

3

Os Íons Terras-Raras

3.1. Introdução

Neste capítulo são apresentadas informações gerais sobre os íons terras-raras. Será mostrado um breve histórico da origem desses íons seguido de suas características espectroscópicas. Em seguida, serão mostrados os processos de transferência de energia intramolecular nos complexos lantanídeos. Por fim, serão apresentadas as principais características em relação às aplicações nos OLEDs com ênfase na sua importância científica e tecnológica.

3.2. Resumo Histórico

Os cientistas do final do século XVIII utilizavam a denominação “terra” para classificar os óxidos de metais, por acreditar que estes eram elementos simples. J. G. Gadolin descobriu, em 1794, em um mineral sueco uma nova terra em forma impura, a qual chamou de Yterbia e posteriormente de Yttria. Em 1803, foi descoberta uma nova terra neste mesmo mineral que fora chamado de Céria, hoje conhecida como Gadolinita. Devido ao fato das terras Yttria e Céria terem sido encontradas em um mineral raro, estas foram então chamadas de “terras-raras”³. Entre 1839 e 1843, C. G. Mosander, químico sueco, descobriu que Yttria e Céria eram uma mistura de óxidos. Nesta época, os elementos eram separados através da análise de pequenas diferenças na solubilidade e peso molecular dos vários compostos. A partir da Céria, foram separados os óxidos Lanthana e Didymia e a partir da Yttria, os óxidos Érbia e Térbia. A utilização de um espectroscópio em 1859 permitiu grandes avanços na separação destes óxidos, pois permitiu determinar padrões de emissão e absorção de luz dos vários elementos. No período de 1879 a 1907, o óxido Didymia foi separado em Samária, Praseodymia, Neodímia, e Európia. Nos óxidos de Érbia e Térbia, foram encontrados os óxidos Holmia, Thulia, Dysprósia, Ytérbia e Lutécia.

³ Usaremos algumas vezes, por conveniência, o símbolo TR que quer dizer Terra-Rara.

A localização dos íons terras-raras na tabela periódica aconteceu entre 1913 e 1914, quando o físico britânico H. G. J. Moseley encontrou uma relação direta entre as frequências de raio-X e o número atômico dos elementos. Somente a partir da década de 50 foi possível conseguí-los em forma suficientemente pura e assim realizar pesquisas básicas com relação as suas propriedades químicas, magnéticas, ópticas, etc ^[1]. Assim, apesar de sua denominação sugestiva, os terras-raras não são raros e estão amplamente distribuídos em toda a crosta terrestre. O elemento terra-rara mais abundante é o Cério. Este elemento é mais abundante que o Boro, o Cobalto, o Germânio, o Chumbo, o Estanho e o Urânio. Os terras-raras ocorrem como constituintes de mais de cem diferentes minerais e como traços em muitos outros ^[3].

3.3. Propriedades Gerais

Os elementos terras-raras são compostos por dois membros do grupo IIIB (Escândio e Ítrio) e quinze membros da série Lantanídica (do Lantânio ao Lutécio). A configuração eletrônica dos elementos terras-raras está indicada na Tabela 3.1. Nesta tabela, apenas os elementos Escândio (Sc) e Ítrio (Y) não derivam da configuração do gás nobre Xenônio (Xe). Todos os outros elementos possuem a configuração base do Xenônio seguida do preenchimento seqüencial da camada 4f. A propriedade mais relevante dos elementos terras-raras é que, com exceção dos elementos Sc, Y, La, Yb e Lu, todos possuem a camada 4f incompleta. Esta camada é interna e acima dela estão a 6s e 5d. Mesmo os orbitais 5p e 5s são mais externos que a 4f por terem uma extensão radial maior ^[1].

As camadas que participam das ligações do elemento são as camadas mais externas 5d e 6s. Desta forma, a camada 4f, ainda que incompleta, fica blindada pelas mais externas.

Tabela 3.1 - Configuração eletrônica dos elementos terras-raras. Os colchetes representam a distribuição eletrônica do gás nobre correspondente.

Elemento	Configuração
Sc (21)	[Ar]3d ¹ 4s ²
Y (39)	[Kr]4d ¹ 5s ²
La (57)	[Xe]5d ¹ 6s ²

Ce (58)	$[\text{Xe}]4f^15d^16s^2$
Pr (59)	$[\text{Xe}]4f^36s^2$
Nd (60)	$[\text{Xe}]4f^46s^2$
Pm (61)	$[\text{Xe}]4f^56s^2$
Sm (62)	$[\text{Xe}]4f^66s^2$
Eu (63)	$[\text{Xe}]4f^76s^2$
Gd (64)	$[\text{Xe}]4f^75d^16s^2$
Tb (65)	$[\text{Xe}]4f^96s^2$
Dy (66)	$[\text{Xe}]4f^{10}6s^2$
Ho (67)	$[\text{Xe}]4f^{11}6s^2$
Er (68)	$[\text{Xe}]4f^{12}6s^2$
Tm (69)	$[\text{Xe}]4f^{13}6s^2$
Yb (70)	$[\text{Xe}]4f^{14}6s^2$
Lu (71)	$[\text{Xe}]4f^{14}5d^16s^2$

