



Universidade do Estado do Rio de Janeiro
Centro de Tecnologia e Ciências
Instituto de Física Armando Dias Tavares

Luiz Pedro Vieira Gomes

Fotoluminescência, fotoacústica e características estruturais do
semicondutor $\text{Zn}_2\text{TiO}_4:\text{Ni}^{2+}$

Rio de Janeiro
2020

Luiz Pedro Vieira Gomes

Fotoluminescência, fotoacústica e características estruturais do
semicondutor $\text{Zn}_2\text{TiO}_4:\text{Ni}^{2+}$



Tese apresentada, como requisito parcial para obtenção do título de Doutor, ao Programa de Pós-Graduação em Física, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro.

Orientadora: Profa. Dra. Lilian Pantoja Sosman
Coorientadora: Profa. Dra. Sandra da Silva Pedro

Rio de Janeiro
2020

CATALOGAÇÃO NA FONTE
UERJ/ REDE SIRIUS / BIBLIOTECA CTC/D

G633f Gomes, Luiz Pedro Vieira.
Fotoluminescência, fotoacústica e características estruturais
do semicondutor $Zn_2TiO_4:Ni^{2+}$ / Luiz Pedro Vieira Gomes. - 2020.
78 f. : il.

Orientadora: Lilian Pantoja Sosman.
Coorientadora: Sandra da Silva Pedro.
Tese (doutorado) - Universidade do Estado do Rio de
Janeiro, Instituto de Física Armando Dias Tavares.

1. Fotoluminescência – Teses. 2. Excitação eletrônica –
Teses. 3. Semicondutores - Teses. 4. Raios X - Difração – Teses.
I. Sosman, Lilian Pantoja. II. Pedro, Sandra da Silva. III. Univer-
sidade do Estado do Rio de Janeiro. Instituto de Física Armando
Dias Tavares. IV. Título.

CDU 535.37

Bibliotecária: Teresa da Silva CRB7/5209

Autorizo, apenas para fins acadêmicos e científicos, a reprodução total ou
parcial desta tese, desde que citada a fonte.

Assinatura

Data

LUIZ PEDRO VIEIRA GOMES

FOTOLUMINESCÊNCIA, FOTOACÚSTICA E CARACTERÍSTICAS ESTRUTURAIS DO SEMICONDUTOR $Zn_2TiO_4: Ni^{2+}$

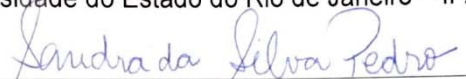
Tese apresentada, como requisito parcial para obtenção do título de Doutor em Ciências, ao Programa de Pós-Graduação em Física, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro.

Aprovada em 06 de março de 2020.

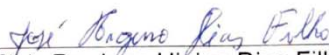
Banca Examinadora:



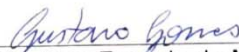
Prof(a). Dra. Lilian Pantoja Sosman (orientadora)
Universidade do Estado do Rio de Janeiro – IFADT/UERJ



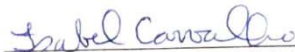
Prof(a). Dra. Sandra da Silva Pedro
Universidade do Estado do Rio de Janeiro – IFADT/UERJ



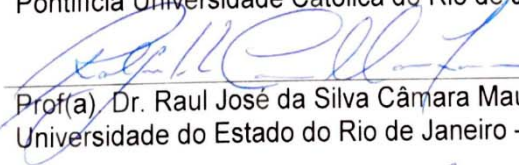
Prof(a). Dr. Jose Higino Dias Filho
Universidade Estadual de Montes Claros - UNIMONTES



Prof(a). Dr. Gustavo Foscolo de Moura Gomes
Universidade Estadual de Montes Claros - UNIMONTES



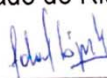
Prof(a). Dra. Isabel Cristina dos Santos Carvalho
Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro – PUC-Rio



Prof(a). Dr. Raul José da Silva Câmara Maurício da Fonseca
Universidade do Estado do Rio de Janeiro – IFADT/UERJ



Prof(a). Dr. Norberto Cella
Universidade do Estado do Rio de Janeiro – UERJ



Prof(a). Dra. Ada Petronila López Giménez
Universidade do Estado do Rio de Janeiro – IFADT/UERJ

Rio de Janeiro
2020

DEDICATÓRIA

A minha avó Graice e aos meus pais Pedro e Lília.

