escala de até 3 μm e nenhuma mudança morfológica aparente ocorreu.

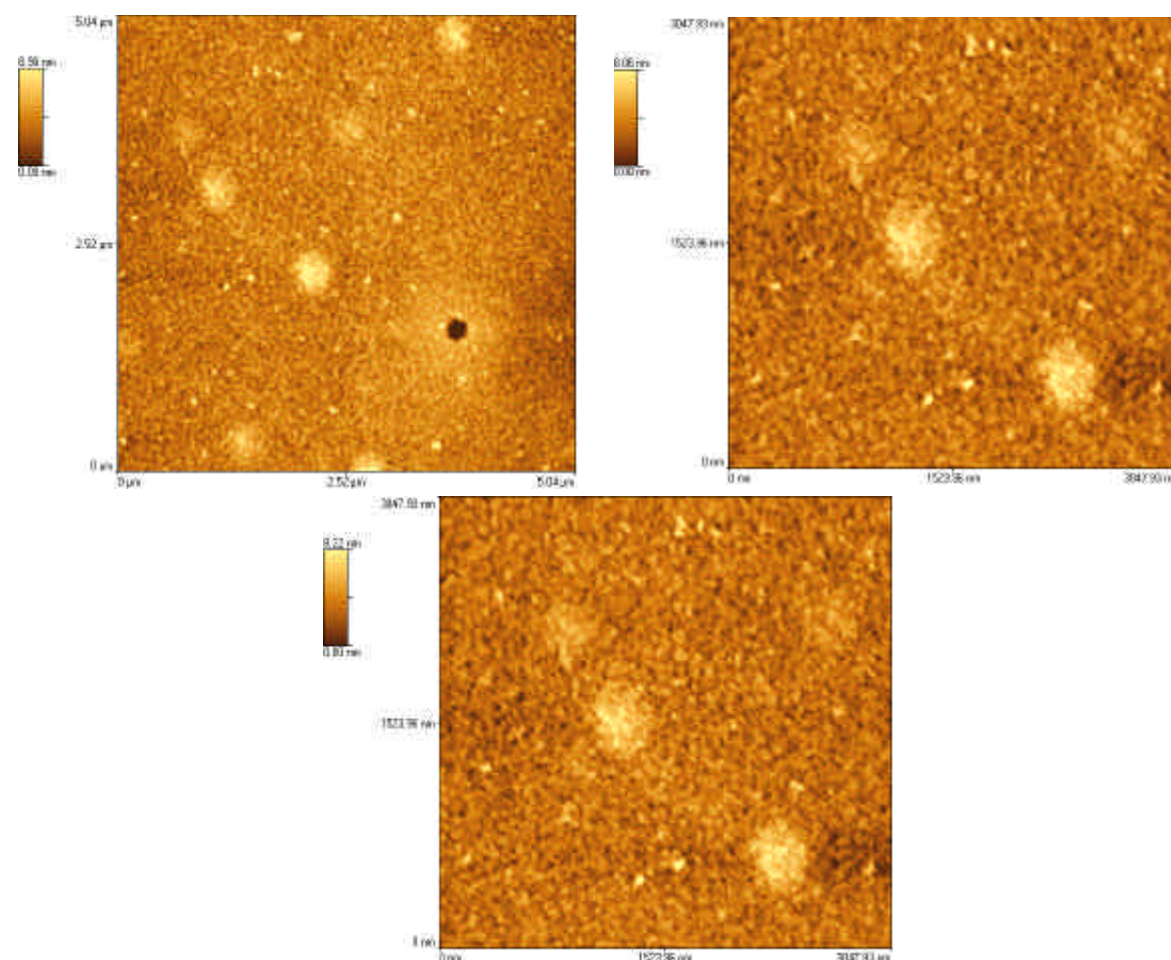


fig. 5.55c- Imagens de AFM do filme de $\text{Eu}(\text{btfa})_3\text{bipy}$ de 60 nm, após 3 h de exposição UV (365 nm).

Finalmente, a fig. 5.55d) apresenta imagens de AFM 5 x 5 μm da mesma região de partida, destacando-se uma região de 3 x 3 μm , incluindo a forma triangular em observação. Estas imagens foram obtidas após mais de 5 h de irradiação UV contínua. O filme apresentou o mesmo aspecto rugoso com *clusters* maiores sobre toda a superfície.

Comparando-se a fig. 5.55a), antes da degradação, com as figs. 5.55 b), c) e d), correspondendo respectivamente ao início, após cerca de 3 h e após cerca de 5,5 de exposição UV, pode-se dizer que não há qualquer diferença entre elas. Note que consegue-se manter a mesma região (o triângulo que tem suas extremidades limitadas por três *clusters* de moléculas) sob observação, apesar do *thermal drifting*, e percebe-se que nenhuma alteração é registrada. Não observa-se a formação ou desaparecimento de novos agregados de moléculas. A espessura não apresenta alterações detectáveis. Nem mesmo detecta-se aumento ou diminuição dos agregados de moléculas mais protuberantes. Nenhuma mudança na rugosidade é registrada, ou seja, o aspecto razoavelmente “liso” da amostra se mantém, e nenhum material parece estar se desprendendo do filme. Esta última observação será confirmada posteriormente, no item 5.10, pelos resultados obtidos do espectômetro de massa.

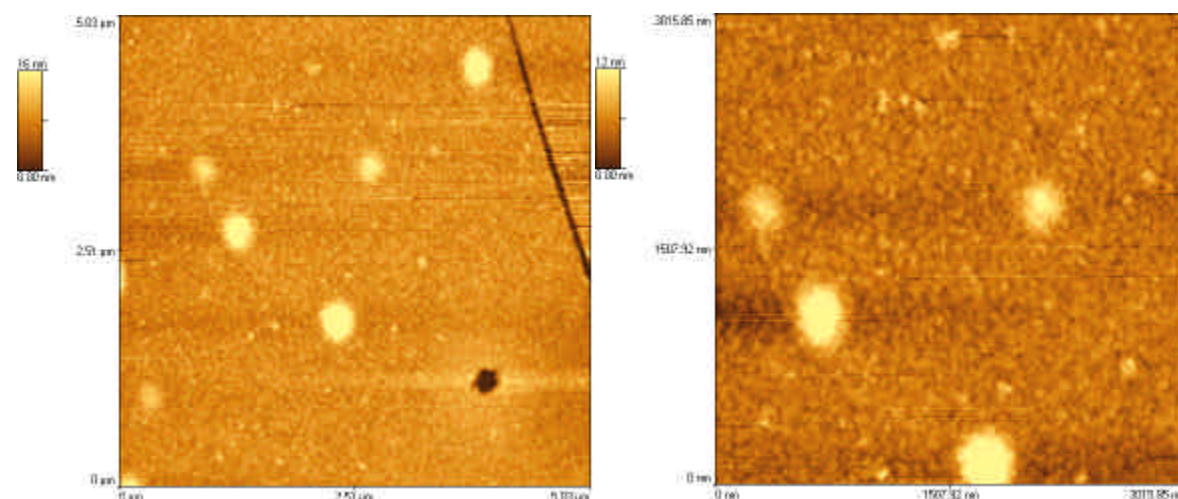


fig. 5.55d-Imagens de AFM do filme de $\text{Eu}(\text{btfa})_3\text{bipy}$ de 60 nm, após 5,5 h de exposição UV (365 nm)

O processo de “fotodegradação” inicia ao acionarmos a lâmpada de UV, conforme observado pela diminuição progressiva da luminescência do filme, no entanto, através do AFM não há evidências de que este fenômeno de “degradação” esteja ocorrendo.

A sonda de AFM não detecta as mudanças, nos levando a crer que, durante a “fotodegradação UV”, o próprio complexo de partida não sofre alterações estruturais perceptíveis. A espessura e rugosidade não se alteram e nenhuma perda de material é registrada, não se tratando portanto de um processo ablativo.

Este mesmo tipo de análise foi realizada para o nanofilme $\text{Eu}(\text{tta})_3\text{bipy}$ de 60 nm, e neste caso o filme foi irradiado por cerca de 48 h. As figs. 5.56 a-d correspondem às imagens dos filmes não-irradiados, durante as primeiras horas iniciais, e após 15 e 40 de exposição UV, respectivamente.

