

### 3. Terras Raras

Os principais objetivos deste capítulo são: i) apresentar as propriedades gerais dos íons de terras raras; ii) demonstrar suas propriedades luminescentes; iii) apresentar os complexos estudados neste trabalho, os quais são denominados tetrakis (8-Hidroxiquinolina) de terras raras e, iv) analisar os processos de transferência de energia nos complexos lantanídeos.

#### 3.1. Propriedades dos íons de terras raras TR<sup>3+</sup>

A comissão de nomenclatura em Química Inorgânica da IUPAC<sup>[1]</sup> denomina metais das TR<sup>3+</sup> os elementos que compreendem todos os elementos com número atômico de 57- 71 (do Lantânio ao Lutécio), além do Escândio (Z=21) e Ítrio (Z=39) em um total de 17 elementos. A configuração eletrônica destes elementos baseia-se na configuração do Xenônio [Xe]4f<sup>n</sup>5s<sup>2</sup> e [Xe]4f<sup>n</sup>5d<sup>1</sup>5s<sup>2</sup> com n variando entre 1 a 14.

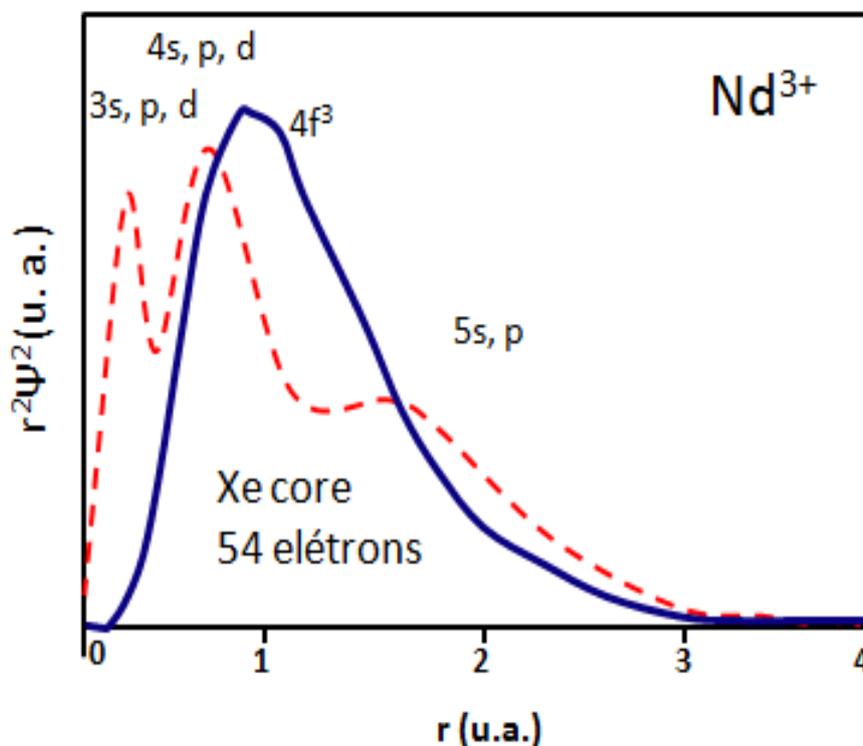
Todos os TR<sup>3+</sup> absorvem dióxido de carbono e água do ar para formar os correspondentes carbonatos e hidróxidos. O estado trivalente é observado em todos os TR<sup>3+</sup>, formando óxidos do tipo TR<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>[2]</sup>. Alguns lantanídeos como o Ce<sup>4+</sup>, Pr<sup>4+</sup>, Tb<sup>4+</sup>, Eu<sup>2+</sup> e Yb<sup>2+</sup> podem apresentar os estados de oxidação 2+ e 4+, contudo estes estados são menos estáveis comparados aos trivalentes. Os íons TR<sup>3+</sup> mais estáveis são: La<sup>3+</sup>, por apresentar a configuração do Xe; seguido do íon Gd<sup>3+</sup>, por apresentar os orbitais 4f parcialmente preenchidos (4f<sup>7</sup>); e o íon Lu<sup>3+</sup> que apresenta os orbitais totalmente preenchidos.

Os íons terras raras que não apresentam elétrons 4f ou que apresentam a camada 4f completa (Sc<sup>3+</sup>, Y<sup>3+</sup>, La<sup>3+</sup>, e Lu<sup>3+</sup>) não possuem níveis de energia eletrônicos que possam induzir os processos de excitação e de emissão de luminescência. Por outro lado, os íons TR<sup>3+</sup> do Ce<sup>3+</sup> ao Yb<sup>3+</sup> possuem orbitais 4f parcialmente preenchidos e assim apresentam níveis de energia característicos de cada um dos íons TR<sup>3+</sup>, exibindo uma variedade de propriedades luminescentes na região do UV-Vis e infravermelho<sup>[3]</sup>. Muitos desses íons são usados como emissores, principalmente substituindo os íons Y<sup>3+</sup>, Gd<sup>3+</sup>, La<sup>3+</sup> e Lu<sup>3+</sup> em várias matrizes inorgânicas.



Um estado eletrônico é indicado pela notação espectroscópica  $^{2S+1}L_J$ , onde  $L$  representa  $S, P, D, F, G, H, I, K, L, M, \dots$ , correspondendo a  $L = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, \dots$ , respectivamente. Um estado eletrônico real é expresso como um estado de acoplamento intermediário, o qual pode ser descrito como uma mistura de vários estados  $^{2S+1}L_J^{[4,5]}$  combinados pela interação spin-órbita. Para discussões qualitativas, o principal estado  $L$  pode ser considerado para representar o estado real. A mistura devido à interação spin-órbita é pequena para níveis próximos ao estado fundamental, enquanto que é considerável para estados excitados que possuem estados vizinhos com valores similares de  $J$ . O efeito da mistura é relativamente pequeno sobre os níveis de energia, mas podem ser grandes sobre suas probabilidades de transição óptica.

