

## Apresentação

A tecnologia de dispositivos orgânicos eletroluminescentes (OLEDs) tem se tornado cada vez mais atrativa para ser aplicada nas mais diversas áreas, desde iluminação à produção de displays coloridos. Graças às suas características, tais como alta luminância, maior eficiência na conversão de energia elétrica em luz e cores vibrantes, o potencial dos OLEDs para produzir displays ultra-finos tem sido explorado com grande entusiasmo. Um dos principais requisitos para um maior desenvolvimento destas aplicações é a alta pureza de cor dos dispositivos fabricados, e a escolha de materiais adequados permite obter dispositivos que emitam praticamente em todo o espectro visível. Complexos baseados em íons terras-raras, por exemplo, apresentam linhas de emissão extremamente finas, tornando possível alcançar a pureza de cor desejada. Por esta razão, estes complexos surgem como excelentes candidatos para aplicações em OLEDs de alta resolução, nas mais diversas cores.

Os OLEDs contendo complexos baseados em íons terras-raras vêm sendo estudados em nosso grupo desde o ano 2000 em parceria com diversos grupos de todo o Brasil, em especial com o grupo do Instituto de Química da Universidade de São Paulo, coordenado pelo Prof. Hermi F. Brito. Visando a continuação e o fortalecimento dessa linha de pesquisa e dentro da filosofia do desenvolvimento de novos dispositivos com maior pureza de cor e eficiência, propusemos neste trabalho a produção e caracterização de filmes finos de complexos tetrakis beta-dicetonatos de európio, a fim de avaliar a possibilidade de fabricação de OLEDs baseados nestes materiais. A partir disso, estes OLEDs foram fabricados e caracterizados por diversas técnicas, e diferentes estruturas de dispositivos com foram estudadas com o objetivo de otimizar seu funcionamento.

O presente trabalho foi dividido em cinco capítulos.

No capítulo 1 é apresentada uma introdução (tanto histórica como teórica) aos temas abordados nesta dissertação, em especial, dispositivos orgânicos eletroluminescentes e complexos baseados em íons terras-raras. Na seção sobre OLEDs, são discutidos conceitos importantes como fabricação e arquitetura, funcionamento, injeção e transporte de cargas, e

eletroluminescência. Já na seção sobre íons terras-raras são abordados configuração eletrônica, efeito antena e complexos beta-dicetonatos. Uma revisão bibliográfica é apresentada para situar o leitor acerca do estado da arte de OLEDs baseados em complexos de íons terras-raras, e por último, as motivações deste trabalho. No capítulo 2 são apresentados os materiais e equipamentos utilizados para a deposição de filmes finos orgânicos e fabricação de OLEDs, bem como os procedimentos adotados para a produção dos mesmos. O capítulo 3 traz, de forma sucinta, as técnicas de caracterização utilizadas, bem como as condições experimentais e as especificações dos aparelhos empregados. Os resultados obtidos nesta dissertação são apresentados e discutidos no capítulo 4, e as conclusões do trabalho, no capítulo 5. Ao final de cada capítulo tem-se as referências bibliográficas utilizadas.

## Objetivos

Caracterização de filmes finos de complexos tetrakis beta-dicetonatos de európio e produção de dispositivos orgânicos eletroluminescentes baseados nestes materiais.

### Objetivos específicos

- Caracterização de complexos tetrakis beta-dicetonatos de európio e investigação da possibilidade de formação de filmes finos;
- Deposição de filmes finos destes complexos por evaporação térmica resistiva (eventualmente, por *spin-coating*) e caracterização dos filmes finos produzidos por diferentes técnicas físico-químicas;
- Fabricação e caracterização de dispositivos orgânicos eletroluminescentes (OLEDs) baseados nestes complexos de  $\text{Eu}^{3+}$ , com alta pureza de cor;
- Estudo de diferentes arquiteturas dos dispositivos a fim de aprimorar o desempenho dos mesmos.

# 1 Introdução

Com o advento da Revolução Industrial, a busca por uma produtividade cada vez maior incentivou um desenvolvimento desordenado. Os reflexos deste progresso podem ser observados ainda hoje: falta de energia elétrica, desmatamento, escassez de recursos renováveis, aumento do efeito estufa, entre outros. Mas nos últimos anos uma crescente preocupação com o meio-ambiente fez com que uma série de medidas fossem tomadas, culminando em encontros e ações, como a ECO-92 e o Protocolo de Kioto. O mundo tornou-se mais dinâmico e competitivo, mas ao mesmo tempo passou a buscar soluções que minimizem o impacto ambiental deste desenvolvimento.

Atualmente, 20% da eletricidade total produzida no mundo é consumida com iluminação, e por isso a demanda por dispositivos mais eficientes que as lâmpadas incandescentes e fluorescentes é alta.<sup>1</sup> Estima-se que o mercado de iluminação movimenta mais de 100 bilhões de dólares por ano, e segundo a Freedonia Group, Inc., o gasto com lâmpadas representa 20 bilhões de dólares.<sup>1</sup> A procura por aparelhos eletrônicos cada vez mais portáteis e de telas com a maior resolução possível também incentivou o desenvolvimento de outro ramo de pesquisas: displays e telas planas. Hoje em dia, a tecnologia dominante na produção de monitores para computador e televisores é a de LCD (*liquid crystal display*). Entretanto, a busca por imagens com maior contraste e definição de cores abriu caminho para um novo tipo de tecnologia: a de dispositivos orgânicos emissores de luz (OLEDs, do inglês *organic light-emitting devices*).

Os OLEDs possuem as características ideais para serem aplicados tanto no campo da iluminação como no de displays: maior eficiência na conversão de energia em luz, maior luminância, cores vibrantes, alto contraste, maior ângulo de visão, possibilidade de displays flexíveis e tempo de resposta mais rápido.<sup>2,3,4</sup> Se os materiais utilizados na produção destes OLEDs forem fosforescentes, a eficiência alcançada pode ser até quatro vezes mais alta que nos dispositivos fabricados com outros tipos de material.<sup>5</sup> Além disso, os OLEDs também se apresentam como uma solução ecologicamente viável, já que, sendo mais eficientes, podem reduzir o consumo de eletricidade e de combustíveis não-renováveis, e sendo mais finos, podem diminuir o volume de lixo produzido.

Hoje os OLEDs já estão presentes em uma pequena parcela de produtos à venda no mercado, como no display de alguns celulares, mp3 e máquinas fotográficas. E em muitos outros setores, a tendência dos OLEDs se consolidarem é grande. A Sony apresentou sua primeira TV de OLED em outubro de 2007, com um monitor de 11 polegadas e apenas 3 mm de espessura.<sup>6</sup> Em outubro de 2009 a ROHM apresentou seu bracelete<sup>7</sup> de OLED, mostrando a força de um outro segmento da opto-eletrônica: os OLEDs flexíveis. A Samsung apresentou em janeiro de 2010, na CES 2010 (*Consumer Electronic Show*), o protótipo de um televisor de 14 polegadas com tela 40% transparente.<sup>8</sup> A empresa analista de mercado DisplaySearch estima que o lucro com displays de OLEDs será de aproximadamente seis bilhões de dólares já em 2015<sup>1</sup>.

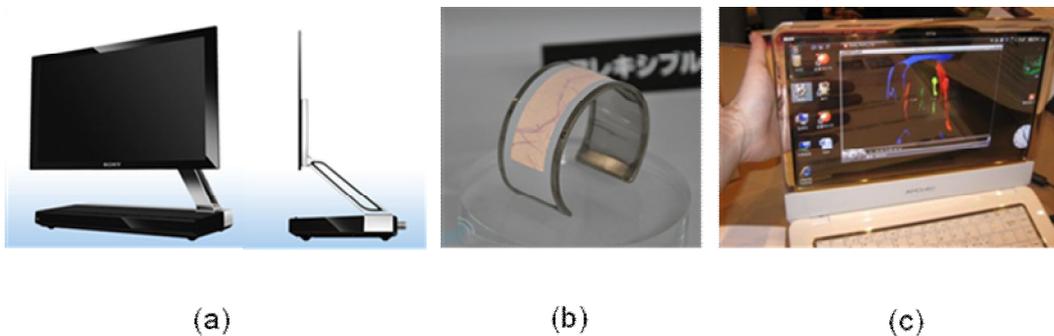


Figura 1-1 – (a) Televisor Sony, com monitor de OLED, de 11” e 3 mm de espessura; (b) bracelete de OLED flexível da ROHM; (c) notebook Samsung com tela de OLED transparente.

### 1.1. Luminescência e Dispositivos Orgânicos Emissores de Luz (OLEDs)

A luminescência é a emissão de luz por um determinado material quando este retorna de um estado excitado para um estado de menor energia.<sup>9</sup> De acordo com o tipo de energia utilizado na excitação, o fenômeno da luminescência recebe diferentes denominações:

- i. Fotoluminescência: excitação com radiação eletromagnética, em geral ultravioleta ou visível (via absorção de fótons);
- ii. Eletroluminescência: aplicação de campo elétrico no material (corrente);
- iii. Triboluminescência: atrito;
- iv. Catodoluminescência: bombardeamento de elétrons em alta velocidade;
- v. Quimioluminescência: reações químicas;
- vi. Sonoluminescência: ultra-som.

A fotoluminescência engloba os fenômenos de fluorescência e fosforescência. A fluorescência é definida como o decaimento de um estado excitado para um estado de menor energia (normalmente o fundamental) com mesma multiplicidade de spin; a fosforescência é o mesmo processo, mas com multiplicidade de spin diferente. Ou seja, a fluorescência refere-se aos decaimentos tipo singleto-singleto, com tempos de vida da ordem de  $10^{-10}$ s a  $10^{-7}$ s, enquanto que a fosforescência refere-se aos decaimentos de estados singleto para o tripleto, com tempos de vida típicos de  $10^{-6}$ s a 1s, ou mais.