A fig. 5.56a mostra imagens de AFM 20 x 20 e 3 x 3 μm para o nanofilme $\text{Eu}(\text{tta})_3\text{bipy}$ 60 nm antes de qualquer exposição à radiação UV. A imagem 20 x 20 μm apresenta uma estrutura de filme pouco rugosa com regiões de maior concentração de agregados moleculares. A partir da imagem de 20 x 20 μm selecionou-se uma região menor (5 x 5 μm). Na escala de 5 μm , observa-se uma estrutura granular, onde os grãos estão distribuídos por toda a superfície destacando-se *clusters* maiores.

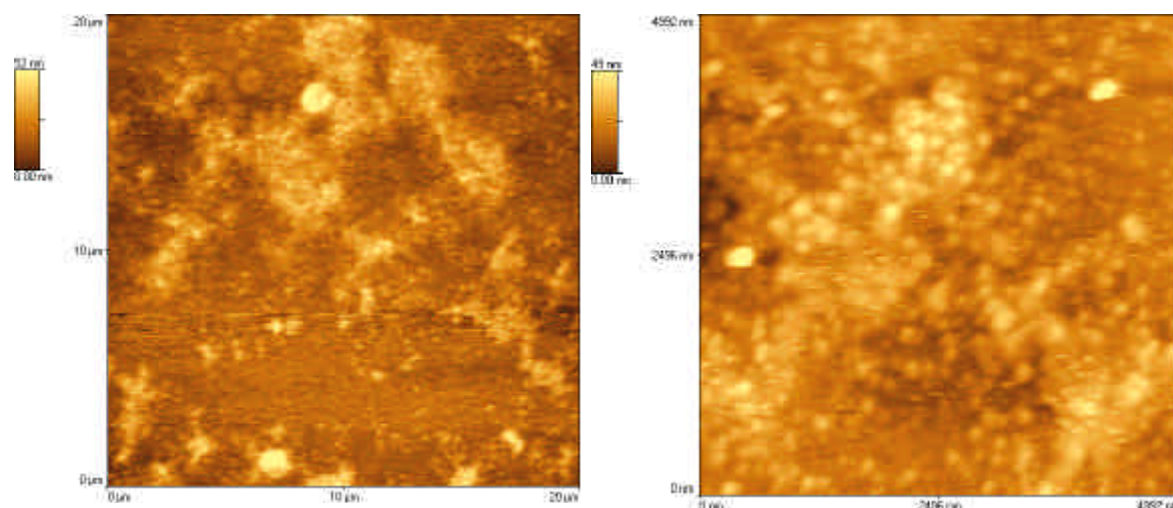


fig. 5.56a- Imagens de AFM para o filme $\text{Eu}(\text{tta})_3\text{bipy}$ de 60 nm, antes da exposição UV (365 nm).

As próximas figuras mostram uma seqüência de imagens, desde as primeiras horas de irradiação, até um total de 40 h de exposição UV. A fig. 5.56b) apresenta uma imagem 20 x 20 μm da mesma região inicial, destacando-se ao lado uma área de 5 x 5 μm . Neste caso, a amostra foi irradiada por alguns horas e observa-se que a mesma microestrutura, ou seja, aspecto granular com agregados de moléculas maiores.

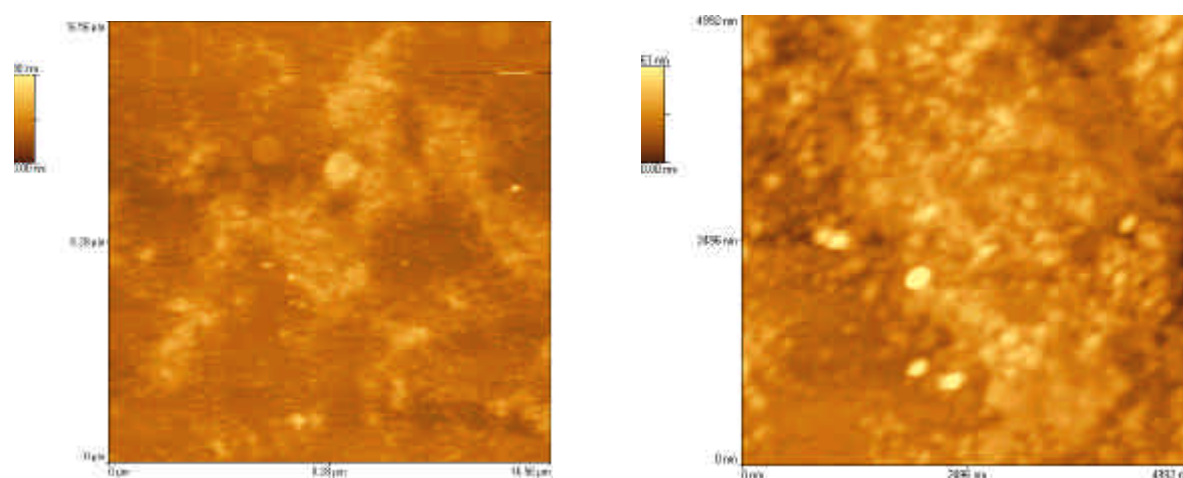


fig. 5.56b- Imagens de AFM para o filme $\text{Eu}(\text{tta})_3\text{bipy}$ de 60 nm, após as primeiras horas de irradiação UV (365 nm).

A fig. 5.56c) apresenta imagens de AFM correspondente a mesma região 20 x 20 μm da fig. 5.56b), neste caso, após 15 h de exposição UV. A área 5 x 5 μm selecionada diferiu da anterior (fig. 5.56b), a fim de analisarmos as diversas porções do filme. A mesma morfologia e aspecto microestrutural se mantiveram. Este mesmo comportamento foi observado para o filme de $\text{Eu}(\text{btf})_3\text{bipy}$, como foi discutido anteriormente. A mesma rugosidade e espessura foi obtida, ou seja, nenhuma mudança representativa foi detectada.

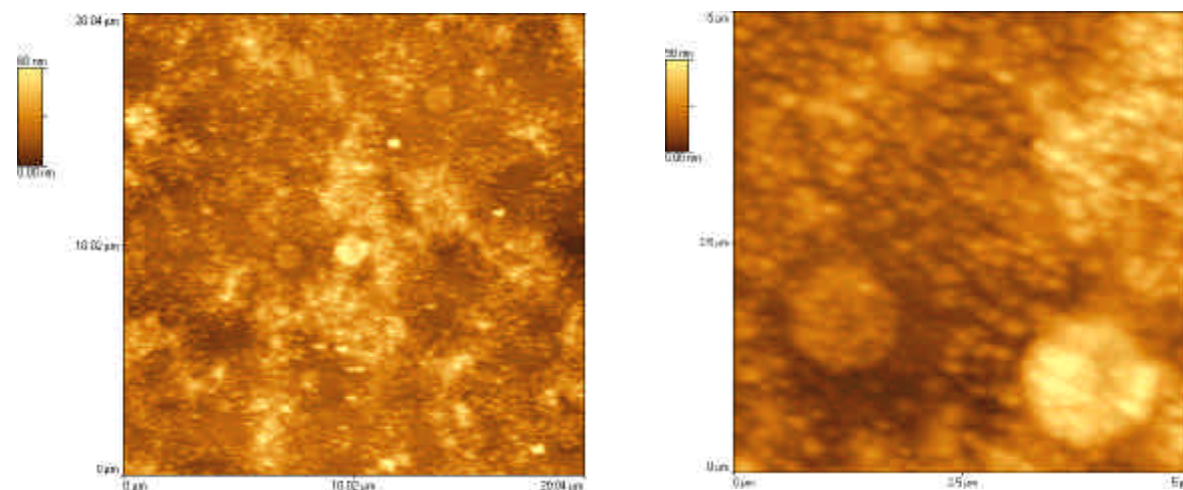


fig. 5.56c- Imagens de AFM do filme $\text{Eu}(\text{tta})_3\text{bipy}$ de 60 nm, após 15 h de irradiação UV (365 nm).

Finalmente, imagens de AFM 18 x 18 μm da mesma região anterior foi obtida após cerca de 40 h de exposição UV (fig. 5.56d). A partir desta imagem selecionou-se uma área 7 x 7 μm a fim de visualisarmos as possíveis modificações após a irradiação UV. Novamente observou-se a mesma microestrutura que as demais figuras descritas anteriormente.