Os níveis de energia oriundos da configuração eletrônica  $4f^N$  ( $1 > N > 13$ ) dos íons  $TR^{3+}$  são característicos de cada um dos íons:  $Ce^{3+}$ ,  $Pr^{3+}$ ,  $Nd^{3+}$ ,  $Pm^{3+}$ ,  $Sm^{3+}$ ,  $Eu^{3+}$ ,  $Gd^{3+}$ ,  $Tb^{3+}$ ,  $Dy^{3+}$ ,  $Ho^{3+}$ ,  $Er^{3+}$ ,  $Tm^{3+}$  e  $Yb^{3+}$  (Tabela 2.1). Estes o desdobramento dos níveis de energia não são muito afetados pelo ambiente químico em torno do íon terra rara, devido à blindagem proporcionada pelas subcamadas  $5s^2$  e  $5p^6$  mais externas (Figura 3-1) em relação aos elétrons  $4f$ .



**Figura 3-1** Função de onda radical  $r^2\psi^2$  em função do raio atômico para elétrons de  $Nd^{3+}$  em comparação a da distribuição de carga do Xe.

Essa característica é a principal diferença entre os íons Terras Raras e os de metais de transição, cujos elétrons 3d, localizados na camada mais externa, são bastante afetados pelo ambiente químico ou devido à interação do campo ligante. Os níveis de energia experimentais característicos dos elétrons 4f pertencentes aos íons lantanídeos trivalentes foram reportados por Dieke, Carnall e colaboradores<sup>[6,7]</sup>.

A estrutura dos níveis de energia dos íons  $TR^{3+}$  é apresentada na Figura 3-2, que é também conhecida como diagrama de Dieke, que foi obtido experimentalmente considerando o espectro óptico de cada um dos íons dopados em matrizes cristalinas de  $LaF_3$ .

A grande vantagem deste diagrama é que pode ser tomado como referência para íons  $TR^{3+}$  em quase todos os ambientes, considerando que a variação máxima dos níveis de energia é da ordem de algumas centenas de  $cm^{-1}$  que também apresenta um pequeno deslocamento das transições eletrônicas.

Cada nível designado pelo número quântico de momento angular total J na Figura 3-2 se desdobra em um número de subníveis pelo efeito Stark devido à interação de campo ligante. O número de subníveis desdobra no máximo em  $(2J + 1)$  ou  $(J + \frac{1}{2})$  componentes para valores J inteiro ou semi-inteiro, respectivamente. O número de níveis é determinado pela simetria do campo cristalino gerado pelo ambiente químico em torno do íon  $TR^{3+}$  e a largura de cada nível mostrada na Figura 3-2 indica a faixa dos desdobramentos dentro de cada componente J.

As emissões dos íons  $TR^{3+}$  surgem de transições radiativas entre os níveis de configurações eletrônicas  $4f^N$ . Na ausência de qualquer interação entre os elétrons, os níveis se apresentariam degenerados, mas devido às interações coulombianas, a degenerescência é removida e os níveis desdobram-se, podendo atingir valores próximos a  $20000cm^{-1}$ .

Existem ainda algumas outras interações que podem se levadas em conta, como é o caso das interações de spin-órbita que são podem resultar em separações da ordem de  $1000cm^{-1}$ .