AGRADECIMENTOS

À minha família.

Aos amigos Ana Paula Verly e Leonardo Branquinho.

À minha orientadora professora Dra. Lilian Pantoja Sosman pela dedicação e ensinamentos.

Ao Programa de Pós-graduação em Física da UERJ.

À Professora Dra. Sandra da Silva Pedro pela colaboração e referência profissional.

À Professora Dra. Ada López pela colaboração na produção das amostras e na análise de Difração de Raios X.

Ao professor Prof. Dr. Norberto Cella pela colaboração na técnica Fotoacústica e pelo acolhimento na cidade de Nova Friburgo.

Ao Laboratório de Instrumentação Eletrônica e Técnicas Analíticas/LIETA e ao professor Marcelino José dos Santos pelas medidas de Fluorescência de Raios X e Difração de Raios X.

À CAPES pelo apoio financeiro.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

RESUMO

GOMES, L. P. V. *Fotoluminescência, fotoacústica e características estruturais do semicondutor $Zn_2TiO_4:Ni^{2+}$* . 2020. Tese (Doutorado em Física) – Instituto de Física Armando Dias Tavares, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2020.

Nessa tese é apresentada a síntese e a investigação de amostras cerâmicas semicondutoras do composto Zn_2TiO_4 contendo íons Ni^{2+} como impurezas. As amostras foram sintetizadas por reação de estado sólido entre os reagentes ZnO, TiO_2 e $Ni(OH)_2$. As fases cristalográficas foram identificadas através da Difração de Raios X e a caracterização óptica das amostras foi obtida com as técnicas de Fotoluminescência, Excitação e Fotoacústica, em temperatura ambiente e pressão atmosférica, com as quais foram determinados os níveis de energia e as respectivas transições, o tempo de decaimento da emissão, a eficiência quântica da luminescência, o tipo e a energia do gap do semicondutor.

Palavras-chave: Fotoluminescência. Excitação. Ni^{2+} . Semicondutores.

ABSTRACT

GOMES, L. P. V. *Photoluminescence, photoacoustic and structural characteristics of the semiconductor $Zn_2TiO_4:Ni^{2+}$* . 2020. Tese (Doutorado em Física) – Instituto de Física Armando Dias Tavares, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2020.

This thesis presents the synthesis and investigation of semiconductor ceramic samples of Zn_2TiO_4 compound containing Ni^{2+} ions as impurities. The samples were synthesized by solid state reaction between the reagents ZnO, TiO_2 and $Ni(OH)_2$. The crystallographic phases were identified through X-ray diffraction and the optical characterization of the samples was obtained with the techniques of Photoluminescence, Excitation and Photoacoustic, at room temperature and atmospheric pressure, with which the energy levels and the respective transitions, the time emission decay, the luminescence quantum efficiency and the type and energy of the semiconductor gap were determined.