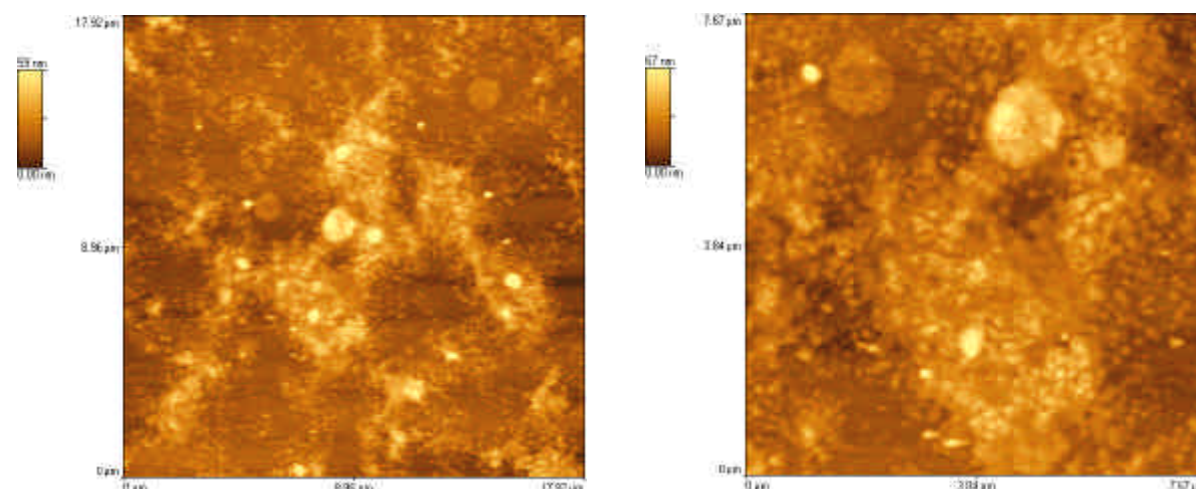


fig. 5.56d- Imagens de AFM para o filme $\text{Eu}(\text{tta})_3\text{bipy}$ de 60, após 40 h de irradiação UV (365 nm).

Inicialmente, selecionou-se uma região de 20 x 20 μm (fig. 5.56a), e dentro desta região acompanhamos uma área restrita de 5 x 5 μm . Na região de 20 x 20 μm percebemos o aspecto razoavelmente “liso” do filme formado com alguns agrupamentos mais protuberantes que se destacam. Na imagem 5 x 5 μm , nota-se a presença de vários *clusters* de moléculas distribuídos aleatoriamente sobre toda a amostra. Após as primeiras horas de irradiação, registramos, através de imagens de AFM 20 x 20 μm e 5 x 5 μm , que o aspecto pouco rugoso com grãos distribuídos sobre toda superfície não se alterou.

Após 15 h de irradiação UV contínua (fig. 5.56c), tomamos novamente a mesma região 20 x 20 μm , e dentro desta selecionamos uma área diferente de 5 x 5 μm , a fim de analisarmos o tipo de morfologia presente nas diversas porções do filme. Comparando-se a amostra antes da degradação e após cerca de 15 h de exposição UV, verifica-se que microestruturalmente o filme se mantém o mesmo. Nenhuma mudança ocorreu, e a rugosidade e morfologia também não se alteraram. Novamente não observamos formação ou desaparecimento de *clusters* de moléculas, e no entanto, a luminescência decresce continuamente.

Depois de 40 h de irradiação UV obteve-se as imagens de AFM da fig. 5.56 d). Estas imagens mostram que mesmo após a total supressão de luminescência do complexo precursor, ou seja, após a total “fotodegradação” do filme, o mesmo manteve a microestrutura, morfologia e rugosidade inalteradas para as diversas regiões, tanto para escala de 20 μm como para alguns microns. Estas medidas foram repetidas diversas vezes e também foram realizadas em outros tipos de filmes ($\text{Eu(fod)}_3\text{bipy}$ e $\text{Eu(fod)}_3\text{phen}$) e os resultados obtidos foram sempre os mesmos, confirmando que nenhuma mudança na estrutura dos filmes ocorre.

Aparentemente, como já foi dito anteriormente, nenhum material se desprende da amostra durante a exposição UV, pois nenhuma mudança microestrutural ou morfológica é observada, e a conformação geométrica dos compostos se mantém após a “fotodegradação”.

De acordo com estes resultados, não há indícios de alteração de simetria, tornando o composto não-luminescente sob ação dos raios UV, ou alteração de sítios ativos luminescentes devido a perdas de material.

Conforme apresentado na seção seguinte, a espectrometria de massa não detecta alterações de massa ao longo da “fotodegradação”, confirmando a natureza não-ablativa deste processo, estando de acordo com as medidas realizadas por AFM.

5.11- Espectometria de Massa

Através das medidas de microscopia de força atômica dos filmes sob exposição UV, foi mostrado na seção anterior que o processo de “fotodegradação” por UV não envolve mudança na microestrutura e morfologia dos filmes fabricados. A rugosidade, assim como a espessura dos filmes, também não se alteram, não havendo indicação de perda de massa durante a exposição à radiação UV. Visando confirmar estes últimos resultados, foram realizadas medidas de espectometria de massa com o filme de complexo $\text{Eu}(\text{btfa})_3\text{bipy}$ de 60 nm, o filme que se mostrou mais interessante para dosimetria de radiação UV.

As medidas foram realizadas num sistema utilizado para medidas de efusão desenvolvido no laboratório de Recobrimento de Superfície da COPPE/UFRJ. O sistema empregado constitui-se de uma câmara a vácuo, bombardeada com um sistema de bomba turbo molecular, dotada de um tubo de quartzo e um analisador de massa do tipo quadrupolo, montado *off axis*. Experimentos de efusão de gases foram realizados dentro deste tubo de quartzo evacuado, enquanto as pressões parciais dos gases foram monitorados por um analisador de massa quadrupolo. Antes de iniciar os experimentos, o tubo foi aquecido a 1000°C por algumas horas, para em seguida se evacuar o sistema até atingir uma pressão da ordem de 10^{-8} torr. Para as medidas realizadas com as nossas amostras, foi montado sobre o tubo de quartzo um apoio sobre o qual foi instalada uma lâmpada UV de Xe (200 W) com filtro UG11.

Após atingir o vácuo desejado ($3 \cdot 10^{-8}$ torr), foi registrado um espectro de massa representativo dos gases residuais do sistema com a amostra posicionada no tubo de quartzo sem irradiação UV (fig. 5.57a). Em seguida a lâmpada UV foi ligada, e o espectro de massa (fig. 5.57b) foi registrado continuamente, com o objetivo de se detectar uma possível eliminação de gases da amostra ou até mesmo um produto de emissão resultado de fragmentação de moléculas constituintes do filme.

Analisou-se os padrões obtidos antes (fig. 5.57a) e durante a exposição UV (fig. 5.57b), não se detectando nenhuma alteração significativa no espectro. O espectômetro utilizado é capaz de detectar variações de pressões da ordem de 10^{-12} torr, e no entanto, nenhuma mudança relevante foi registrada. Mudanças observadas na faixa de 10^{-12} torr de intensidade está no nível de ruído de detecção, não tem significado.

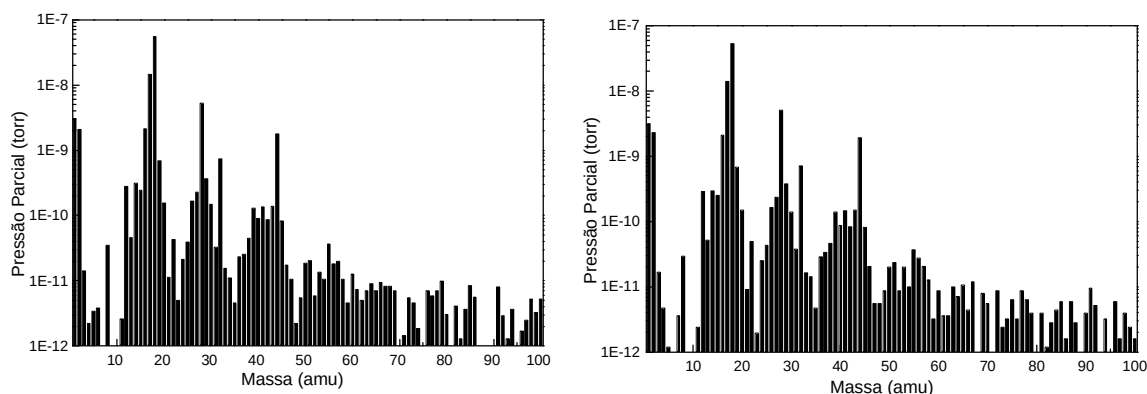


fig. 5.57a) Espectros de massa por efusão gasosa com o filme $\text{Eu}(\text{btfa})_3\text{bipy}$ de 60 nm, antes da irradiação UV e b) durante irradiação UV.