Os elementos Yb e Lu são os únicos que possuem a camada 4f completa, ver Tabela 3.1. No Sc, Y e La os orbitais parcialmente preenchidos são respectivamente o 3d, 4d e 5d que são internos às camadas 4s², 5s² e 6s², Tabela 3.1. Entre os Lantanídeos^[1], todos podem apresentar o estado de oxidação 3+. Alguns, no entanto, aparecem também em estados 2+ e 4+. As camadas externas totalmente preenchidas tornam as terras-raras quimicamente muito semelhantes. As diferenças aparecem nas propriedades físicas como, por exemplo, as estruturas cristalinas formadas por um único elemento, as propriedades magnéticas provenientes do desemparelhamento de elétrons da camada 4f e principalmente as propriedades óticas, que serão discutidas mais detalhadamente a seguir.

3.4. Propriedades Espectroscópicas dos Íons TR³⁺

Como já foi dito, os elétrons da camada 4f dos íons terras-raras trivalentes sofrem uma forte blindagem pelos elétrons das camadas externas 5s e 5p. Esta blindagem faz com que as terras-raras não sintam significativamente a influência do campo cristalino presente no interior das matrizes ou ligantes nos quais estão inseridos, assim estes estados de energia apresentam o caráter atômico em diferentes ambientes químicos. Além disso, os íons terras-raras possuem um grande número de níveis que podem proporcionar emissões desde

o infravermelho até o ultravioleta, sendo que muitas ocorrem na região do visível, Fig. 3.1.

As transições dos íons TR^{3+} são muitas vezes atribuídas ao mecanismo de dipolo elétrico. Para explicar a observação experimental de transições eletrônicas entre estados 4f, B. Judd ^[1] e G. Ofelt ^[2] trabalhando independentemente, consideraram as transições nos terras-raras como oriundas de uma mistura de estados da configuração $4f^N$ e 5d. Desta mistura surge o conceito de transição de dipolo elétrico forçado e as transições podem ser explicadas tanto qualitativamente como quantitativamente. Esta teoria é conhecida como teoria de Judd-Ofelt. Entretanto, não será necessária uma abordagem desta teoria para este trabalho. Ao invés disso, pode-se entender bastante das propriedades espectroscópicas desses íons, olhando-se rapidamente o que acontece na absorção e na emissão ópticas desses íons:

Absorção: Os íons lantanídeos absorvem radiação em bandas definidas e muito estreitas (transições f-f). De acordo com as regras de seleção para o espectro atômico^[3], as transições f-f dos íons lantanídeos isolados são proibidas. Esta regra diz que em uma molécula centrossimétrica ou íon, as únicas transições permitidas são aquelas acompanhadas da troca de paridade^[4], como por exemplo, a transição f-d. Lembre que os números quânticos secundários p e f são ímpares e s e d são pares. Assim, por exemplo, quando a simetria do íon é removida com um campo externo anti-simétrico e/ou com a mistura de algum estado de paridade oposta, as transições passam a ser permitidas, como as f-f por exemplo. A blindagem dos elétrons do orbital 4f também nos mostra que o espectro de absorção dos íons lantanídeos é fracamente perturbado depois da complexação desses íons com ligantes orgânicos.

Luminescência: as emissões dos íons terras-raras surgem de transições radiativas entre os níveis de configurações eletrônicas $4f^N$. Na ausência de qualquer interação entre os elétrons, os níveis estariam degenerados. Mas, devido às interações Colombianas, a degenerescência é removida e os níveis separam-se, podendo atingir valores próximos de 20.000 cm^{-1} . Existem ainda algumas outras interações que podemos levar em conta, como é o caso das interações spin-órbita que podem levar a separações da ordem de 1000 cm^{-1} . Os valores relativamente grandes das constantes de acoplamento spin-órbita fazem com que os níveis individuais J estejam bem separados^[5]. Assim, aproximadamente, cada íon lantanídeo trivalente é caracterizado por um estado fundamental, com um valor único do momento orbital angular J e por um primeiro estado excitado numa energia kT muitas vezes acima do estado fundamental.

Portanto, o primeiro estado excitado é essencialmente depopulado de elétrons, exceto em temperaturas muito altas. No entanto, os íons Sm^{3+} e Eu^{3+} são duas exceções: seu primeiro estado excitado está situado suficientemente perto do estado fundamental, assim eles são populados por elétrons ainda a temperaturas ambientes^[6].