Keywords: Photoluminescence. Excitation. Ni^{2+} . Semiconductors.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 –	Orbitais d.....	22
Figura 2 –	Microestado do subnível $3d^8$ pertencente ao termo espectroscópico 3F	23
Figura 3 –	Estrutura Espinélio.....	25
Figura 4 –	Representação do desdobramento dos orbitais d em sítios cristalinos de simetria octaédrica.....	26
Figura 5 –	Níveis de energia de uma configuração eletrônica d^8 em sítio octaédrico, em configurações de campo forte.	28
Figura 6 –	Diagrama de níveis de energia de Tanabe-Sugano para sistemas d^8 em sítio de coordenação octaédrica. (figura alterada, acréscimo dos termos a direita)	29
Figura 7 –	Aparato de difração de Raios-X na geometria Bragg-Brentano.	31
Figura 8 –	Aparato experimental para medidas de fotoacústica. Figura alterada	33
Figura 9 –	Aparato experimental para medidas de fotoluminescência, espectrofluorímetro PTI-QM 300 Plus.....	35
Figura 10 –	Fotografia das amostras.	38
Figura 11 –	Formação do composto Zn_2TiO_4	39
Figura 12 –	Difratogramas das amostras com dopagens a 0,07; 0,13; 0,20 e 0,30 % de Ni^{2+}	41
Figura 13 –	Formação do composto Zn_2TiO_4	42
Figura 14 –	Fluorescência de Raios X da amostra com dopagem a 0,1% de Ni^{2+}	43
Figura 15 –	Fluorescência de Raios X da amostra com dopagem a 0,3% de Ni^{2+}	44
Figura 17 –	Espectros fotoacústicos da amostra pura e da amostra com dopagem a 0,1% de Ni^{2+}	46
Figura 19 –	Fotoluminescência (resolvida na fase) do Zn_2TiO_4 e $Zn_2TiO_4:Ni^{2+}$...	50
Figura 20 –	Fotoluminescência do Zn_2TiO_4	52
Figura 21 –	Fotoluminescência do $Zn_2TiO_4:Ni^{2+}$	52

Figura 22 –	Intensidade da emissão fotoluminescente em função da dopagem da amostra.	54
Figura 23 –	Espectro de excitação da luminescência da amostra pura.	59
Figura 24 –	Espectro de excitação da luminescência da amostra com dopagem de 0,1% Ni ²⁺	59
Figura 25 –	Diagrama de níveis de energia das transições do Zn ₂ TiO ₄ : Ni ²⁺ (0,1%).	60
Figura 26 (a) –	Medidas de tempo de decaimento da fotoluminescência (Zn ₂ TiO ₄). 61	
Figura 26 (b) –	Medidas de tempo de decaimento da fotoluminescência (Zn ₂ TiO ₄ :Ni ²⁺ (0,1%)).	62

LISTA DE TABELAS

Tabela 1:	Massa dos reagentes em gramas.	37
Tabela 2:	Dados de DRX: posição 2θ , distâncias interatômicas $d(\text{Å})$, intensidade relativa $I\%$	39
Tabela 3:	Parâmetros ajustados e valores de tempo de decaimento para Zn_2TiO_4 e $\text{Zn}_2\text{TiO}_4:\text{Ni}^{2+}$ (0.1%).	63

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ICSD	<i>Inorganic Crystal Structure Database</i>
UERJ	Universidade do Estado do Rio de Janeiro
IFADT	Instituto de Física Armando Dias Tavares
Zn ₂ TiO ₄	Titanato de Zinco
TS	Tanabe-Sugano
Ni ²⁺	Níquel divalente
ZnO	Óxido de zinco
TiO ₂	Dióxido de Titânio
Ni(OH) ₂	Hidróxido de Níquel

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO	13
1. TEORIA DO CAMPO CRISTALINO	19
1.1 Hamiltoniano do íon livre.....	19
1.2 Hamiltoniano do Campo Cristalino.....	20
1.3 Configuração Eletrônica	21
1.4 Interação de repulsão intereletrônica e parâmetros de Racah	22
1.5 Interação spin-órbita	24
1.6 Efeitos do campo cristalino em íons de metais de transição.....	24
1.7 Diagramas de Tanabe-Sugano	27
2. TÉCNICAS EXPERIMENTAIS	31
2.1 Difração de Raios X.....	31
2.2 Espectroscopia Fotoacústica.....	32
2.3 Fotoluminescência.....	34
3. RESULTADOS EXPERIMENTAIS	36
3.1 Preparo das amostras.....	36
3.2 Difração de Raios X.....	39
3.3 Fluorescência de Raios X.....	42
3.4 Fotoacústica	45
3.5 Fotoluminescência.....	49
3.6 Excitação.....	57
3.7 Tempo de decaimento da fotoluminescência	61
CONCLUSÕES	65
REFERÊNCIAS	67