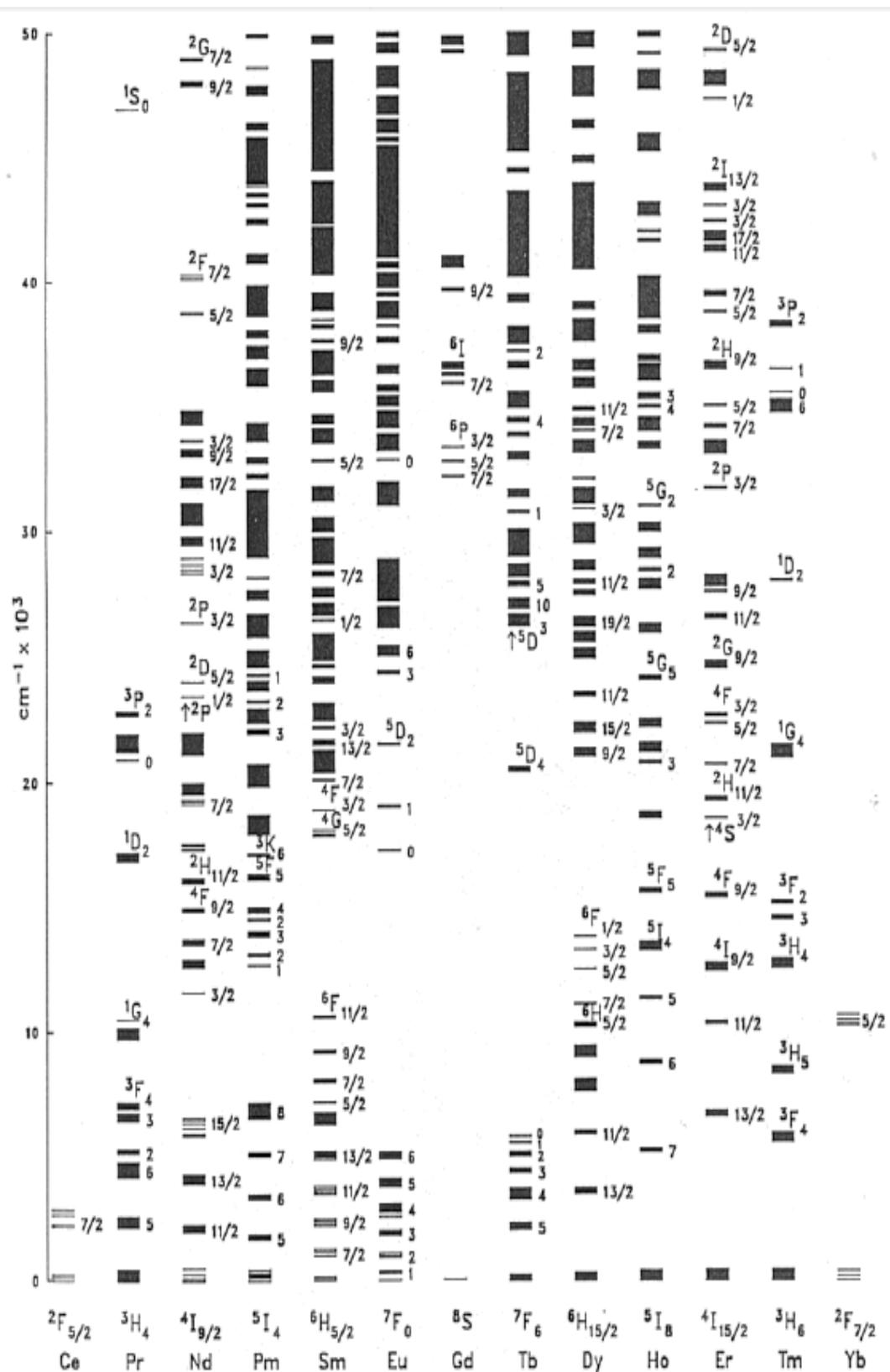


Figura 3-2 Diagrama dos níveis de energia para os íons terras raras e actinídeos trivalentes baseado nas energias do campo cristalino para os TR<sup>3+</sup> dopados na matriz LaF<sub>3</sub><sup>[7]</sup>.

Em princípio, as propriedades luminescentes dos íons de TR<sup>3+</sup> podem ser classificados em três grupos<sup>[8]</sup>:

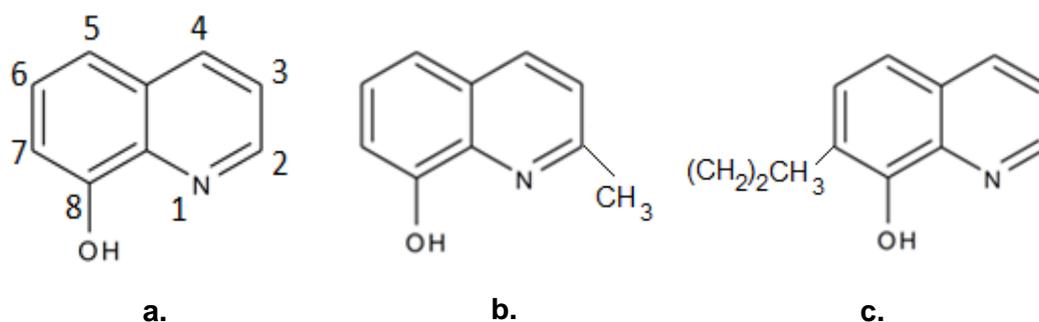
- 1) **Sm<sup>3+</sup>, Eu<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup> e Dy<sup>3+</sup>** possuem uma diferença relativamente grande de energia entre os seus estados fundamentais e os seus níveis de emissão. Os complexos desses íons geralmente apresentam alta intensidade luminescente nos casos em que os estados excitados dos íons se encontram localizados próximos e/ou abaixo dos estados T dos ligantes. Sm<sup>3+</sup> (643nm), <sup>4</sup>G<sub>5/2</sub>→<sup>6</sup>H<sub>11/2</sub>, Eu<sup>3+</sup> (614nm), <sup>5</sup>D<sub>0</sub>→<sup>7</sup>F<sub>2</sub>, Tb<sup>3+</sup> (545nm) <sup>5</sup>G<sub>4</sub>→<sup>7</sup>F<sub>4</sub> e Dy<sup>3+</sup> (573nm), <sup>4</sup>F<sub>9/2</sub>→<sup>6</sup>H<sub>13/2</sub>.
- 2) **Er<sup>3+</sup>, Pr<sup>3+</sup>, Nd<sup>3+</sup>, Ho<sup>3+</sup>, Tm<sup>3+</sup> e Yb<sup>3+</sup>** os complexos desses íons normalmente apresentam baixa intensidade de luminescência 4f-4f, mesmo que o estado T do ligante esteja localizado acima e/ou próximos dos estados excitados dos íons terras raras, devido à pequena diferença de energia entre os seus estados mais baixos; o que aumenta a probabilidade de transições não-radiativas devido ao acoplamento com modos vibrônicos dos ligantes. Para o íon Erbio(III), existem duas transições características: uma na região do visível, em torno de 550nm <sup>4</sup>S<sub>3/2</sub>→<sup>4</sup>I<sub>15/2</sub> e outra em 1,55µm (<sup>4</sup>I<sub>13/2</sub>→<sup>4</sup>I<sub>15/2</sub>).
- 3) **Y<sup>3+</sup>, La<sup>3+</sup>, Gd<sup>3+</sup> e Lu<sup>3+</sup>** não exibem comportamento luminescente porque não possuem elétrons opticamente ativos (elétrons desemparelhados).

### 3.2. Complexos baseados em Ligante 8-Hidroxiquinolina (q)

Para contornar o problema dos baixos coeficientes de absorção dos íons TR<sup>3+</sup> livres, os íons trivalentes são complexados com ligantes orgânicos que apresentam altos coeficientes de absorção. Assim, esses ligantes absorvem energia num primeiro momento e em seguida, podem ou não transferir esta energia para o íon terra rara central através da relaxação cruzada, mais comumente chamada de efeito antena. Diferentes tipos de ligantes podem ser usados na complexação com os íons terras-raras; dentre eles destacam-se as beta-dicetonas<sup>[9]</sup>, piridinas<sup>[10]</sup>, bipyridinas<sup>[11]</sup>, fenantrolina<sup>[12]</sup>, calixareno<sup>[13]</sup>, óxido de trifenilfosfina<sup>[14]</sup>. Nesta dissertação será estudado o ligante bidentado 8-hidroxiquinolina<sup>[22,25,26,27]</sup>.

