

## Europio: Naturaleza, luminiscencia y aplicaciones

**Resumen:** El objetivo de este artículo es dar una visión general de la química y las aplicaciones del europio. Para ello es necesario referirse a los estados de oxidación más usuales (II y III) y a su reactividad con compuestos orgánicos e inorgánicos para formar compuestos con aplicaciones diversas e interesantes. Se describe el mecanismo de luminiscencia del Europio (azul o rojo) y ejemplos de aplicabilidad en medicina y medio ambiente. Se presta un especial interés en las aplicaciones de electro-luminiscencia en OLED un tema de I+D muy actual. Finalmente se examina la triboluminiscencia de los compuestos de  $\text{Eu}^{2+}$  y  $\text{Eu}^{3+}$ .

### Introducción

El europio fue descubierto espectroscópicamente por un químico francés, Eugène-Antole Demarçay aunque en 1891 Lecoq de Boisbaudran ya mencionó este átomo<sup>[1]</sup>. Demarçay, en el año 1896, sospechaba que muestras de samario estaban contaminadas con un elemento desconocido. En 1901 fue capaz de obtener europio con un alto grado de pureza. Es un elemento metálico que pertenece al grupo de las tierras raras. Este lantánido se encuentra, en la naturaleza, en sus dos formas isotópicas más estables  $\text{Eu}^{153}$  (52 %) y  $\text{Eu}^{151}$  (48 %), esencialmente en minerales como la monacita, la xenotima y la bastnasita (procedentes de: China, Brasil, India, Rusia y Estados Unidos) representando 0,5 ppm de la corteza terrestre <sup>[2]</sup> (ocupa el lugar 50 en abundancia entre los elementos de la corteza terrestre). Otras formas isotópicas ( $\text{Eu}^{150}$ ,  $\text{Eu}^{152}$ ,  $\text{Eu}^{154}$ ,  $\text{Eu}^{155}$ ) se obtienen a partir de procesos de fisión nuclear de uranio o plutonio. Estos isótopos se desexcitan con emisiones peligrosas de radiaciones  $\beta$  y  $\gamma$  con una vida media entre 5 y 34 años. El europio es un metal plateado, químicamente inestable, que tiene una gran facilidad para oxidarse a los estados de oxidación (II o III) en condiciones atmosféricas normales <sup>[2]</sup>.

Aunque es, cuantitativamente, una de las tierras raras menos utilizada, se pueden encontrar ejemplos de compuestos de europio en numerosas aplicaciones en distintos campos: detección de cromo en medio ambiente <sup>[3]</sup>, absorbente de neutrones procedentes de fisiones en reactores nucleares <sup>[4-5]</sup>, detección de sustancias químicas tóxicas <sup>[6]</sup>.

Ha sido en los últimos años cuando se ha producido un aumento considerable de los estudios referentes a compuestos de europio debido a sus excepcionales propiedades luminescentes (foto, electro y tribo). En efecto, las emisiones de luz de este elemento en los estados de oxidación II o III son unas de las más puras en la obtención de colores como el azul (en el caso de  $\text{Eu}^{2+}$ ) y el rojo (en el caso de  $\text{Eu}^{3+}$ ). Estas propiedades hacen que dichos compuestos sean candidatos excepcionales para aplicaciones innovadoras e interesantes, como por ejemplo en fibras ópticas <sup>[7]</sup>, en fotoalmacenamiento



Albert Briz, Mercè de la Fuente y Lorenzo Bautista



Laurent Aubouy, Antoni Paz, Olga García, Meritxell DelaVarga, Milena Tzvetkova, Joan Parra

to <sup>[8]</sup>, en diodos inorgánicos y láser <sup>[9]</sup>, como marcadores en medicina <sup>[10]</sup> y en diodos orgánicos electroluminescentes (OLED) <sup>[11]</sup>.

En este artículo se presenta una introducción a las propiedades del átomo de europio acompañada de ejemplos concretos sobre composición química y aplicaciones. La información se ha estructurado en los siguientes apartados:

- (i) compuestos moleculares y utilización en química
- (ii) propiedades de fotoluminiscencia y sus aplicaciones
- (iii) propiedades de electroluminiscencia y sus aplicaciones
- (iv) propiedades de triboluminiscencia.

### (i) Compuestos moleculares y su utilización en química

El europio es un metal plateado, el menos denso y más volátil de las tierras raras. Su reactividad química es muy parecida a la del calcio, se oxida con el oxígeno atmosférico para formar  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  ( $\text{Eu(III)}$ ) y en agua se obtiene el correspondiente hidróxido  $\text{Eu(OH)}_3$  ( $\text{Eu(III)}$ ) <sup>[12]</sup>. Esta inestabilidad explica porqué el europio no se utiliza, como la mayoría de las tierras raras, para conferir propiedades mecánicas o resistencia térmica a los aceros en metalurgia. Debido a su fuerte reactividad, el europio se emplea en química en sus estados de oxidación más estables II y III.