Os vários espectros obtidos sem e com exposição à radiação UV foram subtraídos e verificou-se que a mudança mais significativa ocorreu para massas de 44 uma, ou seja, para o CO_2 . A fim de verificar com melhor definição esta variação, procedeu-se a próxima medida realizada do seguinte modo: introduziu-se a amostra no tubo de quartzo, e registrou-se continuamente a variação da massa, ligando e desligando a fonte de UV. Estes resultados são mostrados nas figs. 5.58 e 5.59.

Inicialmente, tomou-se o filme fino depositado sobre o substrato vítreo, e monitorou-se a variação da pressão do CO_2 com a presença e ausência da radiação UV. A fig. 5.58 mostra que ao ligar a lâmpada UV, uma variação na pressão do CO_2 é registrada, e ao desligar a lâmpada, a pressão do CO_2 se mantém constante. Repetiu-se o mesmo procedimento anterior, agora para o substrato vítreo apenas, previamente limpo, sem qualquer filme depositado sobre ele (fig. 5.59). Esta medida visa detectar se a variação da pressão do CO_2 advinha do substrato vítreo, já que o filme não é auto-suportado. O gráfico mostra um comportamento semelhante ao do substrato com o filme molecular.

Conclui-se que a mudança da pressão do CO_2 advém da própria lamínula vítrea utilizada como substrato. Pode-se, então confirmar que o fenômeno da “fotodegradação UV” da luminescência do complexo estudado não está relacionado com perda de massa do material durante a exposição UV, ou seja, o processo não é ablativo.

As medidas foram repetidas diversas vezes e os mesmos resultados foram obtidos.

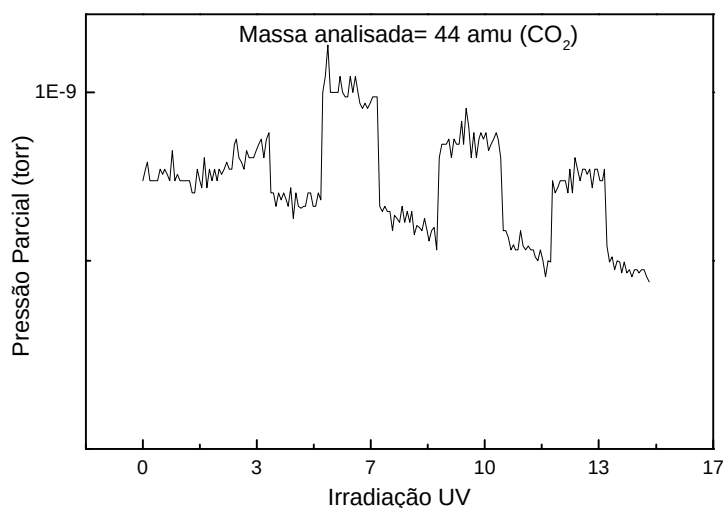


fig. 5.57- Variação da pressão parcial do CO_2 em função da incidência de radiação UV, para o filme de 60 nm de $\text{Eu}(\text{btfa})_3\text{bipy}$ sobre substrato vítreo.

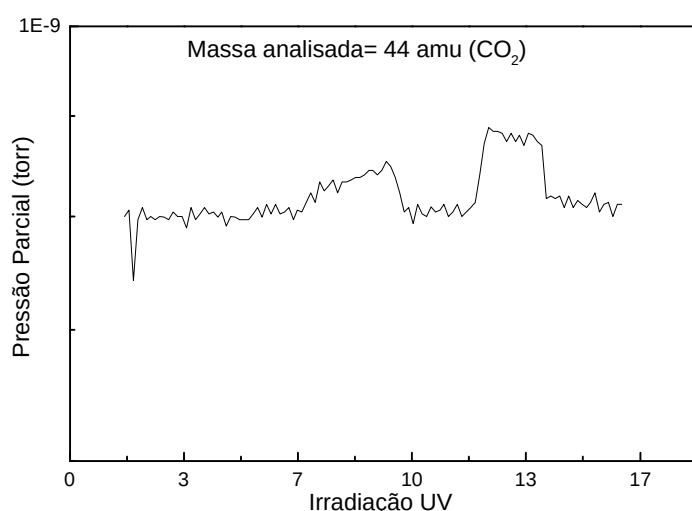


fig. 5.58- Variação da pressão parcial do CO_2 em função da incidência de radiação UV, para o substrato vítreo.

Analisando-se as medidas de AFM e de Espectrometria de Massa, conclui-se que a “fotodegradação UV” do complexo fotônico não envolve qualquer alteração morfológica ou de massa no filme do complexo. As mudanças podem estar ocorrendo através de aparecimento de sítios não radioativos por transferência de energia. Nas perspectivas descreveremos uma série de etapas a serem cumpridas a fim de se analisar melhor os mecanismos envolvidos no processo de supressão controlada da luminescência dos complexos por exposição à radiação ultravioleta.

5.12- O dispositivo N-DOMO I e a empresa Ponto Quântico S&D

A partir dos resultados apresentados, foi desenvolvido um modelo comercial de dosímetro de UV para uso pessoal, utilizando como parte ativa o produto constituído pela emulsão do complexo $\text{Eu}(\text{btfa})_3\text{bipy}$ em esmalte de nitrocelulose, na forma de filme preparado por *spin-coating*.

A fig. 5.59 mostra o “nanodosímetro molecular de UV” denominado N-DOMO I, apresentado no mês de agosto de 2002 no Salão e Fórum de Inovação Tecnológica, no Expo CenterNorte, em São Paulo.

O dispositivo é produzido pela empresa Ponto Quântico Sensores & Dosímetros, incubada no NECTAR/ UFPE, e constitui o modelo mais simples de uma série da família N-DOMO. Ao contrário da versão I, que necessita ser enviado à empresa para leitura periódica da dose de UV acumulada (ver esquema na fig. 5.59), a versão II permitirá a leitura independente da dose, enquanto que o N-DOMO III, tema de uma segunda tese em andamento, utiliza processo inédito híbrido de leitura de dose envolvendo eletroluminescência, com patente recentemente depositada¹⁸² através de colaboração UFPE-PUC-RIO, desenvolvida no âmbito da Rede de Nanotecnologia Molecular e de Interfaces - RENAMI, do CNPq.

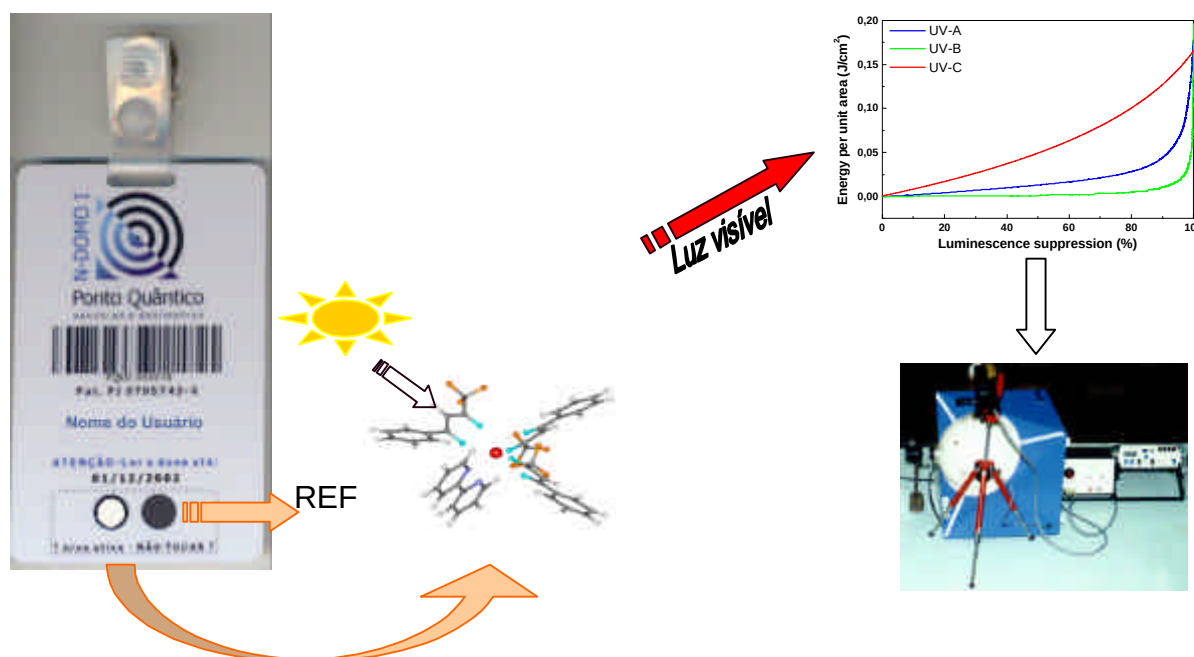


Fig. 5.59 - Dosímetro de UV de uso pessoal N-DOMO I, produzido pela PQS&D (NECTAR/UFPE).