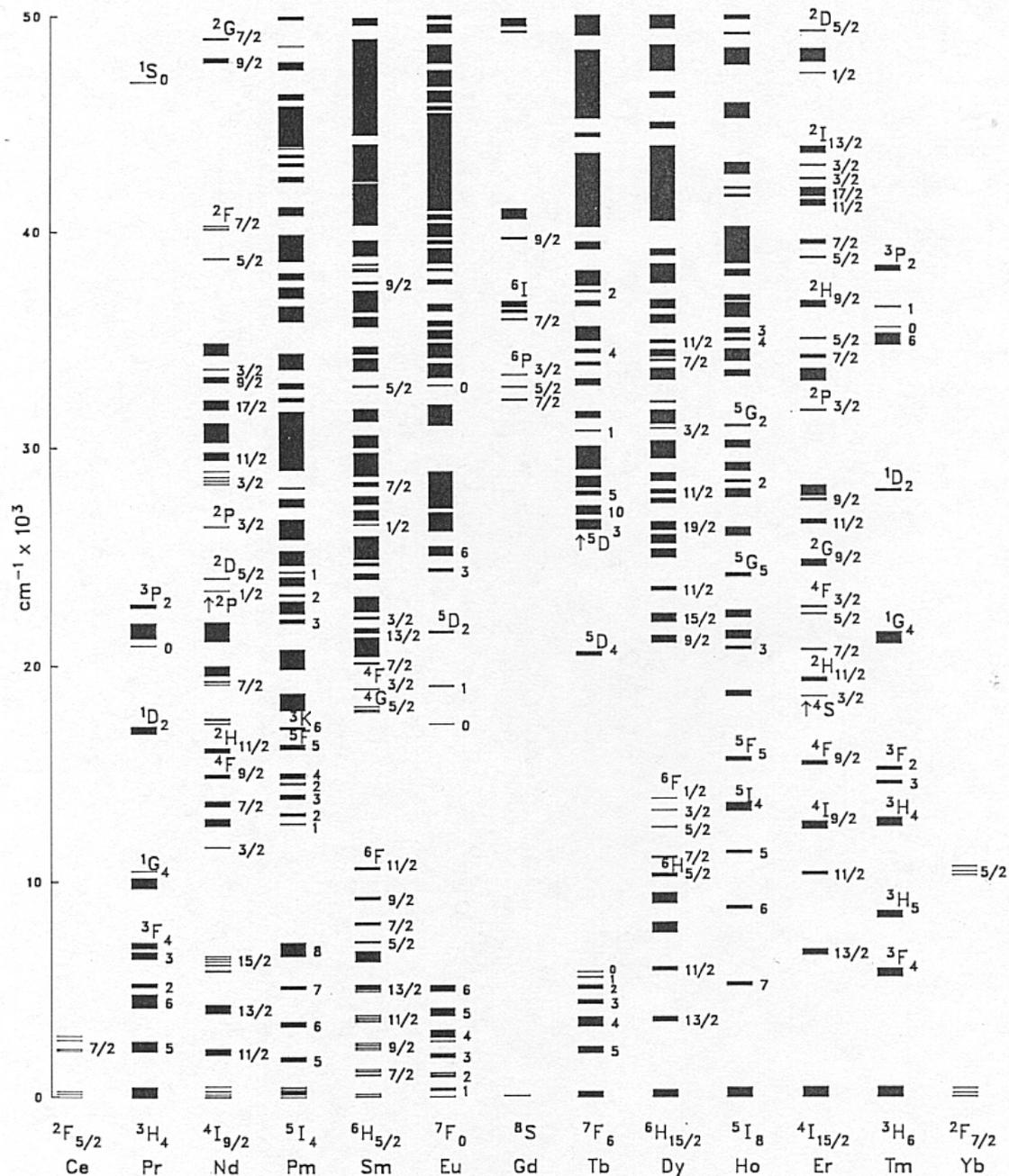


Fig. 3.1 - Níveis de energia para os TR^{3+} . Os níveis são obtidos por experimento de absorção no qual é incidida sobre o íon no estado fundamental radiação, cuja frequência é variada continuamente^[6].

Em princípio, os íons terras-raras podem ser classificados em três grupos^[7], em virtude de suas faixas de emissão:

1) Sm³⁺, Eu³⁺, Tb³⁺ e Dy³⁺ são emissores fortes. Todos esses íons têm fluorescências na região visível (Tb³⁺: 545 nm, ⁵D₄→⁷F₄; Dy³⁺: 573 nm, ⁴F_{9/2}→⁶H_{13/2}; Eu³⁺: 614 nm, ⁵D₀→⁷F₂; Sm³⁺: 643 nm, ⁴G_{5/2}→⁶H_{11/2}).

2) Er³⁺, Pr³⁺, Nd³⁺, Ho³⁺, Tm³⁺ e Yb³⁺ são emissores fracos na região do infravermelho próximo. A fraca luminescência desses íons é atribuída ao fato de que eles têm níveis eletrônicos muito próximos uns dos outros, fazendo com que as transições não radiativas sejam favorecidas. Para o íon Érbio, ainda existem duas transições características: uma na região do visível, em torno de 550 nm (⁴S_{3/2}→⁴I_{15/2}) e outra em 1,55 μm (⁴I_{13/2}→⁴I_{15/2}), a mais importante delas, devido às suas aplicações comerciais, como por exemplo, o uso de fibras ópticas dopadas com Érbio em amplificadores de luz.

3) La³⁺, Gd³⁺ e Lu³⁺ não exibem fluorescência porque seu primeiro nível excitado está muito acima dos níveis de tripleto de qualquer matriz ou ligante usado comumente.