El europio (II) es poco estable y tiene tendencia a oxidarse a europio (III), aun así se utiliza en numerosas aplicaciones dentro del campo de la química inorgánica. La preparación de materiales que contienen europio (II) se hace generalmente a partir de  $\text{EuCl}_2$ , que a su vez se prepara reduciendo compuestos de europio (III). Los compuestos inorgánicos, preparados por epitaxia <sup>[13]</sup>, por técnicas sol-gel <sup>[14]</sup>, o por síntesis en fase sólida a alta temperatura <sup>[15]</sup>, utilizan el  $\text{Eu}^{2+}$  como un dopante incluido en matrices dando compuestos del tipo:  $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}$ ,  $\text{KCl}:\text{Eu}$ ,  $\text{BaAl}_2\text{S}_4:\text{Eu}$ ,  $\text{GaN}:\text{Eu}$ ,  $\text{Sr}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}$  <sup>[16-17]</sup>. Los átomos de europio se intercalan ocupando posiciones de cationes aportando propiedades físicas nuevas como por ejemplo la luminiscencia a semiconductores y aislantes.

Comparado con otros lantánidos, la utilización de europio (II) en química organometálica no es muy común. Hasta el año 2000 solamente se conocían algunos ejemplos de síntesis de criptandos <sup>[18]</sup>, de éteres corona <sup>[19-21]</sup>, o de complejos con

## Europio: naturaleza, luminiscencia y aplicaciones

1,10-fenantrolina [22] focalizados en el estudio de propiedades de coordinación y de fotoluminiscencia. Actualmente los complejos organometálicos de europio (II), con fórmula general como la representada en la figura 1, han despertado un gran interés [23] para su aplicación como catalizadores únicos en la polimerización de metilmetacrilato (MMA) [24-26]. Utilizando estos materiales se obtienen excelentes rendimientos y muy buenas estereoselectividades de polimerización que permiten elucidar posibles aplicaciones industriales [27-28].

El europio en estado de oxidación (III) es la forma más uti-

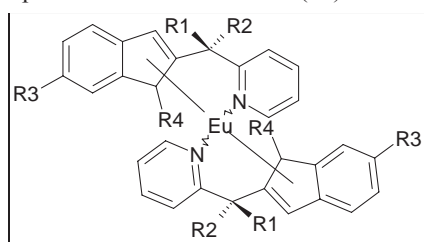


Figura 1: Ejemplos de complejos de europio II utilizados como catalizadores de polimerización de MMA [27].

lizada de este elemento. Comercialmente se encuentra en forma de sales como  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ,  $\text{EuCl}_3$ ,  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ . Este tipo de sales se emplean principalmente en la preparación de compuestos inorgánicos que, de forma similar al Eu (II), incorporan al catión como agente dopante. Algunos ejemplos de estos compuestos son:  $\text{ZrSiO}_4:\text{Eu}$  [29],  $\text{GaN}:\text{Eu}$  [30],  $\text{CaS}:\text{Eu}$  [31],  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$  [32-33]. Los compuestos anteriores así como también nanopartículas de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  [34] se suelen utilizar para la preparación de semiconductores de tipo-p mediante técnicas de sol-gel, precipitación, epitaxia y síntesis en fase sólida [35].

Otra manera de potenciar las propiedades de  $\text{Eu}^{3+}$  es empleándolo en complejos organometálicos que permitan la adición de propiedades físicas y/o un incremento de su emisión intrínseca. Para llegar a una emisión máxima, la estructura del complejo no debe ser centro-simétrica. Es por ello que en la bibliografía se hace referencia a compuestos organometálicos con, como mínimo, dos ligandos distintos entre sí. La preparación de este tipo de complejos consiste en la coordinación de 3 equivalentes de una 1,3-dicetona aniónica en forma enólica, en medio básico, completando la esfera de coordinación con un ligando tipo bipyridina (1,10-fenantrolina, 2,2'-bipyridina...) obteniéndose así complejos neutros (figura 2). Generalmente, este tipo de compuestos se purifican por cristalización en una mezcla agua/etanol [36-37]. Se ha observado que el número de coordinación más común de los compuestos de europio es el 8 (figura 3) [38], aunque,

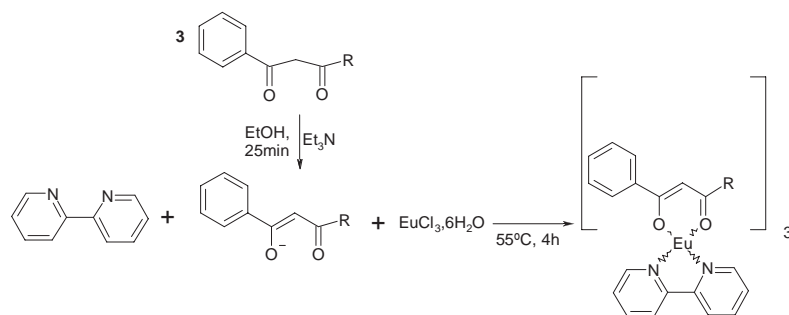


Figura 2: Esquema de síntesis clásica de un complejo de europio.

como ocurre con todos los metales, se pueden encontrar otros números de coordinación (principalmente 6 y 9). Por otra parte, se utiliza el europio (III) en la preparación de clústeres metálicos con propiedades magnéticas que presentan geometrías muy atípicas [39], y en complejos polimetálicos [40].

Actualmente, numerosos equipos de investigación se centran en la búsqueda de nuevas vías para mejorar y potenciar las propiedades del átomo de europio a partir de la formación de complejos, siguiendo estrategias como: la obtención de compuestos con hiper o hipo coordinación, la introducción de ligandos funcionalizados para la obtención de propiedades de conducción eléctrica, para el aumento del rendimiento cuántico o para aportar propiedades especiales al estado sólido.