### 3.2.1. Ligante Hidroxiquinolina (q)

A (q) é um composto aromático caracterizado por apresentar uma estrutura de dois anéis hexagonais fundidos, um fenóxido e uma piridina. A Piridina é um composto estrutura de anel de cinco átomos de carbono com um átomo de nitrogênio (N) na posição um e o fenóxido é um composto estrutural de anel de seis átomos de carbono com um grupo hidróxido (OH) na posição 8, cuja fórmula química corresponde a  $C_9H_7NO$ . Na Figura 3-3, podem ser observados alguns exemplos de derivados de (q), que atuam como ligante: a molécula de 2 metil-8-hidroxiquinolina e 7-n-Propil-8-hidroxiquinolina.



**Figura 3-3** Fórmula estrutural da **a.** 8-hidroxiquinolina e **b.** 2 metil-8-hidroxiquinolina **c.** 7-n-propil-8-hidroxiquinolina.

A (q) é utilizada na fabricação de desinfetante e pesticida. Apesar de sua toxicidade relativa, existem vários medicamentos que contém (q) em sua composição.

O interesse nas propriedades da 8-hidroxiquinolina (q) ou também chamada de oxina, remonta ao ano de 1895, em que um pó ácido contendo 50% de (q), a que se chamou chinosol, passou a ser comercializado como antisséptico e desinfetante<sup>[15]</sup>. A grande diluição (1 parte em 500.000) em que a (q) atua, eliminando bactérias e fungos, sugeria que de algum modo esta interfere com uma reação metabólica de importância vital. Albert<sup>[9]</sup> propôs que a (q) atua retirando os metais das bactérias existentes em muito baixa concentração.

Pouco se conhecia da natureza dos complexos com ligante (q), até que Berg (1927)<sup>[16]</sup> introduziu a (q) e alguns dos seus derivados mais simples na prática analítica para determinação de vários metais. Berg descobriu que a (q) além de precipitar quantitativamente íons metálico em soluções aquosas muito diluídas, o

fazia seletivamente de acordo com o pH das soluções. A (q) forma precipitados insolúveis em água com cerca de trinta íons metálicos<sup>[17,18]</sup>.

Pelo fato dos complexos com (q) apresentar baixa solubilidade e serem de fácil recuperação por filtração permite que a (q) seja usado como reagente para análise gravimétrica, um método analítico quantitativo que envolve a separação de um elemento, ou um composto do elemento na forma mais pura<sup>[19,20]</sup>, e foi inicialmente reportado em 1936 por Pirtea<sup>[21]</sup>, que também descobriu que este método pode ser aplicado em íons lantanídeos formando um complexo tris (8-hidroxiquinolina) de terras raras  $Laq_3$ , que possibilita a determinação da quantidade de lantânio.

O interesse na (q) aumentou quando o alumínio foi incorporado resultando em um complexo metal-orgânico chamado tris (8-hidroxiquinolina) de alumínio ( $Alq_3$ ). Este complexo foi usado por Tang e Van Slyke<sup>[22]</sup> em 1986 para fabricar o primeiro dispositivo eletroluminescente OLED, operando na faixa do visível e com baixas tensões. O  $Alq_3$  é comumente usado como camada transportadora de elétrons e emissora em dispositivos EL<sup>[23,24]</sup>, entretanto ainda há estudos que estão focados na otimização de desempenho, particularmente na sua luminescência, eficiência e estabilidade a longo prazo.

Em 1999, Curry e Gillin publicaram o primeiro trabalho utilizando elementos de terras raras com ligante (q), com o complexo sintetizado de  $Erq_3$ <sup>[25]</sup>. O érbio(III) apresenta luminescência em 1540nm na região do infravermelho), produto da transição f-f entre o primeiro estado excitado ( $^4I_{13/2}$ ) e o estado fundamental ( $^4I_{15/2}$ ); o que permite a aplicação deste tipo de materiais em telecomunicações.

Trabalhos semelhantes de OLEDs foram descritos utilizando neodímio(III) e Itérbio(III) com (q); cujos complexos emitem no infravermelho com diferentes comprimentos de onda: neodímio(III) em 878nm ( $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$ ), 1064nm ( $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$ ) e 1339 ( $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$ ); e o Itérbio(III) apresenta uma transição centrada em 977nm ( $^2F_{5/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$ ). Estas transições tornam estes complexos potenciais candidatos no campo da comunicação interchip<sup>[26,27]</sup>.

Khreis<sup>[28]</sup> em 2001 estudou as propriedades do  $Ybq_3$ , que foi utilizado como material emissor em OLED. Outros trabalhos de Van Deun e colaboradores<sup>[29]</sup> sintetizaram novos complexos de terras raras com 8-hidroxiquinolina também

com emissão na região do infravermelho; os quais foram catalogados como candidatos promissores para a construção de amplificadores ópticos e OLEDs.

### 3.2.2. Complexo tris (8-Hidroxiquinolina) de Alumínio (Alq<sub>3</sub>).

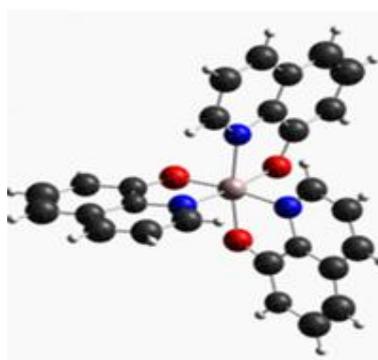
Os complexos orgânicos têm um papel importante nas aplicações da eletrônica orgânica, dos quais mais famoso é o Alq<sub>3</sub>. Desde os primeiros trabalhos de Tang e Van Slyke sobre a eletroluminescência em materiais orgânicos, o Alq<sub>3</sub> foi considerado um material de suma importância, devido às suas propriedades de transporte de elétrons, boa estabilidade térmica e ao fato de possuir alta eficiência de fotoluminescência.

A molécula do Alq<sub>3</sub> consiste de um íon metálico de Al, ligado a três (q) por meio de átomos de Nitrogênio e Oxigênio. Desde o desenvolvimento do primeiro OLEDs baseado em Alq<sub>3</sub> mais de 2 décadas passaram e poucos estudos a respeito dos fundamentos das propriedades físicas e químicas da molécula (do complexo) foram reportadas na literatura. Esta situação despertou o interesse de Andreoni<sup>[30]</sup> que vem calculando geometrias e propriedades eletrônicas do Alq<sub>3</sub>, para determinar as bandas características (HOMO e LUMO) do Alq<sub>3</sub>. Existem duas estruturas características para o Alq<sub>3</sub>: o isômero<sup>i</sup> meridional (mer-Alq<sub>3</sub>) e o isômero facial (fac-Alq<sub>3</sub>)<sup>[31]</sup> da Figura 3-4.

a.



b.