Capítulo 6 - Conclusões e Perspectivas

6.1- Conclusões

No presente trabalho foi desenvolvido um novo produto, um nanofilme molecular, com propriedades fotônicas, que deu origem a um dispositivo de dosimetria de radiação UV caracterizado pelo ineditismo, bem como pela seletividade, sensibilidade e portabilidade.

O projeto associou pesquisa fundamental e aplicada, chegando à elaboração de protótipo, e em seguida modelo comercial, apresentado em conferências internacionais e em Salão de Inovação Tecnológica em São Paulo, através de empresa incubada na UFPE.

O dispositivo N-DOMO I, o mais simples, consiste numa parte ativa, um nanofilme molecular, cuja luminescência se degrada irreversivelmente com a dose de radiação UV recebida, medindo de forma cumulativa a dose, através de efeito memória da supressão gradativa da luminescência de complexo de caso Eu^{3+} . O sinal é facilmente mensurável, resultando em medidas numéricas absolutas quando associadas a curvas de calibração.

Um extenso estudo foi feito, viabilizando desenvolvimento dos dosímetros com características que mimetizassem a pele humana quanto ao efeito memória referente aos danos causados pelo UV, faixas de sensibilidade compatíveis às indicadas pela OMS, e seletividade.

O dispositivo produzido é caracterizado pela sensibilidade, seletividade, portabilidade e baixíssimo custo, podendo ser usado em grupos de trabalhadores que são expostos em seus ambientes de trabalho, contribuindo para a prevenção de câncer de pele e outras afecções causadas pelo UV solar ou de fontes artificiais.

O efeito da dose de radiação UV na supressão gradativa das propriedades fotônicas do produto desenvolvido é cumulativa e seletiva - o sistema não é afetado por raios-X, por exemplo. A sensibilidade do dosímetro projetado pode ser ajustada variando-se a espessura do filme ou a concentração de complexo, para as dispersões em esmalte.

Medidas de espectroscopia ótica permitiram a caracterização do produto para ser utilizado como parte ativa do dosímetro, e medidas termoquímicas guiaram a escolha de novos sistemas. Técnicas de Microscopia de Força Atômica e Espectometria de Massa utilizadas para o acompanhamento *in situ* da evolução dos nanofilmes nos mostraram que durante este processo a microestrutura do filme não se altera e nenhum material é perdido, fazendo com que o processo, inicialmente dado como ablativo, fosse definido como não ablativo, dando margem para a possibilidade do envolvimento de outros mecanismos, ainda não comprovados.

6.2- Perspectivas

É de suma importância a detecção da dosagem de UV, em particular para a prevenção do câncer de pele, mas também para controle ambiental, de processos industriais e na área médica, para uso terapêutico.

Pretende-se caracterizar complexos com outros tipos de ligantes, indicando cada tipo para aplicações específicas. Para aplicações em condições extremas, pretende-se desenvolver um sistema com mais de um tipo de complexo, com leitura de dose através de uma matriz de sinais, interpretada por análise multivariada.

Pretende-se analisar outros fatores que possam vir a ser importantes na definição do mecanismo da supressão controlada das propriedades fotônicas do material, ainda não comprovado.

Pretende-se realizar experimentos e ações complementares:

- ↳ Adaptação do sistema de análise térmica - DSC/DTA/TGA para medidas em função da exposição à radiação UV;
- ↳ Medidas de EXAFS na borda do íon central do complexo, em função da dose de UV recebida, para análise de possíveis alterações de ordem local e fator Debye Waller, separando-se desordem térmica e estrutural;

A análise fotoquímica destes complexos em solução^{78,79,104} também será importante para se obter medidas complementares para se analisar melhor os mecanismos envolvidos no efeito memória observado.

Ainda se faz necessário a elaboração de uma película de proteção que não absorva UV para aplicações do filme fino em dosímetros mais precisos. A forma de esmalte é atualmente mais viável nos modelos comerciais.

A cooperação com médicos dermatologistas e oncologistas permitirá uma análise personalizada em função da classificação dos tipos de pele humana definidos pela OMS.

Com o objetivo de tornar o dispositivo ainda mais preciso, sem haver necessidade de maiores cuidados na leitura da dose por exposição UV, pretende-se desenvolver finalmente o mesmo sistema utilizando-se como fonte de inspeção a radiação infravermelha via processo *up-conversion*. O mesmo processo de degradação utilizando eletroluminescência para inspeção é assunto de uma segunda tese, em andamento no grupo.

Referências

- [1] Tecotzky, Mel; "1787-1987 Two Hundred Years of Rare-Earths", Eds. K. A. Gschneidner Jr. and J. Capellen-North Holland, Amsterdam (1987). Urbain, G.; Weiss, P. e Tromb, F.; C. R. Acad. Sci., 200, 2132 (1935).
- [2] Samelson, H.; Brecher, C. e Lempicki, A.; J. Chem. Phys., 64, 10 (1967).
- [3] Blasse, G. e Grabmaier, B.C.; "Luminescent Material", Ed. Springer Verlag Berlin Heidelberg, Alemanha (1994).
- [4] Sabbatini, N.; Guardigli, M. e Lenh, J-M; Coord. Chem. Rev., 123, 201 (1993).
- [5] Mathis, G.; Mirelli, F.; Vuguier, S. e Darbouret, B.; Anticancer Research, 17, 3011 (1997).
- [6] Sabbatini, N.; Guardigli, M., Bolletta F., Manet, I. E. Ziessel, R.; Angew Chem. Int. Ed. Engl., 33(14), 1501 (1994).
- [7] Yuan, J. e Matsumoto, K.; Anal. Chem., 70(3), 596 (1998).
- [8] Bagatin, I. A. e Toma, H. E.; New J. Chem, 24 (11), 841 (2000).
- [9] Mathis, G.; Clin Chem., 39, 1953 (1993).
- [10] Diamandis, E. P.; Clin. Biochem., 18,105 (1998).
- [11] Ci, Y-X; Yang, X-D e Chang, W-B; J. Immunol. Methods, 179, 233 (1995).
- [12] Bünzli, J-C e Choppin, G. R.; "Lanthanides Probe In Life, Medical and Environmental Science", Ed. Elsevier, Amsterdam (1989).
- [13] da Silva; J.E.C.; "Geração e Controle das Cores-Luz Primárias em Materiais Vítreos Dopados com a Triade de Lantanídeos"; Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Pernambuco (1998).
- [14] Lee, R.Y. e Kim, S.W.; J. Luminesc., 93, 93 (2001).
- [15] da Silva; J. E. C.; "Vidros Especiais para Dispositivos Fotônicos baseado no Controle de Coordenadas Cromáticas: precursores para sensores visuais"; Tese de Doutorado, Universidade Federal de Pernambuco (2001).
- [16] Silva, J.E.C.; Malta, O.L.; de Sá, G.F. e Santa-Cruz, P.A.; J. Lumin., 72-74, 270 (1997).
- [17] Silva, J.E.C.; de Sá, G.F. e Santa-Cruz, P.A.; J. Alloys and Comp., 323-324, 336 (2001).
- [18] Guinhos, F.C.; Nóbrega, P.C. e Santa-Cruz, P.A.; J. Alloys and Comp., 323-324, 358 (2001).