3.5. Os Complexos de Terras-Raras

Para contornar o problema com os baixos coeficientes de absorção dos íons lantanídeos livres, os íons trivalentes são complexados com sistemas ligantes orgânicos que têm altos coeficientes de absorção. Assim, esses ligantes absorvem energia num primeiro momento e em seguida, transferem a energia para o íon central através de relaxação cruzada, mais comumente chamada de efeito antena^[8]. Diferentes tipos de ligantes (quelatos) podem ser usados na complexação com os íons terras-raras. Os mais comuns são os β-dicetonas^[9,10,11,12,13], estudados nesta tese, piridinas^[14], bipyridinas^[15,16], calixarenos^[17,18], cyclodextrinas^[19], entre outros. Os sistemas complexados têm ótima solubilidade em um grande número de solventes orgânicos comuns como, clorofórmio, benzeno, tolueno, etc em contraste aos sais lantanídeos puros.

3.5.1. Estrutura dos complexos β-dicetonatos de Terras-Raras

Todos os complexos estudados nesta tese são octacoordenados, ou seja, o íon terra-rara está ligado a oito átomos de oxigênio e/ou nitrogênio

provenientes dos ligantes, veja a Fig. 3.2, sendo que a maioria deles segue a seguinte regra: o íon trivalente central está ligado por três ligantes β -dicetonas e dois outros ligantes heteroaromáticos, como por exemplo, os óxidos fosfinatos (tppo)^[20].

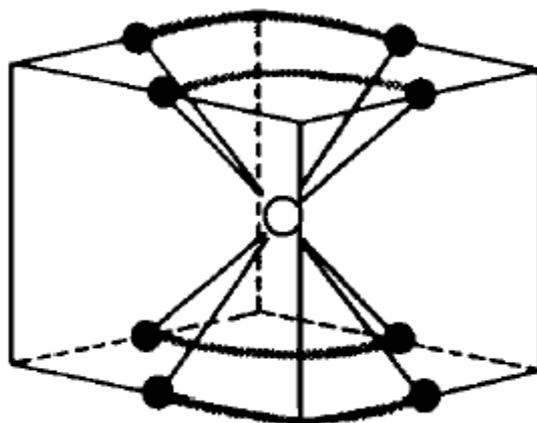


Fig. 3.2 - Estrutura simplificada dos complexos de terras-raras octacoordenados. [O] indica o íon terra-rara central, [●] indica os átomos de oxigênio e/ou nitrogênio provenientes dos ligantes.

Os três ligantes β -dicetonas são os principais responsáveis por absorver a energia de excitação e transferi-la para o íon central. Os outros dois ligantes contribuem para a absorção de energia de excitação, porém, o principal papel desses ligantes é completar as oito coordenações para impedir a coordenação de água com o íon lantanídeo. Isso é extremamente importante, porque os modos de vibração da água são uma grande fonte de perda de energia (relaxações não radiativas)^[21].

3.5.2. Mecanismo de transferência de energia

A transferência de energia intramolecular nos complexos lantanídeos logo após a excitação por luz UV próxima tem sido objeto de muitos estudos. Foi Weissman que, em 1942, mostrou que logo após a irradiação da parte orgânica de um complexo de európio, era possível observar a linha de emissão atômica do íon Eu^{3+} ^[22]. Foi proposto que a excitação direta do íon lantanídeo trivalente não era responsável pela emissão observada, mas que esta era resultado de uma transferência interna de energia do ligante às subcamadas 4f do íon metálico central. Usaremos os níveis de energia do Európio para ilustrar o modelo proposto, e explicar o mecanismo de transferência de energia nesses complexos^[23,24,25], Fig. 3.3..

O processo de emissão fluorescente envolve primeiro a absorção de energia pela parte orgânica do complexo, excitando os elétrons do estado singleto fundamental (S_0) ao estado singleto excitado (S_1). Depois disso, e antes de chegar a observar a emissão do íon lantanídeo Ln^{3+} podem apresentar os seguintes processos [5,26,27].