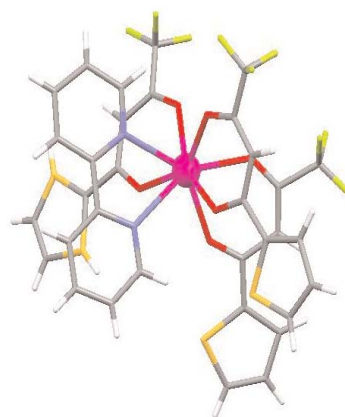


Figura 3: Estructura cristalina de un complejo de europio [38].

### (ii) Propiedades de fotoluminiscencia y aplicaciones

Los cationes  $\text{Eu}^{2+}$  o  $\text{Eu}^{3+}$ , como tales, presentan una luminiscencia débil aunque se han observado algunas particularidades en nanopartículas [41]. Una forma de activarlos es mediante la inserción en compuestos inorgánicos o por la formación de compuestos con ligandos orgánicos que permitan una transferencia de energía hacia el metal y una ruptura de la simetría, favoreciendo así, el aumento del poder de emisión [42]. Este fenómeno de transferencia se caracteriza por una banda de absorción de los sistemas moleculares dentro del intervalo comprendido entre 350 y 405 nm en el espectro UV [43]. En esta longitud de onda de excitación, el sistema absorbe energía que se transfiere de los ligandos o de la matriz hacia el átomo de europio que emite a 448 nm (azul) o a 612 nm (rojo), según su estado de oxidación.

En el caso del europio (II) la banda de emisión predominante corresponde a una transición  $4f^6 5d^1 \rightarrow 4f^7$ , centrada en 448 nm (figura 4) y que es muy sensible al entorno de coordinación del átomo [44-45]. Actualmente, el mecanismo de transferencia de energía de los ligandos al átomo de europio (II), aún no ha sido explicado claramente.

Por lo que concierne a los compuestos organometálicos de europio (III), la transferencia de energía tiene lugar desde los estados triplete  $T_n$  del ligando hacia los niveles de energía  $^5D_n$  del átomo de europio (figura 5). Una condición necesaria para este fenómeno es que la energía de los  $T_n$  sea superior a la de

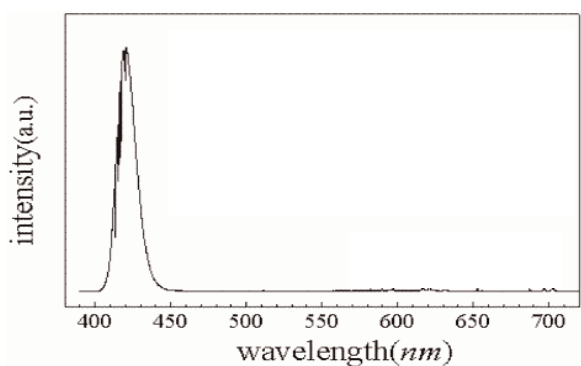
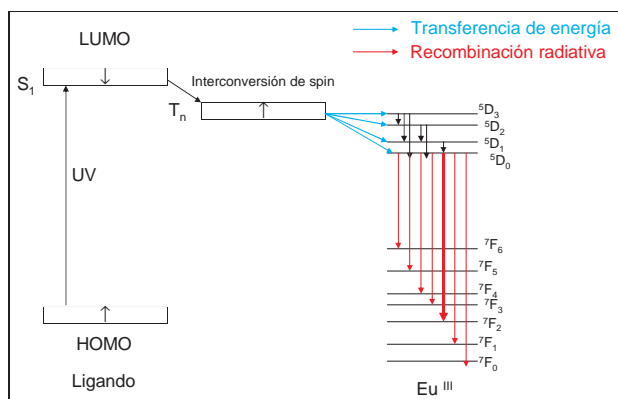
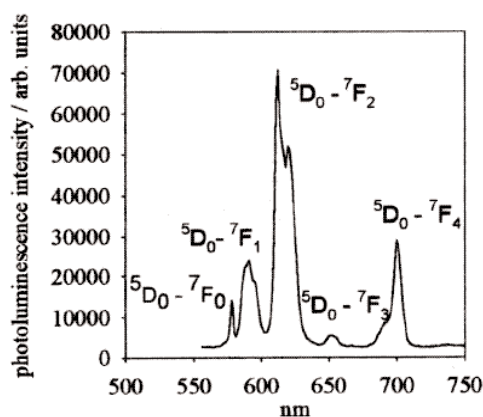
Figura 4: Espectro de emisión de  $\text{Eu}^{2+}$  [45].

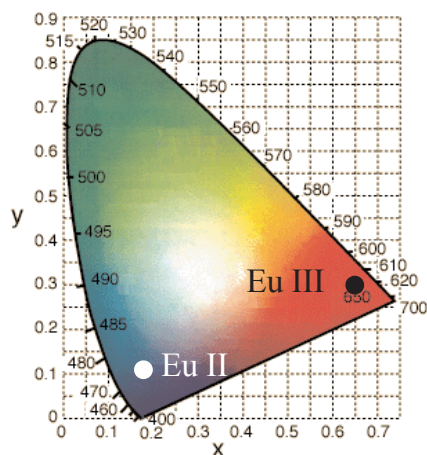
Figura 5: Mecanismo de luminiscencia del europio (III) y espectro clásico.