**Figura 3-4** Fórmula estrutural do Alq<sub>3</sub>. a. Isômero Meridional b. Isômero Facial<sup>[32]</sup>.

A estrutura consiste de um átomo central de Al (estado de oxidação 3+) cercado por três ligantes de 8-hidroxiquinolina, que formam uma configuração pseudo octahedral, cuja única diferença estrutural apresentada corresponde as posições relativas dos átomos de N e O encontradas na estrutura meridional, o que

<sup>i</sup> Isômeros: moléculas com a mesma fórmula molecular têm átomos ligados em diferente ordem.

demonstra que a sua configuração é muito mais estável energeticamente do que a estrutura facial.

Estudos recentes mostraram que estes isômeros estão relacionados diretamente com a fotoluminescência do  $\text{Alq}_3$ , e que apresentam especial interesse nos processos de fotodegradação da molécula<sup>[33,34]</sup>. Estas atribuições são baseadas em cálculos teóricos realizados para o  $\text{Alq}_3$ , os quais mostram que o orbital LUMO apresenta maior densidade eletrônica no lado piridil do ligante (q), e dessa forma apresenta contribuição mais significativa do átomo de nitrogênio em relação ao átomo de oxigênio. As mesmas atribuições resultantes de cálculos teóricos mostram que o orbital HOMO está localizado no fenóxido. Isto sugere que substituintes ligados ao ligante (q) podem ser utilizados para ajustar a emissão do complexo<sup>[35]</sup>.

O  $\text{Alq}_3$  sublima-se a uma temperatura entre 180 até 220°C, dentro da faixa de temperatura na qual é possível produzir-se um filme fino homogêneo e estável<sup>[36]</sup>. As características óticas deste material são conhecidas e sabe-se que apresenta uma banda de absorção entre 390 e 400 nm e uma banda de emissão entre 515 até 530 nm<sup>[37]</sup>, mas outras cores podem ser obtidas dopando-se o  $\text{Alq}_3$  com outros materiais<sup>[38]</sup>. Estudos de dopagem de  $\text{Alq}_3$  com lítio, ou outros metais alcalinos mostram o quanto é possível melhorar as propriedades de transporte para promover injeções de carga maiores e reduzir a voltagem de operação<sup>[39]</sup>. A tabela 3-2 apresenta alguns valores das propriedades físico químicas do  $\text{Alq}_3$ .

**Tabela 3-2** Valores das propriedades do  $\text{Alq}_3$ <sup>[40]</sup>.

Propriedades	Símbolo	Valor
<b>Densidade</b>	$\rho$	1,3g/cm <sup>3</sup>
<b>Mobilidade do Elétron</b>	$\mu_n$	(5±2)x10 <sup>-5</sup> cm <sup>2</sup> /Vs
<b>Mobilidade do Buraco</b>	$\mu_p$	(5±2)x10 <sup>-7</sup> cm <sup>2</sup> /Vs
<b>HOMO</b>	$E_H$	5,7eV
<b>LUMO</b>	$E_L$	3eV
<b>Gap Óptico</b>	$E_g$	2,7eV
<b>Energia tipos das armadilhas</b>	$E_t$	0,15eV
<b>Densidade das armadilhas</b>	$N_t$	(3,1±0,1)x10 <sup>18</sup> cm <sup>-3</sup>

### 3.2.3. Complexos Tetrakis (8-Hidroxiquinolina) de $\text{TR}^{3+}$

A seção anterior apresentou as propriedades do complexo  $\text{Alq}_3$  e sua utilização em dispositivos eletroluminescentes (OLED). Entretanto, para dar continuidade ao desenvolvimento da eletrônica orgânica como uma das áreas mais

promissoras dos próximos anos, estimulou-se a pesquisa de novos materiais orgânicos emissores de luz, que possuam propriedades similares ou superiores as do  $\text{Alq}_3$ . Neste contexto, esta dissertação propõe o estudo de novos complexos tetrakis (8-hidroxiquinolina) de terras raras, cuja inserção do quarto ligante impede a coordenação de moléculas de água ou de outros grupos supressores de luminescência, aumentando assim a eficiência e a estabilidade térmica do complexo.

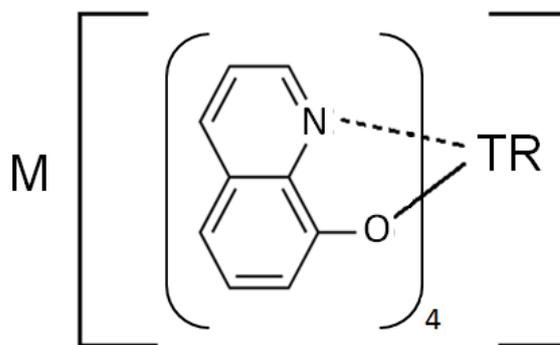
Na maioria dos complexos, o ligante (q) geralmente se coordena aos íons  $\text{TR}^{3+}$  de modo bidentado, através dos átomos de oxigênio e nitrogênio (Figura 3-4). O metal pode ligar-se a um, dois, três ou quatro ligantes, e em função do número deste número de ligantes a nomenclatura é feita com os prefixos mono, bis, tris ou tetrakis. Deste grupo, os complexos mais estudados hoje em dia são os tris (q), pois apresentam maior eficiência de emissão que os complexos mono e bis, além de possuírem rotas de síntese mais simples que os tetrakis. Mas a busca por materiais cada vez mais eficientes faz com que o interesse nos materiais tetrakis também aumente gradativamente, pois os complexos tetrakis são mais estáveis termicamente e apresentam maior eficiência de emissão do que os complexos tris<sup>[41,42]</sup>.