A eletroluminescência é a emissão de luz de um material produzida a partir da aplicação de campo elétrico. É possível encontrar compostos orgânicos eletroluminescentes que emitam nas mais diversas cores. Apesar disso, até o início dos anos 60 todo o interesse da pesquisa científica destes materiais era voltado para a investigação de suas propriedades mecânicas e/ou isolantes.

Este pensamento começou a mudar a partir de 1963, quando Pope *et al.* relataram a observação da eletroluminescência em cristais de antraceno quando da aplicação de 400V.<sup>10</sup> Apenas um ano depois, em 1964, Heilfrich e Schneider repetiram o feito reduzindo em aproximadamente um quarto a tensão utilizada: 100V.

Um dos fatos que é considerado um marco na história da eletroluminescência de materiais orgânicos foi a publicação do artigo de Tang e Vanslyke, em 1987, sobre a fabricação do primeiro dispositivo eletroluminescente a base de materiais orgânicos e que funcionava a baixas tensões (menores que 10 V).<sup>11</sup> Outro acontecimento de igual importância ocorreu em 1990, quando Burroughes *et al.* anunciaram a fabricação de dispositivo emissor de luz que utilizava um polímero conjugado como camada emissora.<sup>12</sup> A partir de então, a eletrônica orgânica se estabeleceu como um importante campo da ciência aplicada e grandes empresas passaram a investir neste setor, como Kodak, Pioneer, Philips e Samsung. Os principais desafios para a inserção desses novos materiais como elementos de dispositivos em bens de consumo são o aumento de eficiência, da pureza de cor e do tempo de vida.

Neste sentido, muitas estruturas e materiais têm sido objetos de pesquisa. Emissores baseados em pequenas moléculas e em polímeros têm sido alvo do desenvolvimento de novos materiais para LEDs. Entre estes materiais, os complexos orgânicos baseados em íons terras-raras representam um grupo muito interessante.<sup>13</sup> Estes compostos possuem características tais como alta luminescência, linhas de emissão extremamente finas e tempos de vida de

estado excitado bem longos, tornando-se ótimos candidatos para a aplicação em OLEDs.

### 1.1.1. Fabricação e arquitetura de OLEDs

Os OLEDs podem ser fabricados utilizando-se tanto polímeros como compostos de baixo peso molecular, e as técnicas de deposição variam em função do tipo de material escolhido. A evaporação térmica resistiva é um dos métodos mais utilizados para compostos de baixo peso molecular, mas em geral não é aplicada a polímeros ou materiais que sofram degradação térmica. Nestes casos dispõe-se de outras técnicas, em geral por via úmida, tais como *spin-coating*<sup>14</sup>, *layer-by-layer*<sup>15</sup> e *Langmuir-Blodgett*<sup>16</sup>.

Todos os dispositivos são formados por dois eletrodos: um cátodo, que é responsável pela injeção de elétrons, e um ânodo, responsável pela injeção de buracos. Em função das características do(s) composto(s) orgânico(s) utilizado(s), podem ser escolhidas diferentes arquiteturas para o dispositivo: monocamada, bicamada, tricamada ou multicamada (Figura 1-2). O dispositivo monocamada (Figura 1-2a) apresenta apenas uma camada de material orgânico: o composto eletroluminescente fica entre o cátodo e o ânodo. Em geral, esta configuração não é a ideal já que as mobilidades de elétrons e buracos nos materiais orgânicos são bem diferentes, sendo a mobilidade de elétrons ordens de grandeza menor.<sup>17</sup> Essa discrepância favorece a aniquilação e/ou decaimento não radiativo, uma vez que a probabilidade de a recombinação elétron-buraco ocorrer muito próxima ao cátodo aumenta significativamente. Para suprimir esta diferença entre as mobilidades costuma-se inserir novas camadas no dispositivo, utilizando-se materiais com propriedades de transporte de carga e que possibilitem que a região de recombinação esteja dentro da camada eletroluminescente.

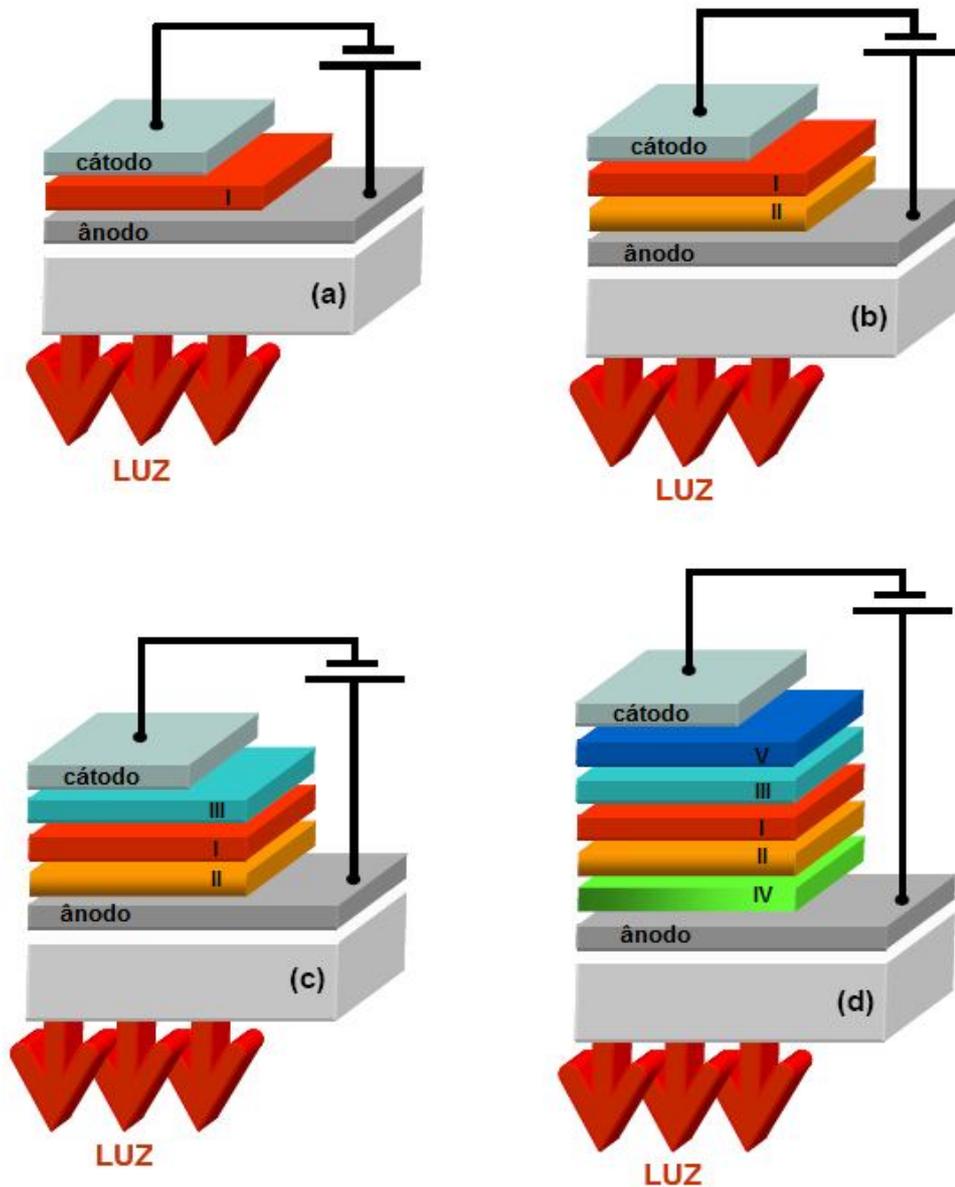


Figura 1-2 – Diferentes arquiteturas para os OLEDs: (a) monocamada, (b) bicamada, (c) tricamada e (d) multicamada. Função das camadas: (I) emissora, (II) transportadora de buracos, (III) transportadora de elétrons, (IV) injetora de buracos e (V) injetora de elétrons.

Normalmente o OLED bicamada (Figura 1-2b) possui além da camada eletroluminescente uma camada transportadora de buracos. No OLED tricamada (Figura 1-2c), a estrutura bicamada é repetida com o acréscimo de uma camada transportadora de elétrons. Para inclusão de camadas com novas funções, a configuração do dispositivo passa a ser chamada de multicamada (Figura 1-2d): esta é a arquitetura escolhida quando são inseridas camadas injetoras ou bloqueadoras de carga, por exemplo.

### 1.1.2. Princípio de funcionamento de um OLED

O funcionamento de um OLED pode ser resumido em quatro etapas: injeção, transporte, formação do éxciton e emissão (veja Figura 1-3).

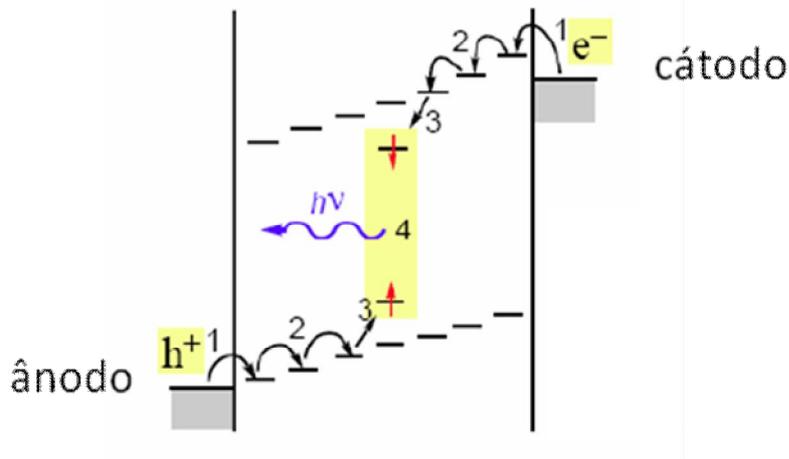


Figura 1-3 – Representação do processo de eletroluminescência.