Figura 6: Espectro de emisión de  $\text{Eu}^{3+}$  [34].

los niveles  $^5D_n$ . La desexcitación radiativa se produce desde el nivel  $^5D_0$  hacia los niveles  $^7F_n$ . La transición más intensa comúnmente observada es la  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  con una longitud de onda de 612 nm (figura 6) [46].

El rendimiento cuántico de los complejos de europio (III) depende esencialmente de dos factores, la proporción de interconversión a los estados tripletes del ligando y la diferencia de energía entre los estados tripletes del ligando y los niveles  $^5D_n$  del europio. Para obtener una transferencia eficiente se necesita un gap de  $3000 \text{ cm}^{-1}$  (33 nm, 0,37 eV) [47]. La particularidad de la emisión de los compuestos de europio es la pequeña anchura de las bandas obtenidas de 10 a 15 nm solamente, mientras que las bandas de las moléculas orgánicas cubren zonas que comprenden una anchura de 200 a 250

nm. Esta característica confiere a las moléculas la capacidad de poder obtener coordenadas cromáticas muy puras (Eu II: 0.18, 0,12 ; Eu III: 0.65, 0.30) (figura 7). La combinación de sus propiedades de emisión, los buenos rendimientos cuánticos, la pureza de emisión y la variedad de ligandos que se pueden utilizar, hacen a los compuestos de europio aptos para numerosas aplicaciones en medicina como biosensores (peróxido de hidrógeno, fosfatos, ADN) [48-50], o como biomarcadores para análisis inmunológicos (detección de virus u hormonas) [51-53]. En la bibliografía, se hace referencia a otras aplicaciones como sensores de sustancias nocivas para el medio ambiente: pesticidas como la atrazina [6], metales como el cobre, el mercurio [54], o gases como el  $\text{CO}_2$  [55] se detectan a partir de la variación que ejercen en la intensidad de fotoluminiscencia de los compuestos de europio. Estas variaciones pueden ser positivas o negativas. Finalmente, destacan otras aplicaciones: en el campo de tintas que se excitan con luz UV, útiles para el marcado de documentos [56-57], la amplificación de luz dentro de fibras ópticas o como detectores de huellas dactilares [58]. Sin embargo, la aplicación más común (43% de las ventas de este lantánido en 2002) del átomo de europio es en el seno de diodos electroluminiscentes.

Figura 7: Coordenadas cromáticas de emisión de  $\text{Eu}^{2+}$  y  $\text{Eu}^{3+}$ .

### (iii) Propiedades de electroluminiscencia y aplicaciones

Por sus colores de emisión azul y rojo puros, el europio, en sus estados de oxidación II y III, comúnmente se utiliza como aditivo luminescente. Uno de los ejemplos más conocidos son las lámparas de vapor de mercurio, de alta o baja presión, en las que se añaden estos aditivos para ampliar el espectro de emisión y producir luz blanca, obteniendo compuestos tipo:  $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  [59].

Una aplicación importante se encuentra en los diodos emisores de luz (LEDs) o dispositivos electroluminiscentes basados en las propiedades semiconductoras de materiales como el ZnS, GaN,  $\text{Sr}_2\text{SiO}_4$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$  donde el átomo de europio se utiliza, también, como dopante. En el seno de los semiconductores el europio actúa como bomba de electrones, gracias a sus niveles de energía  $^5D_n$  de baja energía, y permite la recombinación dentro de la matriz de los pares electrone-huecos: excitones de Wannier-Mott, vía el gap de energía que existe entre la banda de conducción y la banda de valencia, que gobierna el color de emisión (figura 8) [60-61]. Basándose



Figura 8: Fotografía de la emisión de diodos de GaN:EuIII [68] y de Sr<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>:Eu<sup>2+</sup>.

en este principio se encuentran aplicaciones industriales destacables donde se utiliza Eu<sup>3+</sup> [62] como es la fabricación de pantallas de televisión de plasma. En el caso de Eu<sup>2+</sup>, estas aplicaciones se encuentran en fase de desarrollo [63].

Actualmente el uso de LEDs basados en semiconductores inorgánicos está ampliamente extendido, aunque su producción empieza a disminuir a la vista de nuevas tecnologías más económicas, que requieren menos energía y son más potentes: los diodos orgánicos electroluminiscentes (OLEDs: Organic Light Emitting Devices – Diodos orgánicos emisores de luz) [64-66].

Se están realizando diversos estudios sobre los complejos orgánicos de europio (III) para aplicarlos en OLEDs con el objetivo de aprovechar su emisión roja pura en la confección de píxeles RGB (Red-Green-Blue) para pantallas flexibles [11, 36, 66]. Además de una emisión casi perfecta, los complejos de europio (III) presentan la ventaja de utilizar los estados triplete durante el proceso de electroluminiscencia. En efecto, los OLEDs clásicos se basan en el fenómeno de fluorescencia para emitir y eso genera un límite de rendimiento de electroluminiscencia del 25% que corresponde a la relación de estado singlete (1) activo en fluorescencia / estados tripletes (3) inactivos en fluorescencia (figura 9, teoría cuántica del estado del excitón) [67-68]. En el caso de los compuestos de europio todas las formaciones de excitón pueden ser activas en el proceso de recombinación radiativa, gracias a la transferencia de energía de los estados triplete de los ligandos, lo que permite prever para este tipo de diodos, denominados "fosforescentes", rendimientos de hasta el 100 % [69].