INTRODUÇÃO

O movimento térmico de partículas carregadas presentes na matéria emite radiação eletromagnética, fenômeno denominado “radiação de corpo negro”. Ou seja, toda matéria com uma temperatura maior que o zero absoluto emite radiação térmica. A emissão de radiação por aquecimento na faixa de luz visível é denominada incandescência. Nesse processo o material emite luz, normalmente avermelhada, a exemplo do fogo, que se torna azulada e em seguida esbranquiçada, na medida em que a temperatura do material aumenta. A luz azul possui maior frequência e menor comprimento de onda do que a vermelha e conseqüentemente também maior energia. Por outro lado, fenômenos de emissão de luz que não se devem apenas à temperatura são denominados luminescência. Materiais luminescentes são capazes de emitir luz em resposta a diferentes estímulos, por exemplo: aplicação de corrente elétrica, exposição à luz, reações químicas, esforços mecânicos, etc (1,2).

De forma simplificada, podemos dizer que a luminescência é um fenômeno no qual elétrons de uma substância são excitados por algum tipo de energia externa a um estado de maior energia e em seguida perdem parte dessa energia de excitação na forma de luz, em um processo de relaxamento. Aqui, a palavra luz inclui não apenas ondas eletromagnéticas na região visível de 400 a 700 nm, mas também regiões vizinhas em ambas as extremidades, isto é, as regiões do ultravioleta próximo e infravermelho próximo (3,4).

Um dos documentos mais antigos já encontrados sobre luminescência foi publicado na dinastia chinesa Song (960-1279 d.C.) com o título “Xiāng Shán Yě Lù”, escrito por Y. Wen (5). O documento relata um conto popular, ainda mais antigo, de uma pintura que na época era considerada uma magia inexplicável, onde o desenho de uma vaca descansando dentro de um celeiro permanecia visível mesmo no escuro. Já a descoberta do fenômeno da luminescência é atribuída ao alquimista Vincentinus Casciarolo de Bolonha, que está relatada nos livros “De Illuminabili Lapide Bononiensi Epistola”, escrito por O. Montalbani e “Litheosphorus Sive de Lapide Bononiensi”, escrito por F. Licetus, respectivamente em 1634 e 1640 (4,6). O alquimista, na intenção de produzir

metal, colocou em um forno a lenha uma pedra que havia encontrado próximo a um vulcão. Feito este processo, hoje conhecido como sinterização, esta pedra se tornou famosa por emitir luz vermelha no escuro após a exposição à luz solar, ficando conhecida como "pedra de Bolonha". Essa descoberta deu início à produção de materiais luminescentes. Desde então foram desenvolvidos vários materiais com emissão persistente de luz, denominados fósforos. O material desta pedra, o mineral barita (BaSO_4), foi estudado com ferramentas experimentais modernas em 2012, por J. Hölsä e M. Bettinelli et al. (7), nesse trabalho, a luminescência foi atribuída a transições eletrônicas da impureza cobre monovalente (Cu^+) presente como dopante no subproduto BaS, da barita.

Do final do século XIX ao início do século XX, a pesquisa sobre fósforos teve como destaque o sulfeto de zinco (ZnS), amplamente utilizado em tubos de televisão (3). Preparado pela primeira vez em 1866, por Théodore Sidot, um jovem químico francês, quando sua luminescência foi descoberta de forma acidental. Por algumas décadas o sulfeto de zinco dopado com cobre (Cu^+) e cobalto (Co^{2+}), com emissão no verde, foi o material dominante tanto para uso militar, durante a Primeira Guerra Mundial, quanto para o uso civil em lâmpadas fluorescentes, intensificadores de Raios X, tintas luminosas, mostradores de relógio, brinquedos que brilham no escuro, etc. (4,8,9). Ainda nesse período, pesquisadores alemães obtiveram grandes avanços no preparo e na investigação científica dos fósforos (3). Ficou estabelecido que os fósforos são sintetizados introduzindo impurezas metálicas em materiais hospedeiros durante um processo de aquecimento (sinterização), onde as impurezas metálicas, denominadas ativadores, formam centros de luminescência no material hospedeiro. Posteriormente, nas décadas de 1920 e 1930, em uma cooperação entre pesquisadores alemães e norte-americanos, foi introduzido o modelo de coordenadas configuracionais e centros de luminescência, estabelecendo a base do atual entendimento físico da luminescência (3).