- [19] Gibart, P.; Auzel, F.; Guillaume, J-C e Zahraman; Jpn. J. Appl. Phys., 35, 4401 (1996).
- [20] de Sá, G.F.; Alves Jr., S.A.; da Silva; B.J.P. E da Silva Jr., E.F.; Opt. Mat., 11(1), 23 (1998).
- [21] de Sá, G.F.; Malta, O.L., Donegá, C.M.; Simas, A.M.; Longo, R.L; Santa-Cruz, P.A. e da Silva Jr., E.F.; Coord. Chem. Review, 196, 165 (2000).
- [22] Santa-Cruz, P.A. e Gameiro, C.G.; Patent # PI9705743-6, RPI 1490, 187-188, 27/07/1999.
- [23] Gameiro, C.G.; da Silva Jr., E.F.; Alves Jr., S.A.; de Sá, G.F. e Santa-Cruz, P.A.; Mat. Sci. Forum, 315-317, 249 (1999).
- [24] Gameiro, C.G.; da Silva Jr., E.F.; da Silva Jr., S.A.; de Sá, G.F. e Santa-Cruz, P.A.; Proc. of World Ceramics Congress and Forum on New Materials, 9th CIMTEC, p.233, SX-VIII, Itália, 14-19 Junho (1998).
- [25] Gameiro, C.G.; da Silva Jr., E.F; Alves Jr., S.; de Sá, G.F. e Santa-Cruz, P.A; J. Alloys and Comp., 323-324, 820 (2001).
- [26] Gameiro, C.G.; da Silva Jr., E.F; Alves Jr., S.; de Sá, G.F. e Santa-Cruz, P.A; J. Alloys and Comp., no prelo.
- [27] Gschneidner, K.A. e Eyring, L.; "Handbook on Physics and Chemistry of Rare Earth"; cap. 25; Ed. North-Holland, Amsterdam (1979).
- [28] Thompson, L.C.; J. Inorg. Nucl. Chem., 25, 819 (1963).
- [29] Kundra, S.K. e Thompson, L.C.; J. Inorg. Nucl. Chem., 30, 1847 (1968).
- [30] Cherles, R.G. e Riedel, E.P.; J. Inorg. Nucl. Chem., 259, 715 (1967).
- [31] Sato, S.; Wada, M. e Seki, T.; Jpn. J. of Appl. Phys., 7, 7 (1968).
- [32] Selbin, J.; Ahmad, N. e Bhacca, N.; Inorg. Chem., 10(7), 1384 (1971).
- [33] Moshier, R.W. e Sievers, R.E.; "Gas Chromatography of Metal Chelates", Ed. Pergamon Press, Oxford (1965).
- [34] Bünzli, J-C; Plancharel, D. e Pradervand, G-O; J.Phys.Chem., 93, 980 (1989).
- [35] Mehrotra, R.C.; Bohra, R. e Gaur, D.P.; "Metal β -diketonates and Allied Derivatives", Ed. Academic press, Londres (1978).
- [36] Auzel, F; Lipinska-Kalita, K. E.; Santa-Cruz, P. A.; Opt. Mat., 1(5), 75 (1996).
- [37] Lyle, S.J. e Wittis, A.D.; Inorg Chim. Acta, 5:3, 482 (1971).

- [38] Leipoldt, J.G.; Bok, L.D.C.; Basson, S.S. e Laubsher, A.E.; J. Inorg. Nucl. Chem., 38, 147 (1976).
- [39] Boyens, J.C.A. e Villiers, J.P.R.; J. Cryst. Mol. Struct., 1, 297 (1971).
- [40] Onuma, S.; Inoue, H. e Shibata, S.; Bull. of the Chem. Soc., 49 (3), 644 (1976).
- [41] Mattson, S.M.; Abrasom, E.J. e Thompson, L.C.; J. of the Less-Common Metals, 112, 373 (1985).
- [42] Thompson, L.C. e Kuo, S.C.; Inorg. Chim. Acta, 149, 305 (1988).
- [43] Holz, R.C.; "Spectra of Europium Beta-Diketonates Adducts"; Dissertação de Mestrado, Universidade de Minnesota Duluth, EUA (1986).
- [44] Raven, L.; "Isomers of Europium Beta-Diketonates"; Dissertação de Mestrado, Universidade de Minnesota Duluth, EUA (1991).
- [45] Holz, R.C. e Thompson, L.C.; Am. Chem. Soc., 32 (23), 5251 (1993).
- [46] William, K.S.; "Fluorescence Emission Spectra of Various Rare Earth Heterocyclic Nitrogen Complexes"; Dissertação de Mestrado, Universidade de Minnesota Duluth, EUA (1992).
- [47] Thompson, L.C.; Marvin, J.R. e Bettenberg, N.C.; JACS, 180, 229 (1992).
- [48] Ito, N. K.; "Synthesis and Structure Determination of Europium Tris Beta-Diketonates Adducts"; Dissertação de Mestrado, Universidade de Minnesota Duluth, EUA (1994).
- [49] Lee, J.; "Rare Earth Ion Complexes of TTFA (thenoyltrifluoroacetone)"; Dissertação de Mestrado, Universidade de Minnesota Duluth, EUA (1994).
- [50] Moser, D.F.; "Adducts of Rare Earth Beta-Diketonates"; Dissertação de Mestrado, Universidade de Minnesota Duluth, EUA (1996).
- [51] de Andrade, A.V.M.; Longo, R.L.; Simas, A.M. e de Sá, G.F.; J.Chem. Soc. Faraday Trans., 92 (11), 1835 (1996).
- [52] Gupta, R. e Sareen, V.; J. Fluorine Chem.; 76, 149 (1996).
- [53] Malta, O.L.; Couto dos Santos, M.A., Thompson, L.C. e Ito, N.K.; J. Lumin., 69, 77 (1996).
- [54] Zhang, R-J e Yang, K-Z; Langmuir, 13 926), 7141 (1997).
- [55] Malta, O.L.; Brito, H.F.; Menezes, J.F.S.; Gonçalves e Silva, F.R. e Alves Jr., S.; J. Lumin., 75 255 (1997).

- [56] Nassar, E.J.; Serra, O.A. e Rosa, I.L.V.; J. Alloys and Comp., 250, 380 (1997).
- [57] Serra, O.A; Nassar, E.J.;Calefi, P.S.e Rosa, I.L.V.; J. Alloys and Comp., 277, 838 (1998).
- [58] Kessler, M.A.; Anal. Chem., 71 (8), 1540 (1999).
- [59] Batista, H.J.; de Andrade, A.V.M.; Longo, R.L.; Simas, A.M. e de Sá, G.F.; Ito, N.K. e Thompson, L.C.; Inorg. Chem., 37, 3542 (1998).
- [60] Archer, R.D.; Chen H. e Thompson,L.C.; Inorg. Chem., 37, 2089 (1998).
- [61] Tsaryuk, T. Zolin, V. e Legendziewick, J.; Spectrochim. Acta Part A, 54, 2247 (1998).
- [62] Miyamoto, Y. Uekawa, M.; Ikeda, H. e Kaifu, K.; J. Lumin., 81 (3), 159 (1999).
- [63] Li, H.H.; Inoue, S.; Machida, K. e Adachi, G.;J: Luminesc., 11 (11); 3171 (1999).
- [64] Alves Jr., S.; comunicação particular.
- [65] Zhang, R-J; Yang, K-Z, Yu, A-C e Zhao, X-S; Thin Sol. Films, 363, 275 (2000).
- [66] Robinson, M.R.; Regan, M.B. e Bazan G.C.; Chemm. Commun., 1645 (2000).
- [67] Yu, G.; Liu, Y.; Wu, X. e Zhu, D.; Chem. Mat (2000).
- [68]Wang, L.H.; Wang, W.; Zhang, W.G.; Kang, E.T. e Huang, W.; Chem. of Mat., 12 (8), 2212 (2000).
- [69] Faustino, W.M.; Rocha, G.B.; Gonçalves e Silva, F.R.; Malta, O.L.; de Sá, G.F. e Simas, A.M.; J. Of Mol. Struct. (Techoem.), 527, 245 (2000).
- [70] Giera, E. ; J. Chem. Thermodynamics, 32, 821 (2000).
- [71] Wang, C. H.; Won, D.J. e Choi, D.J.; J. of the Korean Phys. Soc., 37 (6), 1062 (2000).
- [72] Otway, D.J. e Rees Jr., W.S.; Coord. Chem. Rev., 210 (1), 279 (2000).
- [73] Wang, C. H. e Choi, D.J.; J. of the Am. Ceramic Soc.; 84 (1), 207 (2001).
- [74] Wang, C. H.; Won, D.J.e Choi, D.J.; J. of Mat. Sci., 36 (4), 815 (2000).
- [75] Banger, K.K.; Kornilov, A.; Claessen, R.U.; Eisenbraun, E.T.; Kaloyeros, A.E.; Toscano, P.J. e Wrlch, J.T.; Inorg. Chem. Commun., 4 (9), 496 (2001).
- [76] Mesquita, M. E.; de Sá, G. F.; Lopes, M. A. B. e Malta, O. L.; J. Chem. Research, 120 (1996).
- [77] Frey, S. T.; Gong, M. L. e De W., W. Horrocks Jr.; Inorg. Chem., 33 (15), 3229 (1994).