El problema actual de este tipo de materiales es la poca capacidad de conducción de los polarones y la duración elevada de la vida de la molécula en el estado excitado. Esto se traduce en poca eficacia de este tipo de materiales en el proceso de semiconducción, una saturación rápida de los lugares emisores y por lo tanto, diodos que trabajan con alta tensión y con problemas de efecto Joule. La solución que se utiliza actualmente, consiste en añadir los compuestos de europio como aditivos en matrices conductoras entre dos capas bloqueantes de cargas con el objetivo de confinar la formación de excitones en la zona dopada con los compuestos de europio

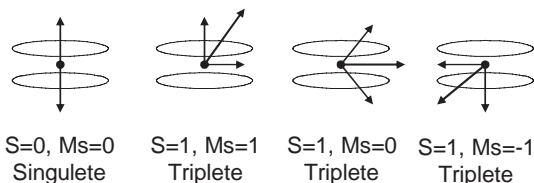


Figura 9: Representación de los diferentes estados de spins del estado excitado.

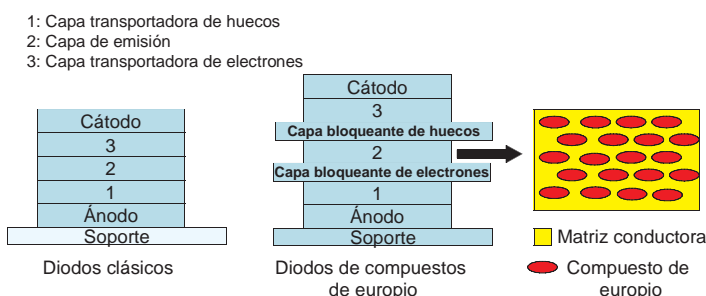


Figura 10: Comparativos de OLEDs clásicas y de OLEDs de complejos de europio (III).

(figura 10) [70-71] y permiten la transferencia de energía de tipo mixto Förster/Dexter. Comparando con un OLED "clásico" esto se traduce en un aumento del grosor, del precio y de los riesgos de defectos de fabricación y de funcionamiento. El esfuerzo de los químicos, en este caso, para llegar a diodos eficientes consiste en la preparación de complejos con mejores rendimientos cuánticos y con tiempos de vida en el estado excitado lo más cortos posibles.

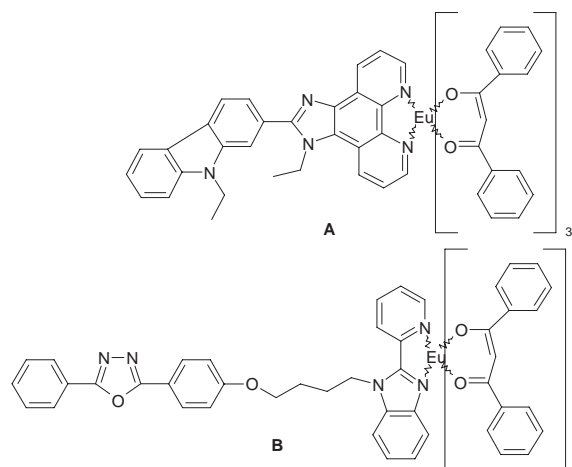


Figura 11: Introducción de funciones transportadoras de carga en los ligandos de europio (III).

Otra estrategia más reciente, consiste en la introducción de grupos funcionales transportadores de carga. En la molécula A (figura 11) [72], se ha introducido en el ligando una entidad carbazol transportadora de huecos, y en la molécula B (figura 11) [73] el grupo oxadiazol es el responsable del transporte de los electrones. Hasta donde se sabe, actualmente esta solución se está estudiando en profundidad ya que a parte de ser innovadora e interesante, se empiezan a obtener y publicar resultados que muestran su eficiencia.

Después de revisar la bibliografía, se puede observar que no hay estudios de aplicaciones de compuestos de europio (II) en electroluminiscencia orgánica. Pero debido a la dificultad de obtención del color azul puro en los diodos OLEDs, los complejos de europio (II) emergentes para otras aplicaciones podrían plantearse como soluciones satisfactorias en el objetivo de creación de píxeles RGB.

#### (iv) Propiedades de triboluminiscencia

La triboluminiscencia o mecanoluminiscencia es una emisión de luz provocada por una excitación mecánica [74]. La teoría más expandida para explicar este fenómeno (aún bastante

desconocido) justifica que la emisión de luz procede de una ruptura de conexiones intermoleculares dentro de cristales asimétricos. Las fracturas inducen una separación de cargas dentro de la malla cristalina y sus recombinaciones producen emisión de luz [74-75].

Una parte de los complejos de europio (III) y algunos compuestos inorgánicos dopados con  $\text{Eu}^{2+63+}$  presentan este fenómeno [38, 76, 77]. En el caso de complejos de  $\text{Eu}^{3+}$  una de las condiciones necesarias parece ser la funcionalización de los ligandos con grupos moleculares que induzcan un desorden en estado sólido, lo que favorece la no simetría y por lo tanto la separación de cargas en la fractura [78]. Por ejemplo, en la molécula representada en la figura 12, la triboluminiscencia se atribuye a la presencia de la cadena perfluorada [79].

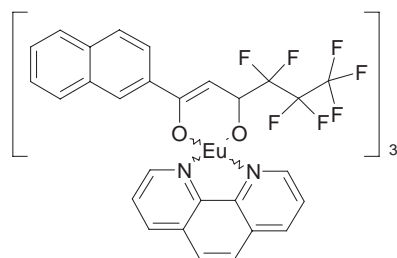


Figura 12: Ejemplo de complejo de  $\text{Eu}^{3+}$  triboluminiscente [79].