Resumidamente, o que ocorre em cada etapa é:

1. Injeção: ao se aplicar tensão entre os eletrodos, os buracos são injetados pelo ânodo e os elétrons pelo cátodo;
2. Transporte: os buracos são transportados pela(s) camada(s) presente(s) no dispositivo, desde o ânodo até atingirem a camada eletroluminescente. Este transporte ocorre através dos orbitais ocupados de maior energia, HOMO (*Highest Occupied Molecular Orbital*), que é análogo à banda de valência nos semicondutores. Já os elétrons são transportados através do LUMO (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*), que corresponde à banda de condução, desde o cátodo até a camada eletroluminescente.
3. Formação do éxciton: a região em que os buracos e os elétrons se encontram é conhecida como zona de recombinação, e idealmente, deve estar na camada eletroluminescente. Nesta região ocorre a formação de éxcitons. O éxciton é chamado de quase-partícula neutra, por tratar-se de um estado ligado elétron-buraco que transporta energia, mas não possui carga.

4. Emissão: a energia proveniente dos éxcitons pode ser transferida para os estados excitados do material eletroluminescente, tanto estados singleto como tripleto. A emissão ocorre através do decaimento destes estados excitados para estados de menor energia (normalmente o fundamental), e a separação em energia entre eles é que define a cor a ser emitida pelos dispositivos orgânicos.

### 1.1.3. Injeção e transporte

Para o estudo da injeção de cargas em semicondutores orgânicos normalmente utiliza-se dois modelos principais: o de Fowler-Nordheim (emissão de campo) e o de emissão termoiônica (Figura 1-4).

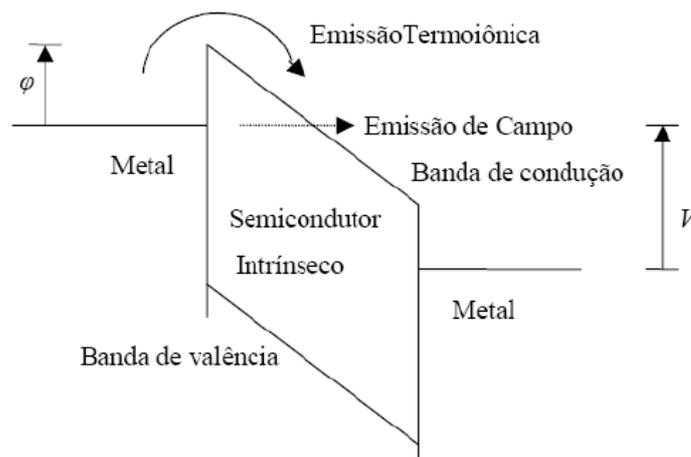


Figura 1-4 – Representação dos mecanismos de injeção Fowler-Nordheim e emissão termoiônica, onde  $\varphi$  é a altura da barreira de potencial e  $V$  é a tensão aplicada.

O mecanismo Fowler-Nordheim deriva da teoria de emissão de campo<sup>18</sup>; ele explica a transmissão dos elétrons por tunelamento através de uma barreira de potencial triangular graças à existência de um campo elétrico na superfície do metal. Considerando que haja uma barreira  $\varphi$  para a injeção de elétrons no semicondutor, a densidade de corrente no dispositivo é dada pela expressão:

$$J = \frac{q^3}{2\pi h} \frac{\xi^2}{\varphi} \exp\left[-\frac{4(2m)^{1/2} \varphi^{3/2}}{3q\xi} \left(\frac{2\pi}{h}\right)\right] \quad (1-1),$$

onde  $q$  é a carga do elétron,  $h$  a constante de Planck,  $\xi$  a intensidade do campo elétrico,  $\varphi$  a altura da barreira de potencial e  $m$  a massa efetiva do portador de carga. Este processo de injeção é fortemente dependente do campo elétrico aplicado  $\xi$ , mas não depende, pelo menos em primeira aproximação, da temperatura.

No caso da injeção por emissão termoiônica, os elétrons utilizam energia térmica para passar por cima da barreira de potencial. Quando este tipo de injeção é predominante no dispositivo, a densidade de corrente é dada pela expressão:

$$J = \left( \frac{4\pi k^2 m}{h^3} \right) T^2 \exp \left[ -\frac{\varphi}{kT} \right] \quad (1-2),$$

onde  $T$  é a temperatura e  $k$  a constante de Boltzmann.

É possível encontrar também para a injeção termoiônica uma expressão para a densidade de corrente em função do campo elétrico aplicado. Para isso, deve-se considerar o efeito Schottky<sup>19</sup>, que consiste numa diminuição na barreira de potencial efetiva graças à interação dos elétrons com o campo elétrico e com a carga imagem. A expressão encontrada é proporcional à raiz quadrada do campo elétrico.

O mecanismo de transporte de cargas nos OLEDs é altamente influenciado pela mobilidade dos portadores e pelo número de armadilhas presente nos materiais. Conforme dito anteriormente, os compostos moleculares orgânicos normalmente possuem baixa mobilidade de elétrons, da ordem de  $10^{-6}$   $\text{cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ , enquanto que a mobilidade de buracos é alta,  $10^{-4}$   $\text{cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ .

Na Figura 1-5 é possível observar o comportamento de uma curva de densidade corrente ( $J$ ) em função do campo elétrico aplicado  $\xi$ . O uso do gráfico log-log permite evidenciar os diversos modelos utilizados para o estudo de transporte de cargas em semicondutores orgânicos. Entre eles estão o ôhmico, corrente limitada por carga espacial (SCLC, *space charge limited current*), corrente limitada por cargas aprisionadas (TCL, *trapped-charge limited current*) e corrente limitada por carga espacial livre de armadilhas (TFSCCLC, *trap free space charge limited current*).

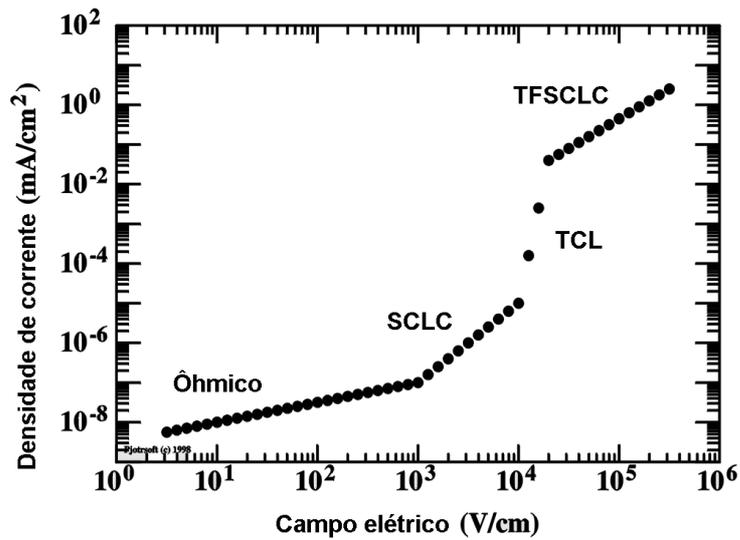


Figura 1-5 – Comportamento  $J \propto \xi$  para um OLED, e os respectivos tipos de transporte em cada região da curva.<sup>20</sup>

Considerando-se uma estrutura metal/semicondutor/metal, sem armadilhas e a baixos valores de tensão, espera-se que a densidade de corrente varie linearmente com a tensão aplicada, segundo a Lei de Ohm:

$$J = q\mu_n n_0 \frac{V}{d} \quad (1-3),$$

onde  $q$  é a carga do elétron,  $\mu_n$  é a mobilidade do elétron e  $n_0$  é carga livre gerada termicamente. Neste caso, tem-se o regime ôhmico.

Se  $n_0$  é desprezível em relação à densidade de cargas injetadas e o nível de Fermi localiza-se abaixo da energia das armadilhas, observa-se o regime SCLC. Neste caso, formar-se-á um excesso de carga nas proximidades do eletrodo, chamada de carga espacial, que limitará a corrente do dispositivo. A densidade de corrente neste modelo é proporcional a  $V^2$  e é dada pela Lei de Mott-Gurney:

$$J = \frac{9}{8} \mu_n \varepsilon \frac{V^2}{d^3} \quad (1-4),$$

onde  $\varepsilon$  é a permissividade da camada orgânica.

Aumentando-se a tensão aplicada ao dispositivo, o nível de Fermi move-se em direção ao LUMO graças ao aumento da densidade de elétrons injetados. As armadilhas que estão abaixo do nível de Fermi são preenchidas, reduzindo a

quantidade de armadilhas vazias e aumentando a mobilidade efetiva dos elétrons. Este é o regime TCL, cuja densidade de corrente é regida por uma lei de potência, como pode ser visto na equação (1-5):

$$J = N_{LUMO} \mu_n q^{(1-m)} \left( \frac{\varepsilon m}{N_1 (m+1)} \right)^m \left( \frac{2m+1}{m+1} \right)^{(m+1)} \frac{V^{(m+1)}}{d^{(2m+1)}} \quad (1-5),$$

onde  $N_{LUMO}$  é a densidade de estados no LUMO,  $m = \frac{T_t}{T}$ ,  $T_t$  é a temperatura

característica da distribuição exponencial de armadilhas dada por  $T_t = \frac{E_t}{k}$  e  $E_t$  é a energia característica das armadilhas.