A pesquisa e a elaboração de materiais luminescentes acompanham a evolução tecnológica. A expansão das tecnologias implica em necessidade de novos materiais e gera novas possibilidades de aplicação de materiais luminescentes, tanto na invenção de novas tecnologias quanto no aperfeiçoamento e diminuição de custos de fabricação. Particularmente, o

estudo de meios fotoluminescentes com largas bandas de emissão possui bastante relevância no desenvolvimento tecnológico e industrial principalmente por servirem como base para a elaboração de fontes de radiação sintonizável. Alguns exemplos de aplicações atuais da luminescência são: *lasers* de estado sólido, pesquisa científica, imagens médicas, intensificadores de raio-X, dosimetria, sensoriamento, comunicações, LED's (Light-emitting Diode), OLED's (Organic Light-emitting Diode), tintas para sinalização de trânsito, pigmentos para indústria de tintas, osciloscópios, *displays*, monitores, lâmpadas fluorescentes compactas, painéis solares, desinfecção de água, fitas luminescentes para inserção em papéis especiais para emissão de moeda, diplomas, documentos, etc (10-18).

A fotoluminescência (PL – Photoluminescence) é a emissão de luz onde a energia de excitação, ou seja, o estímulo é proveniente de uma radiação absorvida. A fotoluminescência de compostos contendo metais de transição como impurezas em uma estrutura cristalina hospedeira é a essência do presente trabalho. A seguir faremos uma síntese dos processos físicos, das teorias e definições envolvidas nas transições eletrônicas de materiais semicondutores cristalinos tendo como base as referências 19 a 23.

Em compostos inorgânicos cristalinos os átomos constituintes estão organizados em um arranjo periódico formando uma rede cristalina. Os modelos mais utilizados no estudo dos sólidos cristalinos se baseiam na teoria de bandas de energia, onde os níveis eletrônicos são representados por intervalos de energia (bandas). A estrutura eletrônica de toda a rede define as bandas de energia existentes nos processos de absorção de energia (excitação) e de decaimento de energia (relaxamento) do sistema físico. Os processos de decaimento podem ocorrer de forma radiativa (emissão de fótons), de forma não radiativa (vibrações) ou em uma combinação desses dois processos, onde a emissão é acompanhada por uma transição vibracional. Essas transições eletrônicas assistidas por modos vibracionais são denominadas transições vibrônicas. No âmbito da física quântica a emissão não radiativa, correspondente a vibrações na rede cristalina, é denominada fônon, um quantum do tipo quase-partícula. De modo geral, os processos luminescentes em materiais semicondutores cristalinos, ocorrem após o sistema ser exposto a uma fonte de

excitação, via decaimentos radiativos e não radiativos, em uma interação de acoplamento elétron-fônon, entre as transições eletrônicas e as transições vibracionais da rede cristalina. Esta combinação pode resultar em uma vasta faixa espectral de transições óticas. Em contrapartida, o aumento de decaimentos vibracionais tende a diminuir o tempo de vida da luminescência, em um mecanismo de competição.