La emisión de luz por triboluminiscencia es generalmente la misma que se observa en fotoluminiscencia y en el caso de los complejos de europio es de intensidad más elevada que en la mayoría de los otros productos triboluminiscentes [77]. Algunos óxidos mixtos dopados con europio  $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6:\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{SrMgAl}_6\text{O}_{11}:\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Al}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$  presentan igualmente propiedades de triboluminiscencia con alta emisión, pero en este caso los mecanismos de excitación son igualmente muy poco conocidos [80-82]. Como se puede ver, queda un largo recorrido por hacer en el estudio de la triboluminiscencia. Este fenómeno radiante presente en el átomo de europio, hace que sus compuestos sean unos candidatos excelentes para el estudio de dicha propiedad y además, ha permitido utilizarlo en diversas aplicaciones como sensor de deformación o de ruptura en fibras ópticas y en plásticos de alta resistencia [83-84].

## Conclusión

En este artículo se ha hecho referencia a las distintas aplicaciones del europio en sus estados de oxidación más estables, así como también una revisión breve de las propiedades físicas excepcionales de esta tierra rara actualmente muy estudiada. En el repaso de las distintas aplicaciones existentes y emergentes, se ha prestado una atención especial a las propiedades de luminiscencia poco comunes de este elemento. Una comparación rápida entre los estados de oxidación II y III de éste ha permitido destacar las lagunas que existen tanto en química organometálica como en luminiscencia en el estudio de compuestos de  $\text{Eu}^{2+}$ . Una presentación de la utilización de complejos de  $\text{Eu}^{3+}$  en OLED ha permitido presentar posibles líneas interesantes de investigación a seguir, así como nuevas líneas a explorar referentes a las propiedades de triboluminiscencia ya que como se ha puesto de relieve, el fenómeno es aún poco conocido.

## Referencias

- [1] J. R. Partington, *A history of Chemistry*, MacMillan, **1970**, London, UK.
- [2] Argone nacional Laboratorios, *Human health Fact Sheet*, **2005**, 1.
- [3] G. D. Levitskaya, L. O. Pyastka, L. Z. J. Dubas, *J. Anal. Chem.*, **1998**, *53*, 1024–1027.
- [4] C. J. Zeissler, *Nuclear Tracks and Radiation Measurements*, **1991**, *19*, 793–798.
- [5] J. M. Anderson, Material for nuclear system that uses lumped absorbers for parasitic absorption of neutrons, has thermal absorber provided surrounding resonance absorber comprising hafnium, dysprosium and europium, *Patent US6226340-B1*, **2001**.
- [6] C. M. Cummins, M. E. Koivunen, A. Stephanian, S. J. Gee, B. D. Hammock, I. M. Kennedy, *Biosensors and Bioelectronics*, **2006**, *21*, 1077–1085.
- [7] H. Liang, Q. J. Zhang, Z. Q. Zheng, H. Ming, Z. C. Lee, J. Xu, B. Chen, H. Zhao, *Optical Lett.*, **2004**, *29*, 477–479.
- [8] K. R. S. Preethi, C. H. Lu, J. Thirumalai, R. Jagannathan, T. S. Natajaraan, N. U. Kayak, I. Radhakrishna, M. Jayachandran, D. C. Trivedi, *J. Phys. D-Appl. Phys.*, **2004**, *37*, 2664–2669.
- [9] A. J. Steckl, J. M. Zavada, *MRS Bulletin*, **1999**, 33–38.
- [10] H. L. Hamdl, R. J. Gillies, *Life Science*, **2005**, *77* (4), 361–371.
- [11] J. Kido, H. Hayase, H. Hongawa, N. Nagai, K. Okuyama, *Appl. Phys. Lett.*, **1991**, *65*, 2124–2126.
- [12] J. E. Micintyre, *Dictionary of Inorganic Compounds 1–3*, Chapman & Hall, **1992**, London UK.
- [13] J. K. Park, K. J. Choi, C. H. Kim, H. D. Park, S. Y. Choi, *Electrochemical and Solid State Letters*, **2004**, *7*, H15–H17.
- [14] Y. H. Wang, Z. Y. Wang, P. Y. Zhang, F. Zhang, G. D. Qian, *J. of Rare Earths*, **2005**, *23*, 625–628.
- [15] H. K. Jung, D. W. Lee, K. Y. Jung, J. H. Boo, *J. of Alloys and Compounds*, **2005**, *390*, 189–193.
- [16] V. Pike, S. Patraw, L. A. Diaz, B. G. Deboer, *J. of Solid State Chemistry*, **2003**, *173*, 359–366.
- [17] K. B. Kim, Y. I. Kim, H. G. Chun, T. Y. Cho, J. S. Jung, J. G. Kang, *Chem. Mater.*, **2002**, *14*, 5045–5052.
- [18] N. Sabbatini, M. Ciano, A. Bonsái, V. Balzani, *Chem. Phys. Lett.*, **1982**, *90*, 265–268.
- [19] G. Adachi, N. Higashiyama, *Nippon Kagaku Kaishi*, **1993**, *5*, 418–432.
- [20] G. Adachi, N. Higashiyama, Blue Light Emitting Substance, *Patent JP4122787*, **1992**.
- [21] P. Starynowicz, K. Bukietynska, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2002**, *7*, 1835–1838.
- [22] F. A. Hart, W. Zhu, *Inorganica Chimica Acta-Letters*, **1981**, *54*, 275–276.
- [23] R. Yang, S. Y. He, W. T. Wu, Q. Z. Shi, D. Q. Wang, *Chem. J. Of Chinese Universities*, **2005**, *26*, 401–406.
- [24] S. W. Wang, S. L. Zhou, E. H. Sheng, M. H. Xie, K. H. Zhang, L. Cheng, Y. Fena, L. L. Mao, Z. X. Huang, *Organometallics*, **2003**, *22*, 3546–3552.
- [25] K. H. Zhang, W. Zhang, S. W. Wang, E. H. Sheng, G. S. Yang, M. H. Xie, S. L. Zhou, Y. Fena, L. L. Mao, Z. X. Huang, *Dalton Trans.*, **2004**, *7*, 1029–1037.
- [26] E. H. Sheng, S. G. Zhou, S. W. Wang, G. S. Yang, Y. Y. Wu, Y. Feng, L. L. Mao, Z. X. Huang, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2004**, *14*, 2923–2932.