Com o aumento da tensão aplicada, a densidade de portadores torna-se grande o suficiente para que todas as armadilhas estejam ocupadas. Depois que a última armadilha é preenchida, há uma nova mudança no regime de transporte observado nos OLEDs: ele passa a ser o TFSCLC. Novamente a dependência da densidade de corrente com a tensão é quadrática, mas a mobilidade é maior que no SCLC.

#### 1.1.4. Eletroluminescência dos OLEDs

Conforme dito anteriormente, no processo de eletroluminescência ocorre a formação de éxcitons. O éxciton é considerado uma quase-partícula neutra, e entre outras características, possui spin que deve ser conservado na emissão de um fóton. De acordo com a mecânica quântica, 25% dos éxcitons formados têm spin total  $S=0$  e são anti-simétricos – são os chamados éxcitons de singleto. Já os outros 75% têm spin total  $S=1$ , são simétricos e chamados éxcitons de tripleto<sup>5,21</sup>. Geralmente o estado fundamental tem spin anti-simétrico com spin total  $S=0$ , de forma que o decaimento dos éxcitons de singleto é permitido, enquanto que o decaimento  $S=1$  é proibido pelas regras de seleção. Assim, se a energia dos éxcitons de tripleto não puder ser utilizada para a luminescência do material, há uma limitação importante nos OLEDs fabricados: a eficiência máxima é de 25%.

Felizmente, existem alguns mecanismos que permitem que a simetria de spin seja relaxada, tais como o acoplamento spin-órbita ou o acoplamento com estados vibracionais. O acoplamento spin-órbita, por exemplo, combina estados singleto e tripleto e possui uma dependência que varia com a quarta potência de

Z (onde Z é o número atômico), de forma que este efeito torna-se mais pronunciado em complexos baseados em metais pesados, tais como Os, Ru, Pd, Pt, Ir ou Au.<sup>5, 21, 22</sup> Já no caso dos íons terras-raras (que serão discutidos na seção 1.2), o acoplamento com estados vibracionais permite as transições dos elétrons  $4f$ , fazendo com que os complexos a base destes materiais apresentem luminescência. Portanto, é possível encontrar materiais cuja emissão seja proveniente de transições de estados tripleto (fosforescência) e que, a princípio, podem alcançar uma eficiência quântica interna de 100%.

#### 1.1.4.1. Diagrama de cromaticidade<sup>23</sup>

Na seção anterior discutiu-se o processo de eletroluminescência dos OLEDs, mas para o cálculo de alguns parâmetros como pureza de cor, luminância e/ou eficiência luminosa, é preciso introduzir alguns conceitos importantes como radiometria, fotometria e diagrama de cromaticidade do CIE.

A radiometria estuda a medida da radiação eletromagnética (UV, visível, IR) em termos da potência absoluta. Já a fotometria estuda a medida da luz visível em função do brilho percebido pelo olho humano: a potência radiante em cada comprimento de onda é ponderada por uma eficácia luminosa (função) que modela a sensibilidade humana.

O olho humano tem três tipos diferentes de cones sensitivos, e baseando-se nisso, a resposta do olho é melhor descrita em termos de “valores tri-estímulos” indicados pelas variáveis  $X$ ,  $Y$  e  $Z$ .

A incidência de luz gera estímulos espectrais que são representados pelas curvas  $\bar{x}(\lambda)$ ,  $\bar{y}(\lambda)$  e  $\bar{z}(\lambda)$ , conforme Figura 1-6. As cores do espectro visível podem ser reproduzidas pela combinação dessas três componentes monocromáticas, e a *Commission Internationale de l'Éclairage* (CIE) adota um diagrama tridimensional para representar estes atributos de cor.

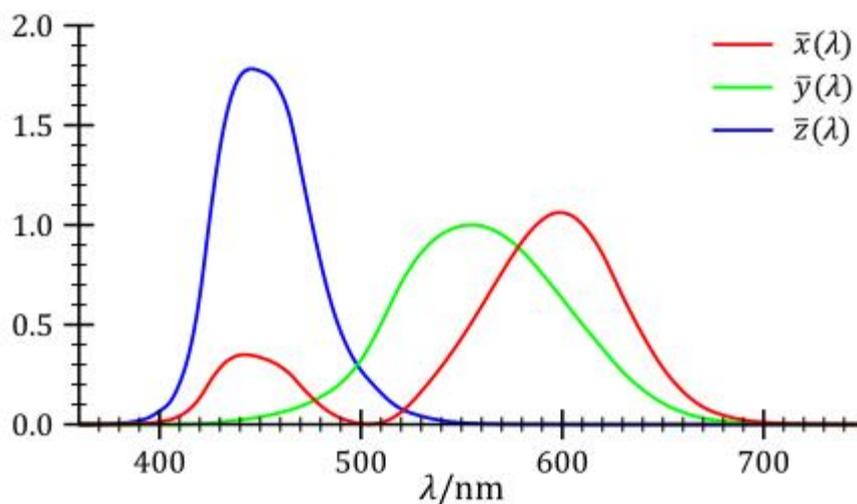


Figura 1-6 – Curvas das cores padrões CIE para  $x(\lambda)$ ,  $y(\lambda)$  e  $z(\lambda)$ .

A partir destas curvas, os “valores tri-estímulos”  $X$ ,  $Y$  e  $Z$  são assim definidos:

$$X = \int \phi(\lambda) \bar{x}(\lambda) d\lambda \quad Y = \int \phi(\lambda) \bar{y}(\lambda) d\lambda \quad Z = \int \phi(\lambda) \bar{z}(\lambda) d\lambda \quad (1-6),$$

onde  $\phi(\lambda)$  corresponde à curva de emissão eletroluminescente ou fotoluminescente. As coordenadas de cores  $x$ ,  $y$  e  $z$  do CIE são definidas pelas seguintes equações:

$$x = \frac{X}{X+Y+Z} \quad y = \frac{Y}{X+Y+Z} \quad z = \frac{Z}{X+Y+Z} \quad (1-7).$$

Com estas relações (já normalizadas) é possível excluir uma das componentes apresentadas (em geral  $z$ ), e obter então o diagrama 2D que representa o mapeamento da percepção de cores pelo olho humano em termos dos parâmetros  $x$  e  $y$  (Figura 1-7).

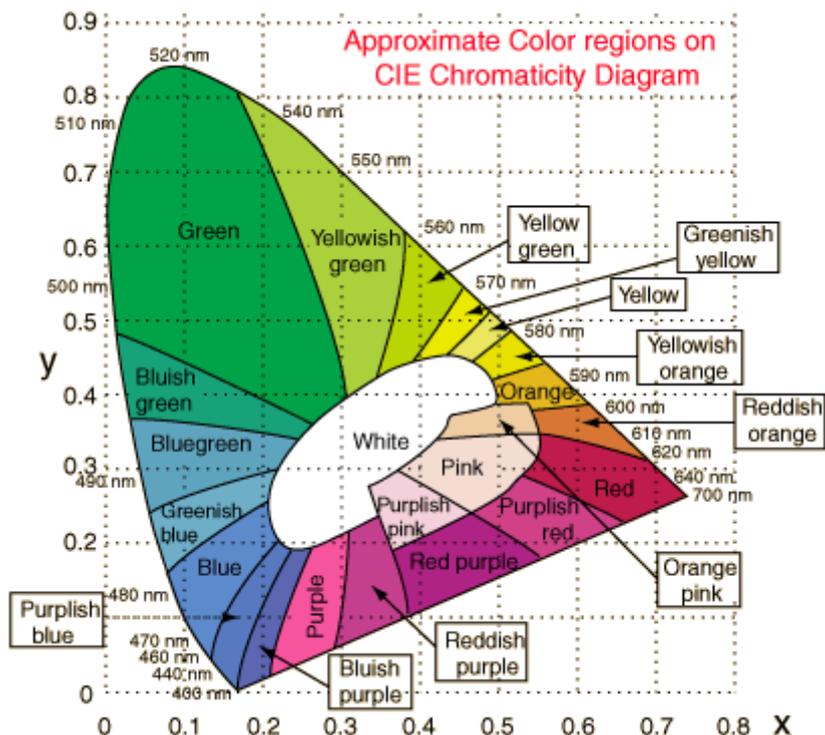


Figura 1-7 – Diagrama de cromaticidade CIE ilustrando as coordenadas e cores da luz visível.

Os pontos situados na borda do diagrama de cromaticidade representam as cores puras, ao passo que quanto mais distante da margem, maior a mistura de cores presente naquele matiz.

## 1.2. Íons terras-raras ( $TR^{3+}$ )

Nesta seção serão apresentadas informações importantes sobre os íons terras-raras. Primeiramente será feita uma abordagem histórica, passando-se então a uma discussão sobre a configuração eletrônica e transferência de energia. Ao final, os complexos beta-dicetonatos de terra-rara serão discutidos, apresentando-se os principais ligantes utilizados.