Os complexos tetrakis (8-Hidroxiquinolina) de terras raras; com fórmula estrutural  $\text{M}[\text{TR}(\text{q})_4]$  onde  $\text{TR}^{3+}$ : ( $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Y}^{3+}$  e  $\text{Lu}^{3+}$ ) e  $\text{M}^+$ : (contra cátions: Na, K e Li), foram selecionados em razão da experiência que o Laboratório dos Elementos do Bloco f possui na síntese e caracterização de complexos luminescentes baseados em  $\text{TR}^{3+}$ , e na experiência do LOEM na fabricação de OLEDs baseados nestes materiais. O que associado ao fato do Brasil possuir umas das maiores reservas de Terras Raras do planeta com cerca de 3,5 bilhões de toneladas<sup>[43]</sup> torna a pesquisa promissora e com grande potencial de mercado. Para este estudo foram escolhidos íons de  $\text{TR}^{3+}$ :  $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Y}^{3+}$  e  $\text{Lu}^{3+}$  por suas propriedades como as ausências de elétrons 4f desemparelhados e de níveis de energia eletrônicos que possam induzir os processos de excitação e de luminescência proveniente do íon  $\text{TR}^{3+}$ .

Todos os complexos estudados nesta dissertação são octacoordenados, ou seja, o íon terra-rara está ligado a quatro átomos de oxigênio e a quatro átomos de nitrogênio dos ligantes (Figura 3-5), sendo que na maioria deles o íon central está ligado a quatro ligantes (8-hidroxiquinolina) em uma relação de 1-4.

O aumento na eficiência no complexo ocorre devido à presença do quarto ligante, que não permite a coordenação dos íons terras-raras com grupos supressores de luminescência, como moléculas de água. 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, em virtude das fortes interações provenientes das ligações metal-ligante<sup>[44]</sup>.

Por esse motivo diferentes compostos tetrakis foram sintetizados cuja formula estrutural é  $M[TR(q)_4]$  onde  $TR^{3+}$  ( $La^{3+}$ ,  $Y^{3+}$  e  $Lu^{3+}$ ) e os contra cátions  $M^+$  (Na, K e Li), (Figura 3-5). Com a perspectiva de que esses complexos representem um grande avanço na eletrônica orgânica, principalmente, materiais orgânicos emissores luz de cor verde, com o objetivo de substituir o  $Alq_3$ .



**Figura 3-5** Formula estrutural dos complexos  $M[TR(q)_4]$ .

Neste trabalho serão apresentados os resultados da fabricação e da caracterização de OLEDs baseados nestes novos complexos. Este estudo apresenta a potencialidade desses complexos na fabricação de dispositivos eletroluminescentes OLEDs.

### 3.3. Transferência de energia em complexos de $TR^{3+}$

O efeito antena, ou eficiente transferência de energia intramolecular, é o processo de absorção de fótons por um grupo de ligantes que transferem a energia ao íon  $TR^{3+}$ , veja a Figura 3-6. Existem diversas teorias explicando as condições necessárias para que a transferência ocorra.

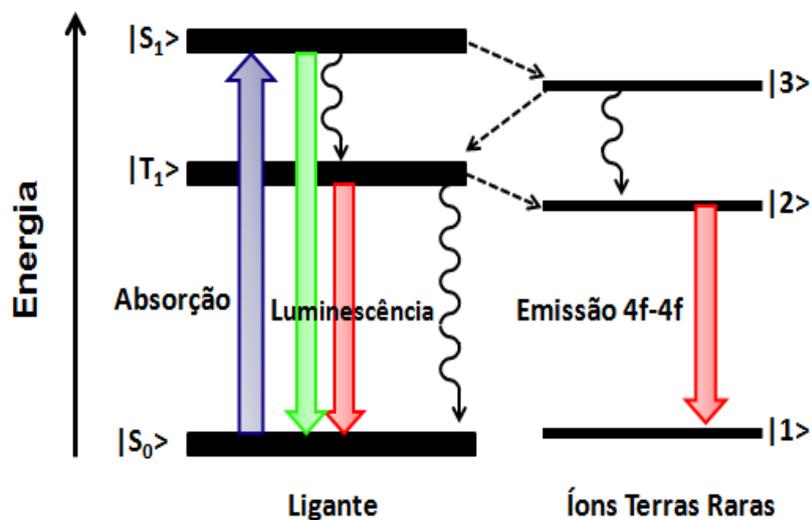


Figura 3-6 Efeito antena na luminescência de íons Terras Raras.

O processo de emissão envolve primeiro a absorção de energia pela parte orgânica do complexo, excitando os elétrons do estado singleto fundamental  $|S_0\rangle$  ao estado singleto excitado  $|S_1\rangle$ . Depois deste processo pode ocorrer:

- 1) Fluorescência do ligante  $|S_1\rangle \rightarrow |S_0\rangle$ : O estado excitado do singleto  $|S_1\rangle$  pode relaxar ao estado fundamental do singleto  $|S_0\rangle$  via decaimento radiativo (emissão fluorescente), que apresenta um tempo de vida característico ( $\sim 10^{-8}$ s). Também pode ocorrer que o estado do singleto  $|S_1\rangle$  transfere energia para o estado 4f excitado  $|3\rangle$ , o qual decai não radiativamente até popular o estado  $|2\rangle$ .
- 2) Processo não radiativo  $|S_1\rangle \rightarrow |T_1\rangle$ : O estado  $|S_1\rangle$  pode sofrer um decaimento não radiativo, chamado de cruzamento intersistema (ISC-Intersystem crossing), para o estado tripleto  $|T_1\rangle$ .