- [27] S. Wang, Y. Wu, C. Qian, Bivalent rare earth complex oxacyclo substituted indene ligand and its use, *Patent CN1583733*, **2005**.
- [28] S. Wang, L. Mao, Y. Fena, Bivalent rare earth complex containing pyridine substituted indene ligand and its use, *Patent CN1583761*, **2005**.
- [29] J. P. Rainho, D. Ananias, Z. Lin, A. Ferreira, L. D. Carlos, J. Rocha, *J. of Alloys and Compounds*, **2004**, 374, 185–189.
- [30] U. Hommerich, E. E. Nyein, D. S. Lee, J. Heikenfeld, A. J. Steckl, J. M. Zavada, *Materials Science and Engineering*, **2003**, 105, 91–95.
- [31] B. Sun, G. Yi, D. Chen, Y. Zhou, J. Cheng, *J. Mater. Chem.*, **2002**, 12, 1194–1198.
- [32] Z. H. Wang, M. Uehara, H. Nakamura, M. Miyazaki, H. Maeda, *Adv. Materials*, **2005**, 17, 2506–2509.
- [33] G. D. Xia, S. M. Zhou, J. J. Zhang, S. M. Wang, J. Xu, *Chem. Lett.*, **2005**, 34, 1166–1167.
- [34] G. Wakefield, H. A. Keron, P. J. Dobson, J. L. Hutchison, *J. of Colloid and Interface Science*, **1999**, 215, 179–182.
- [35] M. Akiyama, C. N. Xu, M. Taira, K. Nonaka, T. Watanabe, *Philosophical Magazine Letter*, **1999**, 79, 735–740.
- [36] P. P. Sun, J. Pey, J. J. Lih, C. H. Chy, *Adv. Func. Mater.*, **2003**, 13, 683–691.
- [37] M. Noto, K. Irie, M. Era, *Org. Lett.*, **2001**, 4, 320–321.
- [38] X. F. Chen, X. H. Zhu, Y. H. Xu, S. S. S. Raj, S. Ozturk, H. K. Fun, J. Ma, X. Z. You, *J. Mater. Chem.*, **1999**, 9, 2919–2922.
- [39] R. Wang, Z. Zheng, T. Jin, R. J. Staples, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1999**, 38, 1813–1815.
- [40] W. Zhu, Q. Jiang, Z. Lu, X. Wei, M. Xie, D. Zhou, T. Tsutsui, *Thin Solid Films*, **2000**, 363, 169–172.
- [41] L. Z. Yang, X. B. Yu, S. P. Yang, P. L. Zhou, J. F. Tang, X. D. Peng, *J. of Rare Earths*, **2005**, 23, 636–640.
- [42] K. Juing, A. K. Y. Jon, D. Huang, G. D. Pelón, T. M. Londergon, L. R. Dalton, *Synthetic Metals*, **2002**, 125, 331–336.
- [43] M. A. Diaz-Garcia, S. F. De Avila, M. G. Kuzyk, *Appl. Phys. Lett.*, **2002**, 18, 3924–3926.
- [44] R. Aceves, R. Perez-Salas, U. Pal, *Physica Status Solidi*, **2002**, 233, 364–366.
- [45] R. Alcalá, D. K. Sardar, W. A. Sibley, *J. of Luminescence*, **1982**, 27, 273–284. K. Jun Gill et al., *J. Phys.: Condens. Matter*, **2000**, 12, 3485–3495.
- [46] Y. Zheng, Y. Zhou, J. Yu, Y. Yu, H. Zhang, W. P. Gillin, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **2004**, 37, 531–534.
- [47] M. Shi, F. Y. Li, T. Yi, D. Q. Zhang, H. M. Hu, C. H. Huang, *Inorg. Chem.*, **2005**, 44, 8929–8936.
- [48] E. Heyduk, T. Heyduck, *Analytical Biochemistry*, **1997**, 248, 2, 216–227.
- [49] O. Prat, E. Lopez, G. Mathis, *Analytical Biochemistry*, **1991**, 195, 283–289.
- [50] M. A. Bacigalpuco, L. Ferrara, G. Moroni, A. Ius, *J. of Steroid Biochemistry*, **1990**, 36, 357–359.
- [51] A. Pelkkikangas, S. Jaakohuhta, T. Lövgren, H. Härmä, *Analytica Chimica Acta*, **2004**, 517, 169–176.
- [52] A. Valanne, S. Huopalahti, T. Soukka, R. Vainionpää, T. Lövgren, H. Härmä, *J. of Clinical Virology*, **2005**, 33, 217–223.
- [53] A. Aceti, F. Titti, P. Verani, S. Buttò, A. Penca, A. Sebastián, G. B. Rossi, *J. of Virological Methods*, **1987**, 16, 303–315.
- [54] M. A. Kessler, *Analytica Chimica Acta*, **1998**, 364, 125–129.
- [55] N. Nakamura, Y. Amao, *Sensors and Actuators B: Chemical*, **2003**, 92, 98–101.