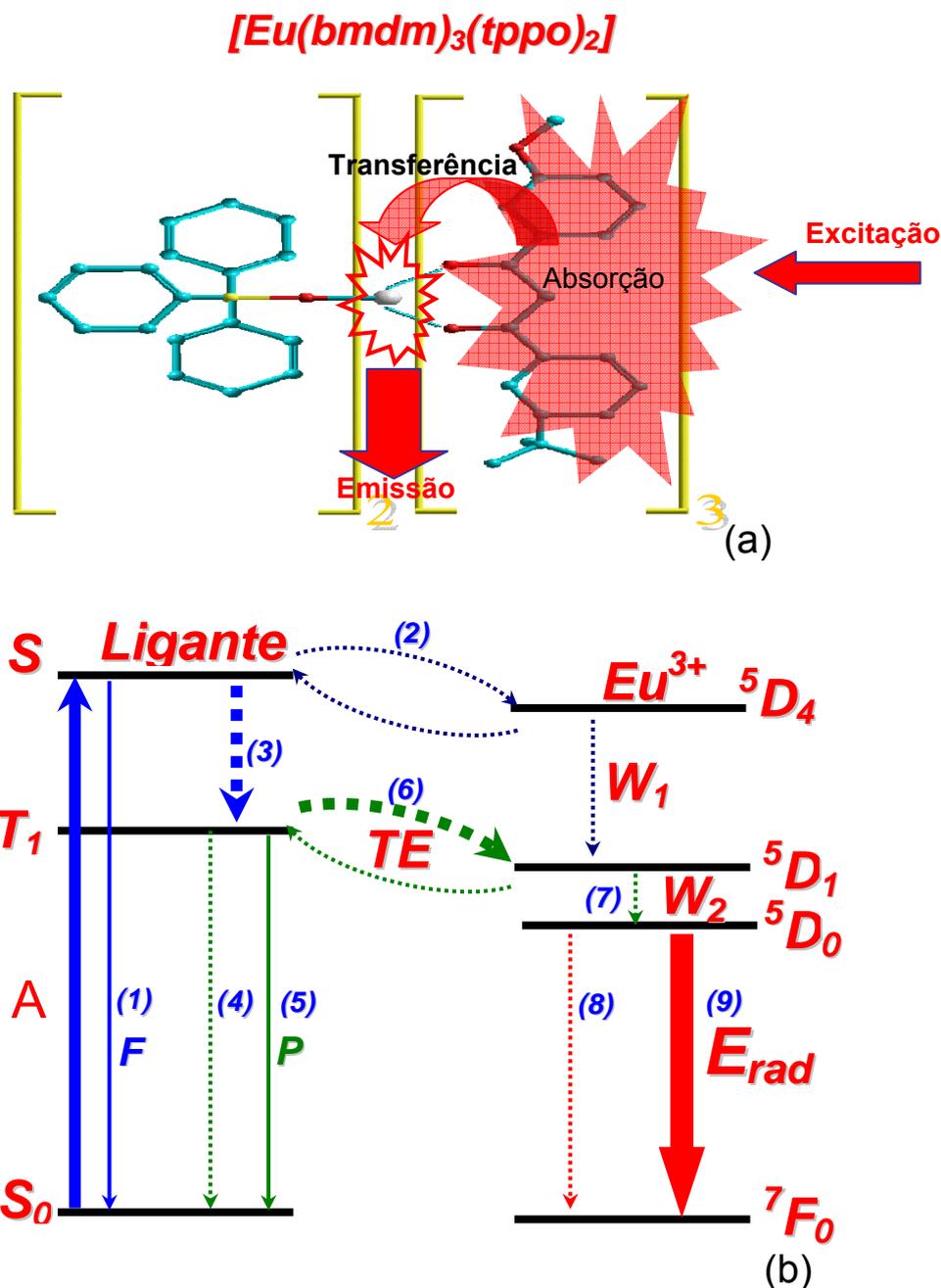


Fig. 3.3 - (a) Esquema do mecanismo de transferência de energia e emissão dos complexos de terras-raras. Como exemplo foi usada uma das moléculas β -dicetonas estudadas nesta tese ($Eu(dmbm)_3(tppo)_2$), que será descrita posteriormente. (b) Esquema ilustrativo dos possíveis processos de transferência de energia de um ligante orgânico para um íon lantanídeo trivalente, Ln^{3+} , neste exemplo específico o íon Eu^{3+} , onde o nível 5D_1 é mais baixo que o estado tripleto T_1 . Notação: A = absorção; F = fluorescência; P =

fosforescência; CI, conversão interna; W = relaxação cruzada interna e TE = transferência de energia.

1. **Fluorescência do ligante (S_1-S_0):** essa transição acontece se não tem relaxação cruzada interna (*inter system crossing*, S_1-T_1) ou se ela não é favorecida. Essa transição tem um tempo de vida característico muito curto ($\sim 10^{-8}$ s). No entanto, S_1 pode também decair não radiativamente para S_0 mediante o processo de conversão interna, que pode ser definido^[26,28] como uma transição rápida entre estados da mesma multiplicidade. O tempo de vida da conversão interna é estimado^[28] como menor que 10^{-13} s.
2. **Transferência de energia diretamente do estado de singlete do ligante S_1 para o nível 5D_4 do Európio:** proibido pelas regras de seleção quando se leva em conta a interação spin-órbita. Outros processos envolvendo transferência de elétrons podem popular o estado excitado do íon lantanídeo^[29].
3. **Processo não radiativo de relaxação cruzada interna (S_1-T_1):** O estado S_1 pode sofrer um decaimento não radiativo, chamado de relaxação cruzada interna ou cruzamento intersistema (*ISC – intersystem crossing*), para o estado tripleto (T_1).

Depois da relaxação cruzada interna temos mais três possibilidades:

4. **Decaimento não radiativo (T_1-S_0):** essa transição acontece se não tem transferência de energia (TE) para o íon central, ou se essa transferência é pouco favorecida.
5. **Fosforescência do ligante, ou seja, decaimento radiativo (T_1-S_0):** também ocorre se não tem transferência de energia para o íon lantanídeo ou se ela é pouco favorecida. Essa transição tem um tempo de vida característico longo, de milisegundos até segundos^[26], que é característico de uma transição proibida (fosforescência, P).
6. **Transferência de energia (TE) do estado de tripleto do ligante para o íon lantanídeo:** O estado tripleto T pode também transferir energia (TE) para o íon lantanídeo trivalente, cujo nível de energia excitado seja mais baixo que o nível T_1 . Para o nosso exemplo, são os níveis mais altos (5D_n , $n=0,1$) do Európio trivalente.