Depois do CSI temos mais três possibilidades:

- 3) Decaimento não radiativo  $|T_1\rangle \rightarrow |S_0\rangle$ : essa transição acontece se não há transferência de energia (TE) para o íon central, ou se essa transferência é pouco favorecida.
- 4) Fosforescência do ligante  $|T_1\rangle \rightarrow |S_0\rangle$ : O estado excitado  $|T_1\rangle$  decai radiativamente ao estado fundamental  $|S_0\rangle$ . O tempo de vida característico para esta transição está na faixa de milissegundos a segundos.
- 5) Transferência de energia  $|T_1\rangle$  do estado tripleto do ligante para o íon  $TR^{3+}$   $|2\rangle$ : O estado tripleto do ligante pode transferir energia para o íon de  $TR^{3+}$

$|2\rangle$ , processo chamado de transferência de energia intramolecular, no qual o nível de energia excitado deve ser mais baixo, ao nível  $|T_1\rangle$  do ligante.

**6)** Decaimento não radiativo: ocorre quando os processos radiativos são desfavoráveis.

**7)** Luminescência: Os estados excitados dos íons  $TR^{3+}$  são despovoados, os quais decaem radiativamente para o estado fundamental, com a emissão característica da  $TR^{3+} |1\rangle$ .

Dessa forma, a luminescência observada em complexos de  $TR^{3+}$  é bastante sensível à posição do nível  $T_1$  do ligante em relação ao nível emissor do íon terra rara. No entanto, não é desejável que esses dois níveis sejam muito próximos, pois neste caso pode ocorrer perdas de energia devido à retro-transferência de energia do nível emissor para o estado tripleto do ligante<sup>[45]</sup>.

É importante frisar, que para o caso dos complexos  $M[TR(q)_4]$  onde  $TR^{3+}$  ( $Y^{3+}$ ,  $La^{3+}$  e  $Lu^{3+}$ ) e os contra cátions  $M^+$  (Na, K e Li), não acontece transferência de energia intramolecular entre o ligante e a  $TR^{3+}$  porque os íons de terras raras utilizados não possuem níveis de energias.

Geralmente, a luminescência em complexos  $Alq_3$  é descrita pela transição  $\pi \rightarrow \pi^*$  do ligante-central (LC). Os estados excitados do ligante são formados pela transição de elétrons provenientes do nível HOMO do anel fenóxido (átomos OH) ao LUMO do anel piridil (átomos de N); e quando os níveis de energia dos ligantes orgânicos estão abaixo do nível emissor do íon, é observada a fluorescência ou a fosforescência do ligante, ou até mesmo ausência de emissão.

Quando o estado singleto e tripleto do ligante estejam localizados abaixo do nível emissor do íon de  $TR^{3+}$ , veja Figura 3-7, não acontece transferência de energia Ligante-Metal, mas sim o processo de transferência de energia Metal-ligante<sup>[46]</sup>.

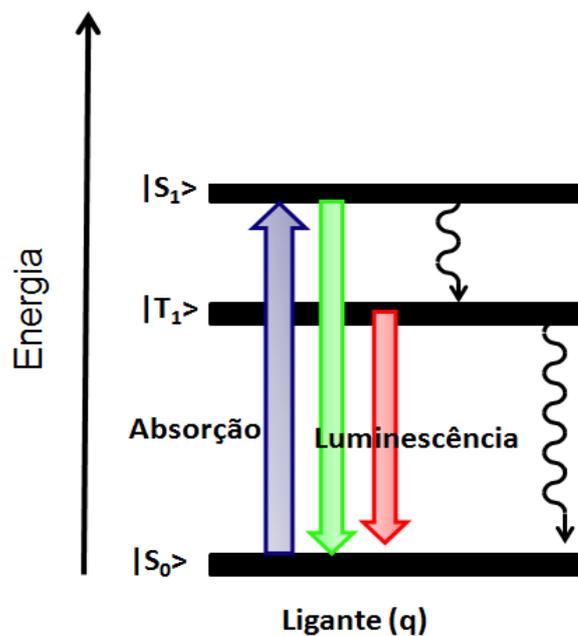


Figura 3-7 Níveis de energia do ligante (q).

Após a excitação do ligante com radiação ultravioleta (Figura 3-7), o estado doador  $|S_1\rangle$  decai não radiativamente para o estado  $|T_1\rangle$ , neste estado pode ocorrer o decaimento radiativo (fosforescência) ou não radiativo.

## Referências

- 
- [1] Basset, H. et al. **Nomenclature of Inorganic Chemistry**. Journal of the American Chemical Society 82, p. 5523-5544, 1960.
- [2] Judd, B.R. **Optical Absorption Intensities of Rare-Earth Ions**. Physical Review 127, p. 750-761, 1962.
- [3] Adachi, G. In Rare Earths—Their Properties and Applications 1, p. 173, 1980.
- [4] Hoshina, T. Luminescence of Rare Earth Ions, Sony Research Center Rep. 1983.
- [5] Ofelt, G. S. **Structure of the  $f^6$  Configuration with Application to Rare-Earth Ions**. The Journal of Chemical Physics 38, p. 2171-2180, 1963.
- [6] Dieke G. H. Spectra and Energy Levels of Rare Earth Ions In Crystals, p. 7 1972.
- [7] Carnall, W. T. et al. *A Systematic Analysis of the Spectra of the Lanthanides Doped into Single Crystal LaF<sub>3</sub>*, Argonne National Laboratory, Report, ANL 88/8 1988.
- [8] Whan, R.E.; and Crosby, G. A. **Luminescence studies of rare earth complexes: Benzoylacetate and dibenzoylmethide chelates**. Journal of Molecular Spectroscopy 8, p. 315-327, 1962.
- [9] Santos, G. et al. **Organic light emitting diodes with europium (III) emissive layers based on  $\beta$ -diketonate complexes: The influence of the central ligand**. Journal of Non-Crystalline Solids 354, p. 2897-2900, 2008.
- [10] Chen, Z.; Peng, M. Chemical Research in Chinese Universities 25, p. 796, 2009.
- [11] Höller, C. J. et al. **The interaction of rare earth chlorides with 4,4'-bipyridine for the reversible formation of template based luminescent Ln-N-MOFs**. Dalton Transactions 39, p. 461-468, 2010.
- [12] Fang, J. et al. **Ligand effect on the performance of organic light-emitting diodes based on europium complexes**. Journal Luminescence 124, p. 157-161, 2007.
- [13] Bünzli, G., **Benefiting from the Unique Properties of Lanthanide Ions** Accounts of Chemical Research 39, p. 53-61, 2006.
- [14] Eliseeva, S. et al. **Electroluminescent properties of the mixed-ligand complex of terbium salicylate with triphenylphosphine oxide**. Synthetic Metal 141, p. 225-230, 2004.