- [56] K. Imanishi, Y. Yamasaki, Red Luminous Ink Composition, Patent US6846350B2, 2002.
- [57] K. Imanishi, Y. Yamasaki, Ultraviolet Excitation-Type Ink Composition, Patent JP200273622, **2002**.
- [58] Canadian Police Research Center.
- [59] B. W. Noel, Remote high-temperature insulator-less heat-flux gauge e.g. for turbine engine - collects light emitted from phosphors of different materials e.g. europium or dysprosium compounds, and excited by laser or mercury lamp, Patent: US5273359-A, **1994**.
- [60] J. Heikenfeld, M. Garter, D. S. Lee, R. Birkhahn, A. J. Steckl, *Appl. Phys. Lett.*, **1999**, 75, 1189–1191.
- [61] V. Dielrof, Z. Fleishman, C. Sandmann, A. Wakahara, T. Fujiwara, C. Munasinghe, A. J. Steckl, *Mater. Res. Soc. Symp.*, **2005**, 886, V3.6.1.
- [62] H. Kawamura, M. Auki, M. Otani, S. Suzuki, H. Kado, Fluorescent Materials paste for plasma display panel, JP2002138277, **2002**.
- [63] K. C. Park, S. Y. Kwon, Y. S. Kim, I. K. Chol, Blue Phosphor For Plasma Displays and Method of Preparing the Same, US20050261162A1, **2005**.
- [64] C. W. Tang, S. A. Vanslyke, *Appl. Phys. Lett.*, **1987**, 51, 913–915.
- [65] J. H. Burroughes, D. D. C. Bradley, A. R. Braun, R. N. Marks, M. Macky, R. H. Friend, P. L. Burns, A. B. Colmes, *Nature*, **1990**, 347, 539–541.
- [66] A. P. Kulkarni, C. J. Tonzola, A. Babel, S. A. Jenekhe, *Chem. Mater.*, **2004**, 16, 4556–4573.
- [67] N. J. Turro, Modern Molecular Photochemistry, MMC, University Press, Menlo Park, **1978**.
- [68] G. Hadziioannou, P. F. VanHuten, Semiconducting Polymers, Wiley-VCH, Weinheim, **2000**.
- [69] S. R. Forrest, M. A. Baldo, D. F. O'Brien, Y. You, A. Shoustikov, S. Sibley, M. E. Thompson, *Nature*, **1998**, 395, 151–154.
- [70] J. F. Fang, D. G. Ma, *Appl. Phys. Lett.*, **2003**, 83, 4041–4043.
- [71] M. A. Baldo, M. E. Thompson, S. R. Forrest, *Pure and Applied Chemistry*, **1999**, 71, 2095–2106.
- [72] F. Liang, Q. Zhou, Y. Cheng, L. Wang, D. Ma, X. Ping, F. Wong, *Chem. Mater.*, **2003**, 15, 1935–1973.
- [73] H. Xin, M. Sun, K. Z. Wang, Y. A. Zhang, L. P. Jin, C. H. Huang, *Chemical Physics Letters*, **2004**, 338, 55–57.
- [74] A. J. Walton, *Adv. Phys.*, **1977**, 26, 887–948.
- [75] L. M. Sweeting, A. L. Rheingold, J. M. Gingerich, A. W. Rutter, R. A. Spence, C. D. Cox, T. J. Kim, *Chem. Mater.*, **1997**, 9, 1103–1115.
- [76] M. Akiyama, C. N. Xu, K. Nonaka, *J. of the Ceramic Society of Japan*, **2002**, 110, 1029–1031.
- [77] C. R. Hurt, N. Macvoy, S. Bjorklun, N. Filipesc, *Nature*, **1966**, 212, 179–180.
- [78] X. F. Cheng, X. H. Zhua, Y. H. Xu, S. S. S. Raj, J. Wu, X. Z. You, *J. of Coordination Chemistry*, **2002**, 55, 421–428.
- [79] J. B. Yu, H. J. Zhang, R. P. Deng, L. Zhou, Z. P. Peng, L. S. Fu, *J. of Rare Earths*, **2004**, 22, 126–128.
- [80] M. Akiyama, C. N. Xu, K. Nonaka, T. Watanabe, *Appl. Phys. Lett.*, **1998**, 73, 3046–3048.
- [81] M. Akiyama, K. Nishikubo, K. Nonaka, *Appl. Phys. Lett.*, **2003**, 83, 650–652.
- [82] Y. Liu, C. N. Xu, *J. of Physical Chemistry B*, **2003**, 107, 3991–3995.
- [83] T. Watanabe, C. N. Xu, M. Akiyama, Triboluminescent inorganic materials and a method for preparation thereof, Patent US6117574, **2000**.
- [84] Fiber Optic composite damage sensor, Patent US6710328B1, **2004**.