Depois da relaxação cruzada para o íon terra-rara, temos mais três possibilidades:

7. **Relaxação da energia** através de processos não radiativos para os níveis excitados de menor energia, sendo o mais provável o nível 5D_0 .
8. **Decaimento não radiativo:** ($^5D_{0-1} \rightarrow ^7F_J$, $J=0,1,2,3,4$) se o decaimento radiativo é pouco favorecido.
9. **Transição radiativa:** Os estados excitados dos íons Ln^{3+} são despopulados, decaindo radiativamente para o estado fundamental, resultando na emissão característica do íon lantanídeo. Para o caso do Eu^{3+} , essa é a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ ($J = 0, 1, 2, 3, 4$). Dependendo da simetria, a transição mais provável (hipersensível) é a $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ (aproximadamente 612 nm).

Em suma, a emissão nos complexos contendo íons lantanídeos trivalentes é o resultado de uma transferência de energia intramolecular dos estados tripleto do ligante aos níveis de energia dos íons Ln^{3+} . Conforme visto até aqui, a energia do nível tripleto do ligante do complexo é de suma importância. A posição relativa entre o estado de tripleto os primeiros estados excitados do íon lantanídeo é determinante para a existência e a eficiência de emissão do sistema. O mais baixo nível de tripleto do ligante deve se igualar ou estar acima do nível de ressonância dos íons terras-raras^[30,31,32]. As linhas de emissão e absorção características consistem principalmente de transições tipo dipolo elétrico entre dois níveis de multipletos, resultantes das configurações eletrônicas $4f^N$.

3.5.3. Eletroluminescência dos complexos contendo íons lantanídeos

Os compostos orgânicos eletroluminescentes são capazes de produzir as cores de emissão de acordo com a seleção de materiais emissores. No entanto, um dos problemas originados pelas emissões desses compostos é que geralmente eles apresentam bandas de emissão muito largas, como por exemplo, é o caso dos polímeros, do Alq_3 , etc. O problema com compostos emissores de bandas largas pode ser evitado com a utilização de compostos de íons lantanídeos trivalentes. Como vimos nas seções precedentes, uma das maiores vantagens da aplicação de complexos contendo estes íons como centros emissores é devida ao seu comportamento espectroscópico singular,

oriundo da blindagem efetiva do ambiente químico dos elétrons 4f pelos elétrons das subcamadas preenchidas $5s^2$ e $5p^6$. Isso faz com que os íons TR^{3+} exibam espectros luminescentes característicos com presença de bandas de emissão extremamente finas e bem definidas na região do visível, tornando-os excelentes candidatos a integrarem sistemas fotoluminescentes e eletroluminescentes. Por exemplo, compostos contendo os íons trivalentes európio (Eu^{3+}) e térbio (Tb^{3+}) são excelentes emissores de luz vermelha e verde, respectivamente, e seus espectros de emissão são geralmente dominados pelas bandas finas oriundas das transições $^5D_0 - ^7F_2$ (ao redor 612 nm) e $^5D_4 - F_5$ (~ 545 nm).

Geralmente, a estrutura típica dos OLEDs que utilizam complexos lantanídeos como camada emissora de luz é também de tipo heterojunção, podendo ser mono, bi, ou multicamadas^[33,34,35,36,37], conforme vimos no Capítulo 2. O processo de emissão eletroluminescente destes OLEDs está baseado na excitação dos íons lantanídeos pelo processo de transferência de energia intramolecular dos estados tripleto do ligante^[22,23,11,33]. Assim, completando o raciocínio iniciado no capítulo anterior, o processo de emissão de luz nestes OLEDs pode ser entendido da seguinte maneira^[33,35,38]: buracos são injetados pelo anodo e transportados pela camada transportadora de buracos (CTB); elétrons são injetados pelo catodo e transportados pela camada transportadora de elétrons (CTE); os buracos e elétrons se recombinam na camada emissora (CEL), que neste caso é o complexo lantanídeo. A energia da recombinação radiativa dos pares elétron-buraco (éxcitons) é absorvida pelo ligante e posteriormente é transferida ao íon lantanídeo central através do estado de tripleto do ligante e, finalmente, é observada a emissão do íon lantanídeo. Este processo de emissão eletroluminescente do complexo lantanídeo é parecido com a emissão fotoluminescente, com a diferença que agora em vez de excitar o ligante com uma fonte externa de radiação (luz de bombeio), a energia para excitar o ligante vem da energia produzida pelo decaimento radiativo dos éxcitons formados na camada emissora.

Devido ao fato de que a emissão de energia nos OLEDs que utilizam complexos lantanídeos é obtida por uma população proveniente dos estados de tripleto então, a princípio, a eficiência quântica interna pode chegar até 100%, se os complexos são projetados adequadamente^[33]. Isto não é possível para outros tipos de compostos orgânicos, como o Alq_3 , onde a emissão é dada pela transição entre estados de singletos, e o limite superior teórico para a eficiência quântica da emissão é da ordem de 25%^[39,40].

No que concerne à utilização e escolha dos ligantes β -dicetonatos, a grande vantagem vem da sua habilidade de realizar o “efeito antena” [14], proporcionando um alto rendimento quântico [41,42,43]. O “efeito antena” é um processo de conversão de luz, utilizando a seqüência: absorção, transferência de energia intramolecular e emissão, envolvendo o componente de absorção (ligante, coletor de luz) e emissor (íon lantanídeo).