### 1.2.1. História

Desde 2005, a União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC) recomenda que se utilize o termo “*lanthanoids*” ao invés de “*lanthanides*” para referir-se aos elementos  $^{57}\text{La}$  até  $^{71}\text{Lu}$  da tabela periódica, visto que o sufixo “*ide*” em inglês normalmente indica um íon negativo<sup>24</sup>. No entanto, como em

português não ocorre esta coincidência, estes catorze elementos serão aqui chamados de “*lantanídeos*”. Se considerarmos também os elementos escândio e ítrio, teremos então o grupo chamado de “*terras-raras*”. A grande dificuldade em se obter separadamente cada uma das terras-raras é proveniente principalmente de suas propriedades físico-químicas semelhantes, e isso fez com que fossem necessários quase cento e cinquenta anos para que elas fossem corretamente identificadas. Por isso, uma abordagem histórica ajuda a entender o lugar que cada elemento ocupa nesta família.

A história das terras-raras remonta ao final do século XVIII, quando C.A. Arrhenius encontrou um curioso mineral preto nas minas de feldspato de Ytterby, na Suécia, ao qual chamaram de *ytterbite*. Em 1794, foi possível isolar um óxido desconhecido ao qual deram o nome de *ytteria*<sup>25, 26</sup>. Em 1803, agora na cidade de Bastnäs foi encontrado um mineral que se acreditava ser de ferro-tungstênio, a partir do qual J.J. Berzelius e W. Hisinger obtiveram um óxido branco que chamaram de *ceria* ou *cerita*. Até então, estes óxidos eram obtidos apenas na região da Escandinávia, e por possuírem propriedades físico-químicas muito parecidas, sua separação tornou-se muito complicada, e por isso foram classificados como raros. Naquela época, a denominação geral para óxidos metálicos era “terra”, e por isso estes elementos passaram a ser chamados de terras-raras. A partir da *ytterbite* foram isolados os elementos ítrio, térbio, érbio, escândio, hólmio, túlio, disprósio e lutécio. Já a partir da *ceria* foram obtidos lantânio, cério, a mistura *dídimo*, samário, európio e gadolínio. *Dídimo* foi depois separado em praseodímio e neodímio.

Já em 1913, Moseley demonstrou que restava apenas uma terra-rara a ser descoberta, o elemento 61, e que elas seriam um total de 17. Ele determinou o número atômico dos elementos e mostrou que a tabela periódica deveria ser ordenada em função do número atômico e não da massa atômica, como propôs Mendeleev. Para o caso dos lantanídeos, isto foi interpretado por Bohr como o preenchimento gradual da subcamada *f*. A descoberta do elemento 61 teve que esperar até o desenvolvimento de uma nova técnica de separação e o final dos trabalhos na bomba atômica durante a Segunda Guerra Mundial. Em 1947, Marinsky, Glendenin, e Coryell anunciaram a descoberta do elemento que eles chamaram de promécio.

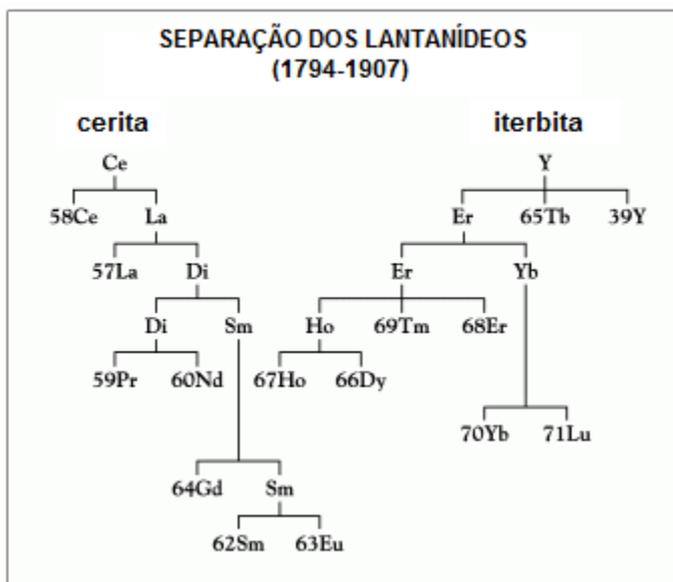


Figura 1-8 – Separação e identificação dos íons lantanídeos ao longo dos anos<sup>27</sup>

Desde então, os elementos terras-raras têm sido alvo de muita pesquisa e hoje em dia seus compostos possuem aplicações nas mais diversas áreas. Entre elas, podemos citar: sensores de temperatura e pH<sup>28,29</sup>, ensaios biológicos e imagens médicas<sup>30,31</sup>, estudo de solos e plantas<sup>32,33</sup>, dispositivos de armazenamento<sup>34</sup>, micrometalurgia<sup>35</sup>, telecomunicações<sup>36, 37</sup> e optoeletrônica<sup>38, 39</sup>, em especial os OLEDs<sup>40,41,42</sup>.

### 1.2.2. Configuração eletrônica e efeito antena

A configuração eletrônica dos lantanídeos é baseada na configuração do Xenônio,  $[Xe] 4f^n 6s^2$  ou  $[Xe] 4f^n 5d^1 6s^2$ , com  $n$  variando de 1 a 14 (Ce a Lu). Esta é uma das principais características deste grupo de elementos: possuir a subcamada  $f$  incompleta (Yb e Lu são as únicas exceções). Os elétrons de valência estão localizados nas subcamadas  $6s$  e  $5d$ , mas ao formarem íons trivalentes, os lantanídeos assumem a configuração  $[Xe] 4f^n$  e os elétrons presentes na subcamada  $f$  são blindados pelas subcamadas mais externas e totalmente preenchidas  $5s^2 5p^6$ . Isto faz com que os elétrons da  $4f$  interajam muito fracamente com átomos ou moléculas ao redor, e que suas propriedades eletrônicas sejam pouco afetadas pelo ambiente químico. Quando um lantanídeo forma um novo composto, o íon trivalente é a forma mais estável, mas os estados de oxidação +2 e +4 são possíveis para elementos que possam

apresentar em seus orbitais configurações vazias ( $f^0$ ) como o  $Ce^{4+}$ , semi-preenchidas ( $f^7$ ) como  $Eu^{2+}$  e  $Tb^{4+}$ , ou totalmente preenchidas ( $f^{14}$ ) como o  $Yb^{2+}$ .

Com o aumento do número atômico aumenta progressivamente o número de elétrons na subcamada  $4f$ , mas estes orbitais não são muito eficientes ao exercer a blindagem que atenua o efeito do núcleo sobre os elétrons mais externos. Isto resulta em um aumento da carga nuclear efetiva e, conseqüentemente, numa diminuição do raio atômico. Este fenômeno é conhecido como “contração dos lantanídeos”. E é justamente graças a ele e à proteção da subcamada  $f$  pelos orbitais  $5s^2 5p^6$  que os elementos terras-raras possuem características físico-químicas muito semelhantes e sempre foram muito difíceis de se separar e identificar.

As transições dos elétrons  $4f$  são responsáveis por características fotofísicas de grande interesse, como alta luminescência, linhas de absorção e de emissão extremamente finas e tempos de vida de estado excitado bem longos, da ordem de micro a milissegundos. As regras de seleção de dipolo elétrico (Regra de Laporte) proíbem estas transições, mas elas podem ser relaxadas por diversos mecanismos. Entre eles, o acoplamento com estados vibracionais, no qual uma vibração molecular muda temporariamente o arranjo geométrico ao redor do íon metálico e, portanto, sua simetria. Outros mecanismos que causam a quebra das regras de seleção são a mistura de  $J$ 's e a mistura com funções de onda de paridade opostas, como orbitais  $5d$ , orbitais ligantes ou estados de transferência de carga<sup>43</sup>. O acoplamento entre estes estados vibracionais e eletrônicos e as funções de onda  $4f$  depende da força de interação entre os orbitais  $4f$  e os ligantes ao redor. Em virtude da blindagem dos orbitais  $4f$  pelas camadas mais externas, esta interação é pequena.

Como conseqüência, ainda que muitos compostos de lantanídeos apresentem um bom rendimento quântico, a absorvidade molar é baixa, e a excitação direta dos íons  $Ln^{3+}$  raramente produz materiais altamente luminescentes. Nesse sentido, cromóforos orgânicos têm sido cada vez mais utilizados para a produção de complexos de íons terras-raras<sup>44</sup>. A excitação é feita no comprimento de onda de absorção do ligante orgânico e a energia é transferida para o íon terra-rara, que por sua vez emite luz no seu comprimento de onda característico. Na Figura 1-9 é apresentado este mecanismo de transferência de energia, que é conhecido como “efeito antena”.