Alguns fatores podem alterar a regularidade da rede cristalina modificando a configuração de níveis de energia. Um deles é a existência de defeitos na estrutura cristalina, formados no processo de síntese ou por incidência de radiação ionizante, outro é a presença de impurezas. Ambos alteram a regularidade da estrutura cristalina e conseqüentemente as bandas de energia. Em materiais dopados com impurezas de metais de transição, a fotoluminescência pode ser atribuída a transições entre bandas resultantes da interação entre os níveis eletrônicos do elemento dopante e o campo eletrostático da rede hospedeira no local do dopante. Nessa interação os níveis de energia do íon dopante se encontram desdobrados, com novos estados eletrônicos determinados pelo potencial eletrostático (campo cristalino), gerado pelos íons de sua vizinhança. Os materiais ópticos formados por redes hospedeiras isolantes contendo impurezas de metais de transição podem apresentar bandas largas de emissão luminescente e de absorção óptica, geralmente entre o visível e o infravermelho próximo.

Nesta Tese serão apresentados estudos sobre o material semicondutor Zn_2TiO_4 (titanato de zinco) contendo o íon Ni^{2+} como impureza. Esse material pode ser considerado um candidato como meio ativo de radiação sintonizável à temperatura ambiente.

Trabalhos com a rede hospedeira Zn_2TiO_4 dopada com impurezas tais como: Co^{2+} , Mn^{2+} , Sm^{3+} (24-26) apresentaram bandas largas de emissão luminescente e de absorção óptica entre o visível e o infravermelho próximo. São essas as propriedades que justificam o interesse no estudo da rede hospedeira Zn_2TiO_4 . Alguns outros trabalhos também investigaram a fotoluminescência do titanato de zinco com os dopantes: Sn^{4+} , V^{5+} , Cr^{3+} , Cu^{2+} , Tb^{3+} (27-30).

No trabalho da referência (24), a rede hospedeira Zn_2TiO_4 foi dopada com Manganês (Mn^{2+}). Os resultados da fotoluminescência e da fotoacústica (técnica

utilizada para estudo da absorção de radiação), demonstraram um bom potencial para uso do material semiconductor como fonte emissora de radiação sintonizável. A amostra pura apresenta emissão fotoluminescente numa larga banda vibracional, localizada entre 500 e 850 nm, com baricentro na região espectral do vermelho (em 718 nm). Já a amostra com 0,1% de Mn^{2+} exibiu duas bandas, em regiões espectrais do verde e do vermelho, atribuídas aos íons Mn^{2+} em sítios tetraédricos e octaédricos. As amostras apresentaram cores fortes com alta reflectância difusa, propriedades interessantes para a indústria de pigmentos.

Diversos trabalhos, como o da referência (31) voltados para análises do titanato de zinco puro, demonstraram que o material apresenta boa durabilidade mecânica e boa estabilidade, tanto química quanto termodinâmica, qualidades importantes para o aprimoramento ou desenvolvimento de novas tecnologias, que favorecem a longevidade e a resistência do material.

Com relação ao dopante Ni^{2+} , existem alguns trabalhos como os das referências (32-38), onde se estuda a dopagem com Ni^{2+} em outras redes hospedeiras. Entretanto, nada foi encontrado na literatura sobre as propriedades de absorção e luminescência do material proposto nessa tese. No presente trabalho foram produzidas, via rota de estado sólido, amostras policristalinas de Titanato de zinco (Zn_2TiO_4) dopadas com diversas concentrações do metal de transição Ni^{2+} , que possui mesmo número de valência e raio iônico próximo ao do íon original da rede Zn^{2+} , o que favorece o processo de dopagem por substituição na rede hospedeira Zn_2TiO_4 , pois evita a necessidade de compensação de carga elétrica e minimiza as alterações na estrutura da rede.

A estrutura cristalográfica do Titanato de zinco, representada por $Zn[ZnTi]O_4$, é do tipo espinélio invertida ($A[AB]O_4$). A estrutura espinélio inversa representa uma classe de configuração na qual os sítios de simetria tetraédrica são ocupados apenas por cátions divalentes (Zn^{2+}) enquanto que os sítios octaédricos são igualmente ocupados randomicamente por cátions divalentes e tetravalentes (Zn^{2+} e Ti^{4+}). Ou seja, o zinco está coordenado por oxigênios em simetria tetraédrica e octaédrica, enquanto o titânio ocupa posições na rede com simetria octaédrica apenas (39).