No caso da eletroluminescência, o “efeito antena” se realiza da maneira análoga, seguindo a seguinte seqüência (Fig. 3.4): absorção da energia do decaimento radiativo dos éxcitons formados na camada emissora; transferência de energia para o íon lantanídeo; e emissão de luz do íon. Similarmente ao caso da fotoluminescência, tem-se um componente de absorção (o ligante, coletor de energia) e o emissor (o íon lantanídeo).

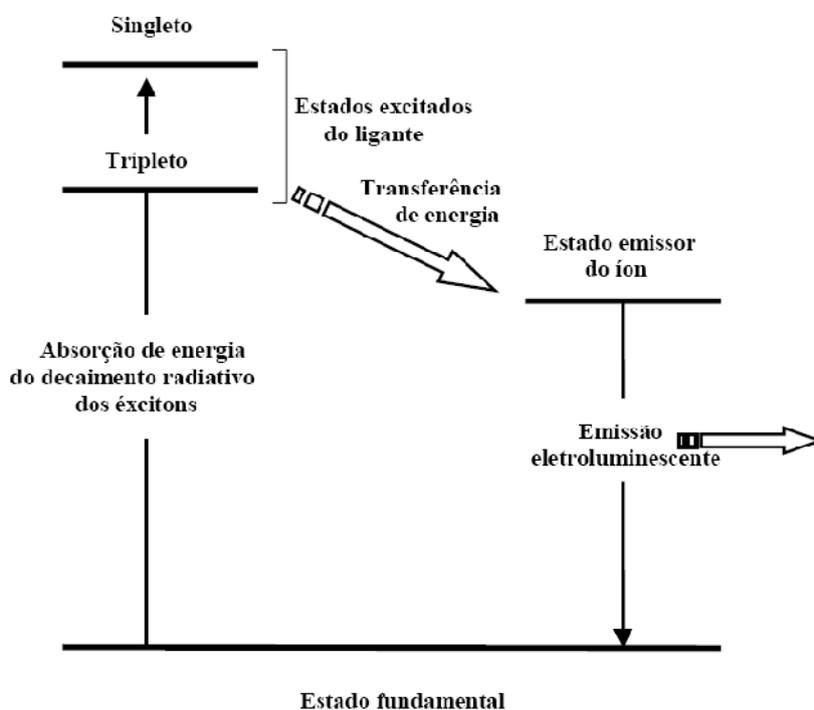


Fig. 3.4 - Representação esquemática do processo de emissão eletroluminescente envolvendo o “efeito antena”.

O desenho dos ligantes, como no caso dos β -dicetonatos, para serem utilizados nos dispositivos eletroluminescentes, é regido principalmente por três fatores: (i) o mais baixo estado tripleto deve casar-se com o estado emissor do íon lantanídeo, idealmente estando acima (Fig. 3.4); (ii) para facilitar os processos de transporte dos portadores de carga, o ligante deve estar enriquecido com grupos químicos que sejam aptos ou que melhorem as características de transporte dos elétrons e buracos, para facilitar a injeção dos

portadores de carga e a captura dos éxcitons no complexo; e (iii) para uma boa qualidade do filme para a fabricação do dispositivo eletroluminescente, o complexo deve apresentar a característica de ser depositado sem problemas de agregação ou cristalização e, se necessário, deve ser miscível com outras espécies.

Referências Bibliográficas do Capítulo 3

-
- [1] Judd, B.R., Phys. Rev., 127, 750 (1962).
- [2] Ofelt, G.S., J. Chem. Phys., 37, 511 (1962).
- [3] Espectroscopia Óptica de Vidros Tetrafosfatos Dopados com Yb³⁺, Welber Gianini Quirino, Dissertação de Mestrado, Departamento de Física, Universidade Federal de Juiz de Fora, 2003.
- [4] P.W. Atkins, Physikalische Chemie, 2. Auflage, VCH Verlagsgesellschaft.
- [5] G.E.B. Core, H.Li, B. Marciniak, Coord. Chem. Rev. 99 (1990) 55.
- [6] Carnall, W. T.; Goodman, G. L.; Rajnak, K. and Rana, R. S., "A Systematic Analysis of the Spectra of the Lanthanides Doped into Single Crystal LaF₃"; Argonne National Laboratory, Report, ANL 88/8 (1988).
- [7] Whan, R. E., and Crosby, G. A., Journal of Molecular Spectroscopy, 8 (1962) 315.
- [8] B. Alpha, R. Ballardini, V. Balzani, J.M. Lehn, S. Perathoner, N. Sabbatici, Photochem. and Photobiol., 52-2 (1990) 299.
- [9] J. S. Brinen, F. Halverson, J. R. Leto, J. Chem. Phys, 42-12 (1965) 4213.
- [10] A. Heller, E. Wasserman, J. Chem. Phys, 42-3 (1965) 949.
- [11] H. Samelson, A. Lempicki, V.A. Brophy, C. Brecher, J. Chem. Phys., 40-7 (1964) 2547.
- [12] W. G. Quirino, Legnani C, Cremona M, Lima PP, Junior SA, Malta OL, Thin Solid Films 494 (1-2): 23-27, 2006.
- [13] W. G. Quirino, C. Legnani, M. Cremona, R. D. Adati, S. A. M. Lima and M. R. Davolos, Thin Solid Films, 515, 927-931, 2006.
- [14] V. M. Mikkala, J. J. Kankare, Helvetica Chimica Acta, 75 (1992) 1578.
- [15] G. Blasse, G. J. Dirksen, N. Sabbatini, S. Perathoner, J. M. Lehn, B. Alpha, Phys. Chem., 92 (1988) 2419.
- [16] Dispositivos eletroluminescentes baseados em complexos lantanídeos, Tese de Doutorado, Reynaldo G. Reyes, Departamento de Física, PUC-Rio, 2004.
- [17] M. Latva, H. Takalo, V. M. Mikkala, C. Matachescu, J. C. Rodriguez-Ubis, J. Kankare, J. Lum., 75 (1997) 49.
- [18] Legnani C, Reyes R, Cremona M, and Bagatin I. A, Toma H. E., Applied Physics Letters, 85, Number 1, 2004.
- [19] Z. Pikramenou, D. Nocera, Inorganic Chemistry, 31 (1992) 532.
- [20] H. Bauer, J. Blanc, D.L. Ross, J. Am. Chem. Soc., 86 (1964) 5125-5131.
- [21] Zhang, Long; Hu, Hefang, J.; Phys. Chem. Solids 63 575-579 (2002).