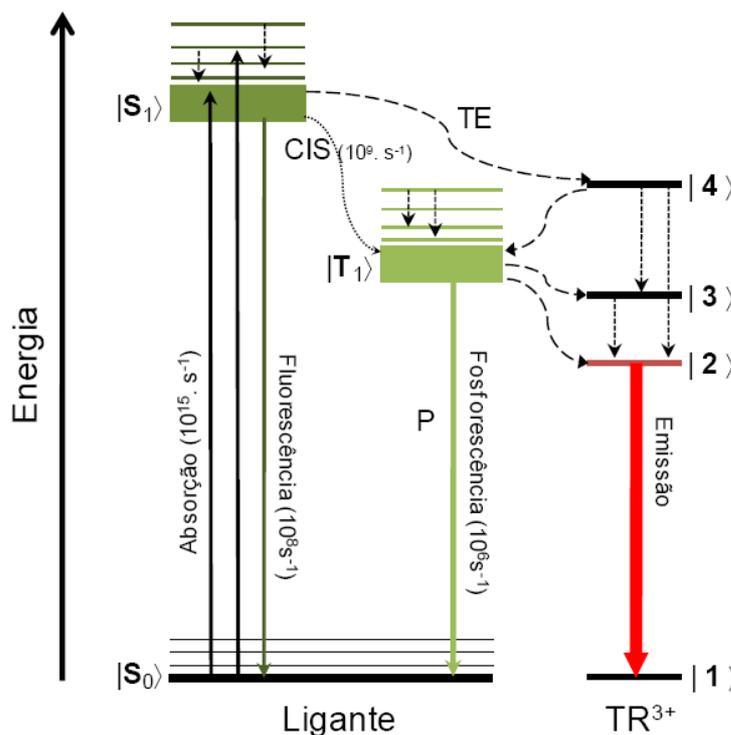


Figura 1-9 – Representação esquemática do mecanismo transferência de energia entre um ligante orgânico e um íon terra-rara.<sup>41</sup>

Quando o ligante absorve a radiação, os elétrons presentes no estado singlete fundamental  $|S_0\rangle$  são excitados para o primeiro estado  $|S_1\rangle$ , que pode sofrer conversão interna (CI) entre seus níveis vibracionais. Depois disso, alguns processos são possíveis, entre eles:

1. Fluorescência do ligante: ocorre uma depopulação do estado singlete excitado  $|S_1\rangle$  para  $|S_0\rangle$  via decaimento radiativo;
2. Fosforescência do ligante: ocorre o decaimento não-radiativo do estado  $|S_1\rangle$  para o estado tripleto  $|T_1\rangle$ , chamado de cruzamento intersistema (CIS) - ou intersystem crossing (ISC). Depois, o decaimento radiativo do estado  $|T_1\rangle$  para o estado fundamental.
3. Emissão do íon terra-rara: ocorre transferência de energia intramolecular (TE) do ligante para o estado excitado do íon metálico, e depois, decaimento radiativo do estado  $|2\rangle$  para o estado fundamental com a emissão característica da terra-rara.

O processo de eletroluminescência em OLEDs contendo complexos de íons terras-raras se dá de maneira análoga à fotoluminescência. No entanto, a

energia de excitação é proveniente do decaimento dos éxcitons gerados na recombinação dos elétrons e buracos.

Alguns processos não-radiativos também são possíveis e estão representados na Figura 1-9 por linhas pontilhadas: depopulação do estado  $|4\rangle$  do íon terra-rara para os estados  $|3\rangle$  ou  $|2\rangle$ ; transferência de energia do estado  $|4\rangle$  para o estado  $|T_1\rangle$  do ligante, que transfere energia aos estados  $|3\rangle$  e  $|2\rangle$  ou conversão interna entre os níveis vibracionais do estado  $|T_1\rangle$  ou  $|S_1\rangle$ .

Muitos complexos de terra-rara contendo ligantes orgânicos atuando como “antenas” apresentam intensa luminescência, mas a eficiência desta transferência de energia depende da estrutura eletrônica do ligante coordenado ao íon. Ou seja, a escolha do ligante adequado mostra-se crucial para a obtenção de complexos altamente luminescentes. E para que a transferência de energia seja eficiente, há uma questão importante que deve ser ressaltada: os níveis de energia do estado tripleto do ligante (ou dos níveis populados) devem estar logo acima do nível emissor do íon terra-rara (em torno de  $2000\text{ cm}^{-1}$ ). É o que acontece, por exemplo, na Figura 1-9, em que a transferência de energia ocorre do estado tripleto  $|T_1\rangle$  para os estados  $|3\rangle$  ou  $|2\rangle$  do íon terra-rara.

Se esta condição não é satisfeita, a retro-transferência é favorecida e pode-se obter fenômenos como fluorescência atrasada ou dissipação de energia.

Os níveis de energia dos íons terras-raras podem ser observados na Figura 1-10.<sup>41</sup>

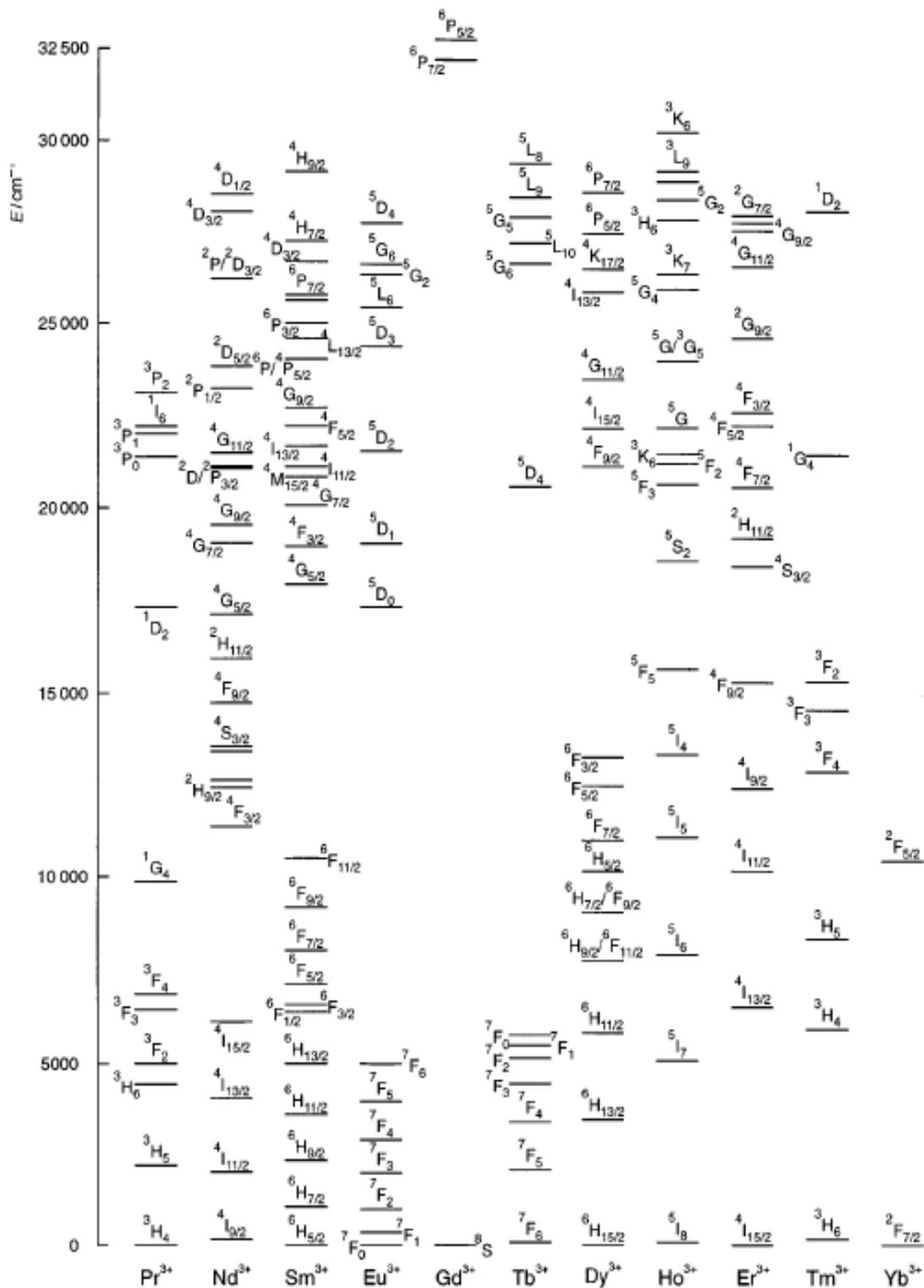


Figura 1-10 – Diagrama parcial dos níveis de energia dos íons terras-raras trivalentes<sup>45</sup>

### 1.2.3. Complexos beta-dicetonatos de TR<sup>3+</sup>

Diversos tipos de ligantes podem ser utilizados na formação dos complexos com os íons terras-raras; entre eles destacam-se as beta-dicetonas<sup>66</sup>, piridinas<sup>46</sup>, bipyridinas<sup>47</sup>, fenantrolina<sup>48</sup>, calixareno<sup>49</sup>, óxido de trifenilfosfina<sup>50</sup> e dimetilsulfóxido<sup>51</sup>. Nesta dissertação serão estudados apenas **complexos beta-dicetonatos de európio**.

As beta-dicetonas possuem dois grupos carbonila em sua estrutura, separados por um átomo de carbono, como exemplificado na Figura 1-11 (a). Os grupos substituintes utilizados para formar o complexo influenciam diretamente nas propriedades do material, então a escolha do ligante adequado mostra-se essencial para a obtenção das características desejadas. A luminescência do complexo, por exemplo, é altamente influenciada pela posição dos estados tripleto do ligante. Estes estados  $|T_1\rangle$  podem ser determinados a partir de espectros de emissão dos complexos com íon Gd<sup>3+</sup> a baixa temperatura. Isto porque o primeiro estado emissor do Gd<sup>3+</sup> (32.000cm<sup>-1</sup>) está muito acima dos estados excitados  $|T_1\rangle$  das beta-dicetonas normalmente estudadas (Figura 1-10). Dessa forma, ao registrar-se o espectro de emissão de um complexo com este íon, será observada a emissão referente ao ligante em questão.

Entre as beta-dicetonas mais utilizadas no estudo de terras-raras podemos citar a acetilacetona (acac), dibenzoilmetano (dbm) e tenoiltrifluoroacetona (tta), cujos estados  $|T_1\rangle$  são 26.000 cm<sup>-1</sup>, 20.660 cm<sup>-1</sup> e 20.300 cm<sup>-1</sup>, respectivamente.<sup>41</sup> O íon dibenzoilmetanato está representado na Figura 1-11(b).