Existem algumas aplicações interessantes do composto Zn_2TiO_4 . Uma delas é a degradação de poluentes (por exemplo, pesticidas) na água via processo fotocatalítico (40). Basicamente, o processo fotocatalítico consiste na irradiação de partículas de Zn_2TiO_4 com energia superior ao bandgap, gerando pares elétron-buraco. Este sistema inicia reações químicas capazes de mineralizar os poluentes orgânicos, de maneira semelhante à degradação fotocatalítica produzida pelo TiO_2 da Microcistina-LR (MC-LR), uma toxina produzida por cianobactérias (41). Outros exemplos de aplicações de Zn_2TiO_4 são ressonadores dielétricos em dispositivos de microondas (42,43) usados em faixa de frequência ultra alta para comunicações sem fio, uma vez que o composto apresenta baixa constante dielétrica e alto fator de qualidade (44). As propriedades dielétricas para microondas do Zn_2TiO_4 e do $Zn_2TiO_4 + TiO_2$ foram discutidas na referência (31), onde foi observado uma dependência da constante dielétrica com a quantidade de TiO_2 da amostra. Alguns trabalhos também relatam o uso desse sistema como pigmento de cor branca (27).

A seguir serão apresentados os capítulos que compõem esta Tese.

No capítulo 1 (Teoria do Campo Cristalino) é apresentada a Teoria do Campo Cristalino, é definido o hamiltoniano do campo cristalino e discutidos aspectos da influência do campo cristalino nos orbitais do íon dopante bem como aspectos da repulsão intereletrônica de átomos multieletrônicos. Este capítulo contém alguns conceitos relacionados à orbitais eletrônicos, termos espectroscópicos e matrizes de Tanabe-Sugano.

O capítulo 2 (Técnicas Experimentais) é voltado à apresentação das principais técnicas experimentais utilizadas nesta tese: difração de Raios-X, espectroscopia fotoacústica e de fotoluminescência.

O capítulo 3 (Resultados Experimentais) são descritos os métodos experimentais de preparação, caracterização, e estudo da amostra e são discutidos os resultados obtidos.

1. TEORIA DO CAMPO CRISTALINO

No estudo das propriedades ópticas dos complexos de coordenação temos a Teoria do Orbital Molecular, a Teoria do Campo Ligante e a Teoria de Campo Cristalino (TCC) (21).

Complexos de coordenação (22) são compostos caracterizados por possuírem um átomo central de metal (cátion) rodeado por átomos ligantes (ânions). Na Teoria de Campo Cristalino (TCC) os efeitos do complexo de átomos ligantes se resumem na formação de um campo eletrostático sobre a estrutura eletrônica do átomo central. A TCC descreve com sucesso as transições eletrônicas envolvidas na espectroscopia óptica dos compostos de coordenação, enquanto a Teoria do Campo Ligante bem como a Teoria do Orbital Molecular podem ser utilizadas em nível de correção na TCC, mais precisamente no parâmetro de Racah, uma correção relacionada ao caráter covalente da interação metal-ligante. Assim a TCC reduz a ligação química entre o átomo central e os ligantes à uma ligação iônica pura. A estrutura eletrônica do átomo central é considerada de forma detalhada (21).

1.1 Hamiltoniano do íon livre

O hamiltoniano a seguir descreve os estados eletrônicos dos n elétrons em um subnível atômico incompleto do íon livre (23).

$$H|\psi\rangle = E|\psi\rangle \quad (1)$$

$$H = \sum_{i=1}^n \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \frac{Ze^2}{(4\pi\epsilon_0)r_i} + \xi(r_i) \vec{l}_i \cdot \vec{s}_i \right] + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j=1}^n \frac{e^2}{(4\pi\epsilon_0) |\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (2)$$

onde n , no somatório, corresponde ao número de elétrons na camada de valência, Z é a carga nuclear efetiva, r_i é a distância elétron-núcleo e $\xi(r_i)\vec{l}_i \cdot \vec{s}_i$ é o acoplamento spin-órbita.