- [22] S.I. Weissman, *J. Chem. Phys.* 10 (1942) 214.
- [23] G.A. Crosby, R.E. Whan, R.M. Alire, *J. Chem. Phys.* 34 (1961) 743.
- [24] R.E. Whan, G.A. Crosby, *J. mol. Spectrosc.* 8 (1962) 315.
- [25] G.A. Crosby, R.E. Whan, J.J. Freeman, *J. Phys. Chem.* 66 (1962) 2493.
- [26] A. Lempicki, H. Samelson, em A.K. Levine (Editor), *Lasers: A Série of Advances*, vol. 1 (Macel Dekker Inc., NY, 1966).
- [27] S. Sabbatini, M. Guardigli, *Coord. Chem. Rev.* 123 (1993) 201.
- [28] M. Kasha, *Discussions Faraday Soc.* 19 (1950) 1182.
- [29] Surajit Bhattacharyya, L. R. Sousa, Sanjib Ghosh, *Chem. Phys. Lett.*, 297 (1998) 154.
- [30] G. A. Grosby, R.E. Whan, R.M. Alire, *J. Chem. Phys.*, 34-3 (1961) 743.
- [31] S. Bhattacharyya, L.R. Sousa, S. Ghosh, *Chem. Phys. Lett.*, 297 (1998) 154.
- [32] M.D. McGehee, T. Bergstedt, C. Zhang, A. P. Saab, M. B. O'Regan, C. Bazan, V. I. Srdanov, A. J. Heeger, *Adv. Mater.*, 11 (1999) 1349-1354.
- [33] J. Kido, Y. Okamoto, *Chem. Rev.* 102 (2002) 2357.
- [34] D.G. Moon, O.V. Salata, M. Etchells, P.J. Dobson, V. Christou, *Synth. Met.* 123 (2001) 355.
- [35] C.J. Liang, Z.R. Hong, X.Y. Liu, D.X. Zhao, D. Zhao, W.L. Li, J.B. Peng, J.Q. Yu, C.S. Lee, S.T. Lee, *Thin solid Films* 359 (2000) 14.
- [36] R. Reyes, C.F.B. Silva, H.F. Brito, M. Cremona, *Braz. J. Phys.* 32-B (2002) 535.
- [37] R. Reyes, E.N. Hering, M. Cremona, C.F.B. Silva, H.F. Brito, C.A. Achete, *Thin Solid Films*, 420-421 (2002) 23.
- [38] D. Ma, D. Wang, B. Li, Z. Hong, S. Lu, L. Wang, X. Zhao, N. Minami, N. Takada, Y. Ichino, K. Yase, H. Zhang, X. Jing, F. Wang, *Synth. Met.* 102 (1999) 1136.
- [39] S. Capecchi, O. Renault, D.G. Moon, M. Halim, M. Etchells, P.J. Dobson, O.V. Salata, V. Christou, *Adv. Mater.* 12 (2000) 1591.
- [40] M.A. Baldo, D.F. O'Brien, M.E. Thompson, S.R. Forrest, *Phys. Rev. B* 60 (1999) 14422.
- [41] G.F. Sá, O.L. Malta, C.M. Donegá, A.M. Simas, R.L. Longo, P.A. Santa-ruz, E.F. Silva, *Coord. Chem. Rev.* 196 (2000) 165.
- [42] O.L. Malta, H.F. Brito, J.F.S. Menezes, F.R.G. Silva, S. Alves, F.S. Farias, A.V.M. Andrade, *J. Lumin.* 75 (1997) 255.
- [43] M. Uekawa, Y. Miyamoto, H. Ikeda, K. Kifu, T. Nakaya, *Synth. Met.* 91 (1997) 259.