- [78] Pine, S. H.; "Organic Chemistry."; Ed. MacGraw- Hill International, Singapura, 5ª Edição (1987).
- [79] Cheng, M. T. e Rinehart, K. L.; JACS, 100, 7411 (1978).
- [80] Napier G. D. R.; Neilson, J. D. e Shepherd, T. M.; J.C.S. Faraday 2, 71, 1487 (1975).
Neilson, J. D. e Shepherd, T. M.; J.C.S. Faraday 2, 72, 557 (1976).
- [81] Mazurenko, E. A. e Gerasimchuk, A. I.; J. Physique 4, 5 (C5 parte 1), 547 (1995).
- [82] Wang, K. Z.; Sol. State Comm., 98 (12) 1075 (1996).
- [83] Santos, B. S.; "Supressão da Luminescência em Tropolonatos de Eu^{+3} e Tb^{+3} : Uma Investigação Espectroscópica"; Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Pernambuco.
- [84] Wolber, M. P. O.; Vanvenggel, F. C. J. M.; Snellinkruel, B. H. M.; Hofstraat, J. W.; Geurts, F. A. J. e Reinhoudt; D. N.; JACS, 119 (1), 138 (1997).
- [85] Knapp, R. A. e Smith, A. M.; Appl. Opt., 3(5), 637 (1964).
- [86] Turnau, D. H.; J. Opt. Soc. Am., 46, 396 (1956).
- [87] Samsom, J. A. R.; J. Opt. Soc. Am., 54, 6 (1964).
- [88] Studer, F.J.; J. Opt. Soc. Am., 55 (5), 613 (1965).
- [89] Herb, G.K. e Van Seiver, W. J.; Rev. Sci. Instrum., 36 (7), 1650 (1965).
- [90] Sigmond, R. S.; J. Appl. Phys. 17, 1307 (1966).
- [91] Samson, J. A. R.; "Techniques of Vacuum Ultraviolet Spectroscopy"; Ed. Wiley, Nova Iorque, (1967).
- [92] Samsom, J. A. R. e Haddad, G. N.; J. Opt. Soc. Am., 64 (10), 1346 (1974).
- [93] Kumar, V. e Datta, A. K.; Appl. Opt., 18, 1414 (1979).
- [94] Maessen, K. M. H.; Klaasen, D. B. M. e Van Leuken, Phys. Rev. B, 36 (8), 4406 (1987).
- [95] Husk, D. E.; Tarrio, C.; Benitez, E. L. e Schnatterly, S. E.; Appl. Phys. Lett., 59, 2052 (1991).
- [96] Husk, D. E.; Tarrio, C.; Benitez, E. L. e Schnatterly, S. E.; J. Opt. Soc. Am. B, 9, 152 (1992).
- [97] Benitez, E. L.; Dark, M. L.; Husk, D. E.; Schnatterly, S. E. e Tarrio, C.; Appl. Opt. 33, 1854 (1994).

- [98] Venghaus, H. e Hinz, H-J; J. Chem. Phys., 62,4937 (1975).
- [99] Yuan, J. L. e Matsumoto K.; Anal. Sci., 12 (1), 31 (1996).
- [100] Lehnmann, W.; J. Electrochem. Soc., 130, 426 (1983).
- [101] Hass, Y.; Stein, G. e Tenne, R.; Israel J. of Chem., 10, 529 (1972).
- [102] Roudhill, D.M.; "Photchemistry and Photophysics of Metal Complexes; Ed. Plenum Press, Nova Iorque (1994).
- [103] Brittain, H. G. e Richardosn, F. S.; J.C.S. Faraday Trans., 2, 73, 545 (1977).
- [104] Hage, R.; Lempers, H. E. B.; Haasnoot, J. G. e Reeddijk,J.; Inorg. Chem., 36 (14), 3139 (1997).
- [105] Lavallee, R.J.; Palmer, B.J.; Billing, R.; Hennig, H.; Ferraudi, G. E Kutal, C.; Inorg. Chem., 36 (24), 5552 (1997).
- [106] Madey, T. E.; Science, 234, 316 (1986).
- [107] Kawasshima, R.; Nasukawa, S e Isoda, H.; J. Phys. Soc. Japan; 64 (4), 1439 (1995).
- [108] Trottier, T.A.; "Characterization of Powder Phosphors for Field Emission Display".
- [109] Wagner, B.K.; Penczek, S.; Yang, S.; Zhng, F-L; Stoffers, C. E Summes, C.J.; "Recent Developments in Low Voltage FED Phosphors".
- [110] "O sol e seus efeitos"; Cosméticos & Perfumes, 3, (1999).
- [111] "Ataque à Pele": Química Nova na Escola, 1, (1995).
- [112] Atkins, P. W.; "Physical Chemistry ", Ed. Oxford University Press, Londres (1978).
- [113] Encyclopedia Britannica, vol.10, 15ª Edição, Ed. Helen Hemingway Benton.
- [114] Garmyn, M.; Yaar, M.; Holbrook e N. E Gilchres, B.A.; Lab. Investigation, 65 (4), 471 (1991).
- [115] Vermulen, W.; Rademakers, S.; Jaspers, N.G.J.; Appeldoorn, E.; Klein, B.; Hansen, L.K. e Hoeijmakers, J.H.J.; Nature Genetics, 27 (3), 299 (2001).
- [116] Harmon, C.B.; Su, W.P.D.; Gagne, E.J.; Fransway, A.F. e Zelickson, B.D.; J. of Cutaneous Pathology, 21 (3), 233 (1994).
- [117] Kligman, L.H. e Zheng, P.S.; J. Of the Soc. Of Cosmetics Chem., 45 (1), 21 (1994).
- [118] Ren, H.W. e Wilson, G.; Acta Ophthalmologica, 72 (4), 447 (1994).

- [119] Gillardon, F.; Zimmermann, M. e Uhlmann, E.; *Bri. J. of Ophthalmology*, 79 (3), 277 (1995).
- [120] Liu, X.Q.; Mann, D.B.; Suquet, C.; Springer, D.L. e Smerdon, M.J.; *Biochem.*, 39 (3), 557 (2000).
- [121] Ghosh R.; Paniker, L. e Mitchell, D.L.; 73 (1),1 (2001).
- [122] Thewlis, J.; “Encyclopaedic Dictionary of Physics”, vol.2, Ed. MacMillan Company, Nova Iorque (1962).
- [123] Parker, S. P.; “Dictionary of Scientific and Technical Terms”, 4ª Edição, Ed. MacGraW-Hill, Nova Iorque.
- [124] Marazuev, Y. A.; Bril, A. B. e Degoda, V. Y.; *Rad. Measurements*, 24 (4), 565 (1995).
- [125] Gonon, P.; Prawer, S. e Jamieson, D.; *Appl. Phys. Lett.*, 70 (22), 2998 (1997).
- [126] McLaughli, W. L., Puhl, J. M. e Miller, A.; *Rad. Phys. & Chem.*, 46 (4-6 parte 2) 1227 (1995).
- [127] Zagorski, Z. P. e Rafalski, A.; *J. Radianalytical and Nuclear Chem.*, 196 (1), 97 (1995).
- [128] Yamandera, A.; Kim, E.; Miyata, T. e Nakamura, T.; *Appl. Rad. & Isotopes*, 46 (6-7), 467 (1995).
- [129] Khan, H. M. e Bhatti I. A.; *J. Radianalytical and Nuclear Chem.-Lett.*, 199 (5), 385 (1995).
- [130] Rickey, J. D.; Handdloser, J. S. e Wilde, W. O.; *Rad. Phys. & Chem.*, 46 (4-6 parte 2) 1269 (1995).
- [131] Khan, H. M. e Wahdi, M. S.; *Rad. Phys. & Chem.*, 46 (4-6 parte 2) 1207 (1995).
- [132] Broan, C. J.; *Chem. Commun*, 6, 699 (1996).
- [133] Melendrez, R.; Perezsalas, R.; Pashchenko L. P.; Aceves R.; Pifers, T. M. e Barbozaflares, M.; *Appl. Phys. Lett.*, 68 (24), 3398 (1996).
- [134] Ali, N. M.; Tucker, C. E. e Smith, F. A.; *Thin Solid Films*, 289 (1-2), 267 (1996).
- [135] Rehim, F. A.; Basfar, A. A. e Abdelfattah, A; *J. of Photochem. & Photobio. A-Chem.*, 101 (1), 63 (1996).
- [136] Kritianpoller, W.; Weiss, D.; Nariyama, N e Khaidukov, N.; *Proc. of The 13th International Conference on Solid State Dosimetry*, p.31, Grécia, 9-13 julho (2001).
- [137] Coeck, M.; Vanhavere, F. e Khaidukov, N.; *Proc. of The 13th International Conference on Solid State Dosimetry*, p.31, Grécia, 9-13 julho (2001).