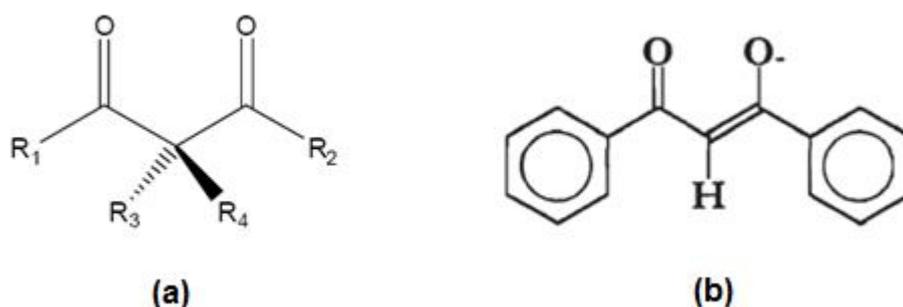


Figura 1-11: (a) Fórmula estrutural de uma beta-dicetona; (b) fórmula estrutural do íon dibenzoilmetanato.

Quando as beta-dicetonas possuem um átomo de hidrogênio nas posições R<sub>3</sub> e/ou R<sub>4</sub>, exibem tautomerismo ceto-enólico. O tautomerismo ceto-enólico é um estado de equilíbrio químico no qual as espécies cetona e enol co-existem, e

as únicas mudanças são a transferência de um próton e o deslocamento da dupla ligação<sup>52</sup>. No caso da forma *cis*-enólica ocorre ligação de hidrogênio intramolecular entre o átomo de hidrogênio da função enol e o oxigênio da função cetona (Figura 1-12).

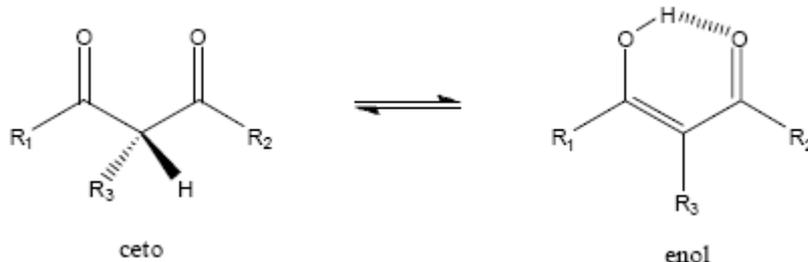


Figura 1-12 – Equilíbrio ceto-enólico em beta-dicetonas

Na maioria dos complexos de terras-raras, as beta-dicetonas atuam como ligantes bidentados, formando um anel de seis átomos, como na Figura 1-13.

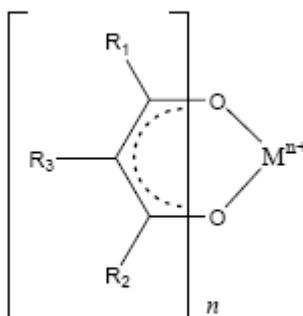


Figura 1-13 – Beta-dicetona atuando como ligante bidentado.

Ao formar um complexo, cada íon terra-rara pode ligar-se a um, dois, três ou quatro ligantes beta-dicetonatos, e em função do número de ligantes a nomenclatura é feita com os prefixos bis, tris ou tetrakis. Deste grupo, os complexos mais estudados hoje em dia são os tris beta-dicetonatos<sup>40,53,44,48</sup>. Eles são mais eficientes que os complexos bis-, apresentam rotas de síntese mais simples que os tetrakis e são mais estáveis termicamente. Mas a busca por materiais cada vez mais eficientes faz com que o interesse nos materiais tetrakis também aumente gradativamente<sup>54,55</sup>.

A eficiência em complexos tetrakis beta-dicetonatos tende a ser maior que em complexos tris beta-dicetonatos.<sup>41,55</sup> O impedimento estérico gerado pela presença do quarto ligante não permite a coordenação dos íons terras-raras com grupos supressores de luminescência, como moléculas de água ou moléculas

que contenham o grupo OH, ao contrário do que normalmente acontece com os complexos tris e bis. Além disso, este quarto ligante atua como um sensibilizador de luminescência. Ao saturar-se a esfera de coordenação do complexo com ligantes orgânicos espera-se não somente o aumento da intensidade de emissão como também uma maior estabilidade térmica dos filmes formados, em virtude das fortes interações provenientes das ligações metal-ligante<sup>51</sup>. No entanto, a presença do quarto ligante aumenta também a repulsão entre as beta-dicetonas, fazendo com que os tetrakis apresentem a tendência em se decompor na espécie tris, liberando um dos quatro ligantes e formando um sal com o respectivo contra-íon.

### 1.3. OLEDs baseados em complexos de íons terras-raras

Os primeiros relatos da utilização complexos de íons terras-raras em dispositivos emissores de luz datam de 1990, quando Kido *et al.* fabricaram um OLED bicamada pela técnica de evaporação térmica resistiva, utilizando o complexo  $Tb(acac)_3$  como camada emissora.<sup>56</sup> Complexos de európio também foram estudados por este mesmo grupo, e já em 1991, eles reportaram a fabricação de um OLED por *spin-coating* com o complexo  $Eu(TTA)_3$  dopado em poli-silano.<sup>57</sup> Neste caso, a solubilidade do complexo de európio era pequena e a luminância do dispositivo fabricado baixa.

Em 1994, ainda estudando complexos de európio, Kido *et al.* obtiveram melhores resultados com o uso de um novo ligante, o dibenzoilmetano (dbm), e um ligante neutro, a fenantrolina (phen). Foi fabricado um dispositivo multicamadas, no qual o complexo  $[Eu(dbm)_3](phen)$  foi co-depositado com PBD, o que possibilitou uma melhora nas propriedades de transporte de cargas.<sup>58</sup>

Já nos anos 2000, Liang *et al.* realizaram um estudo do complexo  $[Eu(dbm)_3](bath)$ , comparando dispositivos bicamadas e multicamadas.<sup>59</sup> Eles verificaram que no dispositivo bicamada, quanto mais alta a corrente aplicada, mais rapidamente decaíam a fotoluminescência e a eletroluminescência. Já no dispositivo multicamada, cuja camada emissora foi co-depositada com TPD, a eficiência quântica aumentou por um fator quatro.

Também no ano 2000, Yu *et al.* publicaram um estudo sobre complexos tetrakis beta-dicetonatos de európio solúveis nos principais solventes orgânicos.<sup>60</sup> Tratava-se dos complexos  $Na[Eu(tta)_4]$ ,  $Li[Eu(tta)_4]$  e  $K[Eu(tta)_4]$ .

OLEDs destes materiais dopados em PVK foram fabricados e verificou-se que a natureza dos cátions não influenciou a luminescência obtida.

Em 2004, Fang *et al.* fabricaram OLEDs vermelhos eficientes dopando corantes fluorescentes na camada emissora, que era composta por um complexo de európio.<sup>61</sup> No mesmo ano, Bian *et al.* reportaram uma comparação entre OLEDs bicamada, tricamada e multicamada baseados no complexo  $[\text{Eu}(\text{dbm})_3](\text{L})$ , onde L era um novo derivado da 1,10-fenantrolina.<sup>62</sup> O OLED multicamada, que possuía o TPD como camada transportadora de buracos, o complexo de európio como camada emissora, BCP como camada bloqueadora de buracos e  $\text{Alq}_3$  como camada transportadora de elétrons, foi o mais eficiente entre os três tipos analisados. Também em 2004, Reyes *et al.* produziram um OLED utilizando como camada emissora um complexo a base de Sm-Eu, cuja eletroluminescência era dependente da tensão aplicada.<sup>63</sup>

Kuz'mina e Eliseeva, em 2006, estudaram OLEDs a base de complexos beta-dicetonatos de íons terras-raras, e notaram que para a fabricação de dispositivos estáveis e de alta performance, fatores como síntese, composição e estrutura dos complexos, estrutura do OLED, uniformidade e espessura das camadas, e estabilidade química e térmica dos materiais utilizados influenciam diretamente na eletroluminescência obtida.<sup>64</sup> No mesmo ano, Quirino *et al.* descreveram a fabricação e caracterização de um OLED tricamada branco, utilizando como camada emissora o complexo binuclear beta-dicetonato  $[\text{Eu}(\text{btfa})_3\text{phenterpyTb}(\text{acac})_3]$ .<sup>65</sup>

Fang *et al.* publicaram em 2007 um estudo sobre o efeito dos ligantes na performance dos OLEDs baseados em complexos beta-dicetonatos de európio.<sup>48</sup> Primeiramente, eles variaram o ligante neutro (que era sempre derivado da fenantrolina) e notaram que os diferentes ligantes afetavam significativamente o desempenho dos dispositivos. Depois, eles notaram que os ligantes beta-dicetonatos tta e dbm exibiram performances similares. Seguindo a mesma linha de pesquisa, Santos *et al.* estudaram em 2008 o efeito do ligante central em complexos beta-dicetonatos de európio, fixando a bipyridina como ligante neutro.<sup>66</sup> Os ligantes centrais utilizados foram dbm, tta, nta e bta, mas neste caso os melhores resultados foram obtidos para o ligante dbm.