- [15] Albert, A.; Magrath, D. **The choice of a chelating agent for inactivating trace metals: II. Derivatives of oxine (8-hydroxyquinoline)**. *Biochemical Journal* 41, p. 534-545, 1947.
- [16] Berg, R., Z. *Analytical Chemistry* 71, p. 361, 1927.
- [17] Phillips, J. P. **The Reactions Of 8-Quinolinol**. *Chemical Review* 56, p. 271-297, 1956.
- [18] Rane, A. T., *Journal of Scientific & Industrial Research* 43, p. 261, 1984.
- [19] Czugl, M.; Neumann, R.; Weber, E. **X-ray crystal structures and data bank analysis of Zn(II) and Cd(II) complexes of 2- and 7-nonyl substituted 8-hydroxyquinoline and 8-hydroxyquinaldine extractive agents**. *Inorganica Chimica Acta* 313, p.100-108, 2001.
- [20] King, E.J., *Biochemistry* 31, p.2046,(1937).
- [21] Pirtea, Th.I., Z. *Analytical Chemistry* 107, p.191, (1936).
- [22] Tang, C. W.; Vanslyke, S. A. **Organic electroluminescent diodes**. *Applied Physics Letters* 51, p. 913-915, 1987.
- [23] VanSlyke, S. A.; Chen, C. H.; Tang, C. W. **Organic electroluminescent devices with improved stability**. *Applied Physics Letters* 69, p. 2160-2162, 1996.
- [24] Stakhira, P. Y.; Cherpak, V. V. **The properties of heterojunction based on CuI/pentacene/Al**. *Vacuum* 83, p.1129-1131, 2009.
- [25] Gillin, W. **Erbium (III) tris(8-hydroxyquinoline) (ErQ): A potential material for silicon compatible 1.5  $\mu\text{m}$  emitters** *Applied Physics Letters* 74, p. 798-799, 1999.
- [26] Khreis, O. et al. **Infrared organic light emitting diodes using neodymium tris(8-hydroxyquinoline)**. *Journal of Applied Physics* 88, p. 777-800, 2000.
- [27] Kawamura, Y. **Observation of neodymium electroluminescence**. *Applied Physics Letters* 74, p. 3245-3247, 1999.
- [28] Khreis, O. et al. **980 nm electroluminescence from ytterbium tris (8-hydroxyquinoline)**. *Organic Electronics* 2, p. 45-51, 2001.
- [29] Van Deun, R. et al. **Rare-Earth Quinolinates: Infrared-Emitting Molecular Materials with a Rich Structural Chemistry**. *Inorganic Chemistry* 43, p. 8461-8469, 2004.
- [30] Curioni, A.; Andreoni, W. J. **Metal-Alq<sub>3</sub> Complexes: The Nature of the Chemical Bonding**. *Journal of the American Chemical Society* 121, p. 8216-8220, 1999.

- [31] Rajeswaran, M.; Blanton, T. N.; Klubek, K. P. *Z.Kristallogr. NCS* 218: 439.
- [32] [http://en.wikipedia.org/wiki/Tris\(8-hydroxyquinolato\)aluminium](http://en.wikipedia.org/wiki/Tris(8-hydroxyquinolato)aluminium)
- [33] Thangaraju, K. et al. **Study on photoluminescence from tris-(8-hydroxyquinoline)aluminum thin films and influence of light.** *Appl. Phys. Lett.* 89, p. 082106-082108, 2006.
- [34] Curioni, A. et al. **Alq<sub>3</sub>: ab initio calculations of its structural and electronic properties in neutral and charged states.** *Chemical Physics Letters* 294, p.263-271, 1998.
- [35] Hamata, Y. **The development of chelate metal complexes as an organic electroluminescent material.** *IEEE Transactions on electron devices* 44, p.1208-1217, 1997.
- [36] Higginson, K. A.; Zhang, X. M.; Papadimitrakopoulos, F. **Thermal and Morphological Effects on the Hydrolytic Stability of Aluminum Tris(8-hydroxyquinoline) (Alq<sub>3</sub>).** *Chemistry of Materials* 10, p.1017-1020, 1998.
- [37] Ravi Kishore, V. V. et al. **On the assignment of the absorption bands in the optical spectrum of Alq<sub>3</sub>.** *Synthetic Metals* 126, p.199-205, 2002.
- [38] Johansson, N. et al. *Chemical Physics* 11, p. 2157, 1999.
- [39] Liu, Z. et al. **Efficient multilayer organic light emitting diode.** *Synthetic Metals* 122, p.177-179, 2001.
- [40] Miyata, S.; Singh, H. **Organic Electroluminescent Materials and Devices.** Gordon and Breach, 1997.
- [41] Mech, A. et al. **The luminescence properties of three tetrakis dibenzoylmethane europium(III) complexes with different counter ions.** *Journal of Alloys and Compounds* 451, p. 215-219, 2008.
- [42] Quirino, W.G. *et al.* **Electroluminescent devices based on rare-earth tetrakis β-diketonate complexes.** *Thin Solid Films* 517, p.1096-1100, 2008.
- [43] <http://www.inovacaotecnologica.com.br/noticias/noticia.php>
- [44] Niyama, E. *Dissertação de Mestrado, Universidade de São Paulo USP, São Paulo, 2004.*
- [45] Binnemans, K. **Lanthanide-Based Luminescent Hybrid Material.** *Chemical Reviews* 109, p. 4283-4374, 2009.
- [46] Ballardini, R. et al. **Phosphorescent 8-quinolinol metal chelates. Excited-state properties and redox behavior.** *Inorganic Chemistry* 25, p. 3858-3865, 1986.