- [138] Buccolini, M.; Bruzzi, M.; Cirrone, G.A.P.; Cuttone, G.; Mazzocchi, S.; Pini, S.; Jabini, M.G. e Sciortino, S.; Proc. of The 13th International Conference on Solid State Dosimetry, p.31, Grécia, 9-13 julho (2001).
- [139] Miller, S.D.; Murphy, M.K.; Kovacs, A.; McLaughlin, W e Tinker, M.R.; Proc. of The 13th International Conference on Solid State Dosimetry, p.31, Grécia, 9-13 julho (2001).
- [140] Decarcar, I.A.; Lifante, G.; Cusso, F.; Jaque, F. e Calderon, T.; Appl. Phys.Lett., 58 (17), 1825 (1991).
- [141] Hsu, P-C e Weng, P-S; Radiat. Prot. Dosim.; 58 (4), 292, (1995).
- [142] “Thermoluminescence form UV exposed $MgAl_2O_4$ ”; Radiat. Prot. Dosim.; 84 (1-4), 297, (1999).
- [143] Falcony, C. Martinez, E. e Garcia, M., Radiat. Prot. Dosim.; 85 (1-4), 317, (1999).
- [144] Quintern, L.E., Horneck, G.; Eschweiler, U.e Bucker, H.; Photochem. and Photobio., 55 (3), 389 (1992).
- [145] Medvedev, A.V.; Korolev, A.V.e Markozov, S.S.; J. Opt. Techn., 62 (12), 882 (1995).
- [146] Colyott, L.E.; Akselrod, M.S. E McKeever, S.W.S.; Radiat. Prot. Dosim.; 72 (2), 87, (1997).
- [147] Justus, B. L. e Houston, A. L.; Appl. Phys. Lett., 67 (9), 1179 (1995).
- [148] Gameiro, C. G.; Alves, S.; da Silva, E. F.; de Sá, G. F.; Santa-Cruz, P.A; Proc. - International Conference on f Elements, ICF3, p.P5-23, K02, Paris, França, 1997.
- [149] Gameiro, C. G.; Alves, S.; da Silva, E. F.; de Sá, G. F.; Santa-Cruz, P.; Proc. International conference on the Physics of Semiconductors, p.tup-1, Israel, 2-8 Agosto (1998).
- [150] Gameiro, C. G.; da Silva Jr., E. F.; Alves Jr., S.; de Sá, G. F. e Santa-Cruz, P. A.; Proc. of Rare Earth ‘99, p., Chicago, Julho (1999).
- [151] Gies, P.H.; Roy, C.R.; Toomey, S. e MacLennan, A.; Mutation Research 422 (1), 15 (1998).
- [152] Roy, C.R; Gies, P.H.; Lugg, D.J.; Toomey, S. e Tomlinson, D.W.; Mutation Research 422 (1), 7 (1998).
- [153] Donegá, C. M.; “Síntese de Niolatos Luminescentes de Terras Raras”, Dissertação de mestrado, Instituto de Química de Araraquara da Universidade Estadual Paulista.
- [154] Körbl, J. e Piribil, R.; “Xylenol orange: New Indicator for EDTA Titration”, Ed. Chemist Analyst, New Jersey (1990).

- [155] Colclaser, R. A. ; “Processing and Device Design”, Ed. John Willey & Sons, Nova Iorque (1980).
- [156] Skoog, D.A. e Leary, J.J.; “Principle of Instrumental Analysis”, Ed. Saunders College, 4ª Edição, Nova Iorque (1992).
- [157] Vossen, J.L. e Cuomo, J.; “Thin Film Processes”; Eds. J. L. Vossen e W. Kerner, Academic Press, Nova Iorque (1978).
- [158] Pulker, H.K.; “Coatings on Glass”; Elsevier, Nova Iorque (1984). Westwood, W.D.; “Microelectronic Materials and Processes”, Eds. R.A. Levy, Kluwer Academic, Dordrecht (1989).
- [159] Glang, R.; “Handbook of Thin Film Technology”, Eds. L. I. Maissel e R. Glang, MacGraw-Hill, Nova Iorque (1970).
- [160] Ohring, M.; ”The Material Science of Thin Films”, Ed. Academic Press, Londres (1992).
- [161] Bhaumik, M.L.; J. Inorg. Nucl. Chem., 27, 261 (1965).
- [162] Fieldsand, P.R. e Moeller, T.; Symposium Co-sposored by the Division of Inorganic Chemistry and the Division of Nuclear Chemistry and Technology, 152º Encontro da American Chemical Society, Nova Iorque, 13-14, Setembro (1966).
- [163] Eisentraut, K.J. e Sievers, R.E.; JACS, 87:22 (1965).
- [164] Sicre, J.E.; Dubois, J.T.; Eisentraut, K.J e Sievers, R.E; JACS, 91:13 (1969).
- [165] Boyens, J.C.A.; J. Chem. Phys., 54 (1), 75, (1971).
- [166] Leskelä, M.; Sillanpää, R.; Niistö, L. e Tiitta, M.; Acta Chem. Scandinavica, 45 1006 (1991).
- [167] Darr, J.A.; Mingos, D.M.P.; Hibbs, D.E.; Hursthouse, M.B. e Malik, K.M.A.; Polyhedron, 15 (19), 3325 (1996).
- [168] Igumenov, I.K.; Semyannikov, P.P.; Belaya, S.V.; Zanina, A.S.; Shergina, S.I. e Sokolov, I.E.; Polyhedron, 15 (24), 4521 (1996).
- [169] Hirata, G.A.; Mckittrick, J.; Yi, J.; Pattillo, S.G.; Salazar, K.V.e Trkula, M; Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 495, 39 (1998).
- [170] Yom, S.S.; Wang, C.H. e Kim, Y.T.; Polyhedron, 14 (1-4), 77 (1997).
- [171] Doppelt, P.; Coord. Chem. Rev.; 178-180 (92), 1785 (1998).
- [172] Kuzmina, N.P.; Martynenko, L.I.; Chugarov, N.V.; Zaitseva, I.G.; Grigoviev, A.N. e Yakushevich, A.N.; J. Alloys Comp., 308, 158 (2000).

- [173] Putkonen, M.; Sajavaara, T.; Johansson, L.S. e Niinisto, L.; Chem. Vapor Deposition, 7 (1), 44 (2001).
- [174] Lewis, B. e Anderson, J.C.; “Nucleation and Growth of Thin Films”, Ed. Academic Press, Londres (1978).
- [175] Manual da Termoevaporadora modelo STM-100/MF da Sycon Instruments.
- [176] Manual do Elispsômetro Auto EL da Rudolph Research.
- [177] Binning, G.; Quate, C.F. e Gerber, C.H.; Phys. Rev. Lett., 56 (9), 930 (1986).
- [178] Manual do Microscópio de Força Atômica modelo Accurex II da TopoMetrix1660™.
- [179] Manual ThermoMicrosocopes da Explorer.
- [180] Moreira, R.M.S., “Caracterização por Microscopia de Força Atômica de Filmes Biodegradáveis a Base de Amido de Milho Modificados por Plasma”, Exame de Qualificação para D.Sc., Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais/COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil (2001).
- [181] Capella, B.e Ditle, Surface Sci. Reports, 34 (1-3), 1 (1999).
- [182] Santa-Cruz, P.A., Cremona, M. e Nóbrega, P.C.; Patente # PI0203053-5, 23 de julho de 2002.