Channa *et al.* obtiveram o vermelho puro esperado da emissão do íon európio utilizando a configuração apropriada para o dispositivo estudado, sendo necessário em todos os OLEDs fabricados a inserção de uma camada bloqueadora de buracos.<sup>53</sup> Quirino *et al.* descreveram em 2008 a síntese, a fotoluminescência e a eletroluminescência de complexos tetrakis beta-

dicetonatos de íons terras-raras da forma  $Q[Eu(dbm)_4]$  e  $Q[Tb(acac)_4]$ , onde  $Q = Li^+$ ,  $Na^+$  e  $K^+$ .<sup>55</sup> Os complexos tetrakis beta-dicetonatos tendem a ser mais eficientes que os complexos tris beta-dicetonatos, e a busca por materiais cada vez mais eficientes tem feito com que estes compostos se tornem cada vez mais interessantes e alvo de recentes pesquisas.<sup>41</sup>

#### 1.4. Motivação e objetivos

O crescente interesse no mercado de energia elétrica, iluminação e de displays e telas planas tem incentivado maiores investimentos em pesquisa e na produção de células fotovoltaicas, sensores e dispositivos eletroluminescentes. Assim, a optoeletrônica tem despontado como uma das áreas mais promissoras dos próximos anos e os complexos beta-dicetonatos de terras-raras desempenham um importante papel neste setor. Graças às suas características únicas, eles possuem diversas aplicações científicas e tecnológicas, apresentando propriedades importantes como alta pureza de cor, por exemplo.

Dessa forma, o estudo científico deste tipo de complexos, bem como a caracterização de seus filmes finos orgânicos e dos OLEDs com eles fabricados, prioriza não somente o desenvolvimento da física básica e aplicada, mas também a formação de mão-de-obra especializada. A realização deste mestrado em parceria com o Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial (Inmetro) deu início às colaborações entre instituições de ensino e institutos de pesquisas nacionais, e contribui para que o Brasil ultrapasse um dos principais desafios impostos na atualidade: a geração de tecnologia de ponta nacional.

A competência do grupo coordenado pelo Prof. Hermi F. Brito na síntese e caracterização de diversos complexos beta-dicetonatos, aliados à experiência do nosso grupo na fabricação de OLEDs de pequenas moléculas representa uma excelente parceria para o desenvolvimento desta tecnologia de ponta.

## Referências – Capítulo 1

- <sup>1</sup> [www.universaldisplay.com](http://www.universaldisplay.com)
- <sup>2</sup> S. A. Van Slyke, C. H. Chen and C. W. Tang, *Appl. Phys. Lett.* **69** (1996) 2160-2162.
- <sup>3</sup> H. You *et al*, *Optical Materials* **29** (2007) 1514–1517.
- <sup>4</sup> V.L. Calil *et al*, *Thin Solid Films* **518** (2009) 1419–1423.
- <sup>5</sup> M. A. Baldo, M. E. Thompson, S. R. Forrest, *Pure Appl. Chem.* **71** (1999) 2095-2106.
- <sup>6</sup> [www.sony.com.br](http://www.sony.com.br)
- <sup>7</sup> <http://www.engadget.com/photos/rohm-shows-off-flexible-organic-el-light-tech-in-shiny-bracelet-form/#2340344>.
- <sup>8</sup> <http://www.liliputing.com/2010/01/samsung-notebook-with-transparent-oled-display.html>
- <sup>9</sup> V. C. Gonçalves, Dissertação de Mestrado, Universidade de São Paulo, São Carlos (2006).
- <sup>10</sup> M. Pope, H. P. Kallmann, P. Magnante, *J. Chem. Phys.* **38** (1963) 2042.
- <sup>11</sup> C. W. Tang, S. A. Vanslyke, *Appl. Phys. Lett.* **51** (1987) 913.
- <sup>12</sup> J. H. Burroughes *et al.*, *Nature* **347** (1990) 539.
- <sup>13</sup> J. Kido, Y. Okamoto, *Chem. Rev.* **102** (2002) 2357–2368.
- <sup>14</sup> R. F. Bianchi, Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo, São Carlos (2002).
- <sup>15</sup> G. Santos, Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo, São Paulo (2008).
- <sup>16</sup> F. J. Pavinatto, Dissertação de Mestrado, Universidade de São Paulo, São Carlos (2006).
- <sup>17</sup> B. J. Chen *et al*, *Appl. Phys. Lett.* **75** (1999) 4010-4012.
- <sup>18</sup> R. H. Fowler, L. Nordheim, *Proc. R. Soc. London A*, **119** (1928) 173-181.
- <sup>19</sup> <http://www.britannica.com/EBchecked/topic/528219/Schottky-effect>
- <sup>20</sup> <http://ceot.ualg.pt/OptoEl/theory/2terminal/>
- <sup>21</sup> T. Tsuboi, *J. Lumin.* **119–120** (2006) 288–292.
- <sup>22</sup> N. Ide *et al.*, *Thin Solid Films* **509** (2006) 164–167.
- <sup>23</sup> E. Niyama, Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre (2008).
- <sup>24</sup> N. G. Connelly, T. Damhus, R. M. Hartshorn, A. T. Hutton, *Nomenclature of Inorganic Chemistry - IUPAC Recommendations 2005*, The Royal Society of Chemistry, 2005.
- <sup>25</sup> J-C. G. Bunzli *et al*, *J. Rare Earths* **25** (2007) 257-274.
- <sup>26</sup> [http://en.wikipedia.org/wiki/Rare\\_earth\\_element](http://en.wikipedia.org/wiki/Rare_earth_element)
- <sup>27</sup> <http://acswebcontent.acs.org/landmarks/landmarks/rareearth/therareearths.html>
- <sup>28</sup> G. E. Khalil *et al*, *Rev. Sci. Instrum.* **75** (2004) 192-206.
- <sup>29</sup> Q. Wang *et al*, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **201** (2009) 87–90.
- <sup>30</sup> S. Ghose *et al*, *J. Alloys Comp.* **451** (2008) 35–37.
- <sup>31</sup> J. Shen, L. Sun, C. Yan, *Dalton Trans.* **42** (2008) 5687–5697.
- <sup>32</sup> L. d'Aquino *et al*, *Chemosphere* **75** (2009) 900–905.
- <sup>33</sup> T. Liang *et al*, *Environmental Geochemistry and Health* **27** (2005) 301–311.

- 
- <sup>34</sup> X. Jiang, Y. Wu, C. He, *Mat. Lett.* **62** (2008) 286-288.
- <sup>35</sup> X. Ren, Z. Zhao, W. Zhao, *Rev. Sci. Instrum.* **79** (2008) 02C717 1-3.
- <sup>36</sup> S. D. Jackson, *Laser & Photon. Rev.* (2009) 1–17.
- <sup>37</sup> Z. Xiao *et al.*, *Phys. Lett. A* **373** (2009) 890–893.
- <sup>38</sup> K. Kawano *et al.*, *Optical Materials* **31** (2009) 1353–1356.
- <sup>39</sup> G. Sinha, A. Patra, *Chem. Phys. Lett.* **473** (2009) 151–154.
- <sup>40</sup> F. Chen *et al.*, *J. Rare Earths* **27** (2009) 345-355.
- <sup>41</sup> M. A. Guedes, Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo, São Paulo (2007).
- <sup>42</sup> A. de Bettencourt-Dias, *Dalton Trans.* (2007) 2229–2241.
- <sup>43</sup> J-C. G. Bünzli, C. Piguet, *Chem. Soc. Rev.* **34** (2005) 1048–1077.
- <sup>44</sup> C.R. De Silva *et al.*, *Polyhedron* **26** (2007) 1229–1238.
- <sup>45</sup> W. T. Carnal *et al.*, *J. Chem. Phys.* **90** (1989) 3443-3457.
- <sup>46</sup> Z. Chen, M. Peng, *Chem. Res. Chinese Universities* **25(6)** (2009) 796-800.
- <sup>47</sup> C. J. Höller *et al.*, *Dalton Trans.* **39** (2010) 461–468.
- <sup>48</sup> J. Fang *et al.*, *J. Lumin.* **124** (2007) 157–161.
- <sup>49</sup> J-C. G. Bünzli, *Acc. Chem. Res.* **39** (2006) 53-61.
- <sup>50</sup> S. Eliseeva *et al.*, *Synth. Met.* **141** (2004) 225–230.
- <sup>51</sup> E. Niyama, Dissertação de Mestrado, Universidade de São Paulo, São Paulo, (2004).
- <sup>52</sup> J. Claude, N. Greeves, S. Warren, P. Wothers, *Organic Chemistry*, Oxford, (2001)
- <sup>53</sup> C.R. De Silva *et al.*, *Thin Solid Films* **517** (2008) 957–962.
- <sup>54</sup> A. Mech *et al.*, *J. Alloys Comp.* **451** (2008) 215–219.
- <sup>55</sup> W.G. Quirino *et al.*, *Thin Solid Films* **517** (2008) 1096–1100.
- <sup>56</sup> J. Kido, K. Nagai, Y. Ohashi, *Chem. Lett.* (1990) 657–660.
- <sup>57</sup> J. Kido, K. Nagai, Y. Okamoto, *Chem. Lett.* (1991) 1267.
- <sup>58</sup> J. Kido *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **65** (1994) 2124.
- <sup>59</sup> Liang *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **76** (2000) 67-69.
- <sup>60</sup> G. Yu *et al.*, *Chem. Mater.* **12** (2000) 2537-2541.
- <sup>61</sup> J. Fang *et al.*, *Chem. Phys. Lett.* **392** (2004) 11–16.
- <sup>62</sup> Z. Bian *et al.*, *Thin Solid Films* **460** (2004) 237–241.
- <sup>63</sup> R. Reyes *et al.*, *Chem. Phys. Lett.* **396** (2004) 54–58.
- <sup>64</sup> N. P. Kuz'mina, S. V. Eliseeva, *Russ. J. Inorg. Chem.* **51** (2006) 73–88.
- <sup>65</sup> W.G. Quirino *et al.*, *Thin Solid Films* **494** (2006) 23–27.
- <sup>66</sup> G. Santos *et al.*, *J. Non-Cry. Sol.* **354** (2008) 2897–2900.