O primeiro termo do hamiltoniano corresponde à energia cinética do elétron, o segundo termo corresponde à interação coulombiana entre os elétrons e o núcleo, o terceiro termo corresponde à interação spin-órbita e o quarto termo corresponde à interação coulombiana de repulsão entre o elétron e os demais $n-1$ elétrons.

1.2 Hamiltoniano do Campo Cristalino

O Hamiltoniano do Campo Cristalino é obtido acrescentando-se ao hamiltoniano do subnível atômico incompleto do íon livre um termo referente ao campo cristalino H_{CC} (21).

$$H = H_0 + H_{ee} + H_{LS} + H_{CC} \quad (3)$$

Onde o termo H_0 compreende a energia cinética e da interação eletrostática dos elétrons com o núcleo, o termo H_{ee} corresponde à interação intereletrônica, o termo H_{LS} interação spin-órbita e o termo de campo cristalino H_{CC} é o termo referente ao campo cristalino.

O efeito do campo cristalino é representado pelo potencial eletrostático a seguir (23).

$$H_{CC} = \sum_i (-e) \Phi(\vec{r}_i) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_i \sum_l \frac{Z_l e^2}{|\vec{R}_l - \vec{r}_i|} \quad (4)$$

onde $Z_l e$ é a carga do íon ligante e $|\vec{R}_l - \vec{r}_i|$ é a distância entre os ligantes e os elétrons do subnível atômico incompleto.

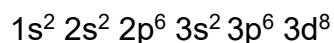
Em coordenadas esféricas (23, 45):

$$H_{CC} = e\Phi(r, \theta, \phi) = e \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l A_l^m r^l Y_l^m(\theta, \phi) \quad (5)$$

onde Y_l^m são funções do tipo harmônicos esféricos, l é o número quântico secundário e m o número quântico magnético. Alguns conceitos derivados desse hamiltoniano serão discutidos mais adiante.

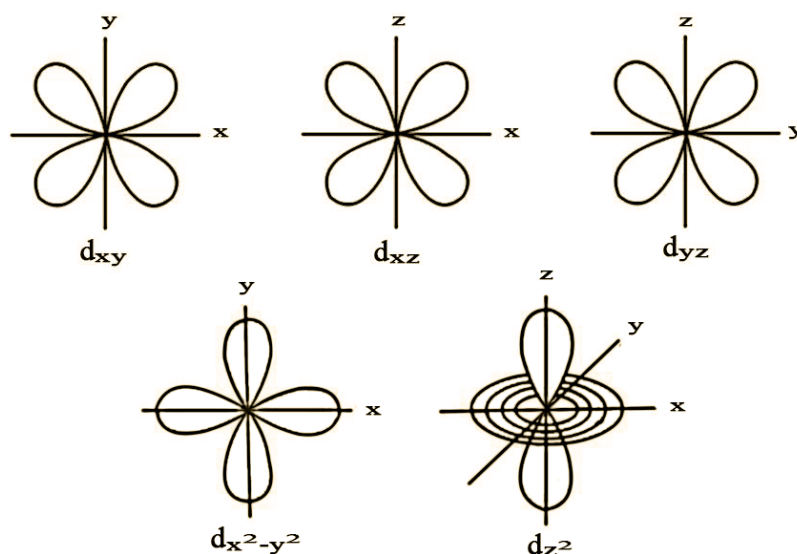
1.3 Configuração Eletrônica

A equação de Schrödinger aplicada ao átomo de hidrogênio livre resulta nos números quânticos ordinários (n , l , m_l e m_s) que definem a configuração eletrônica de um átomo, ou seja, a distribuição de seus elétrons nos orbitais atômicos. O íon Ni^{2+} que tem número atômico $Z = 26$, possui configuração eletrônica:



Onde os números a esquerda são os números quânticos principais (n) e indicam os níveis atômicos (camadas eletrônicas). As letras s, p e d correspondem aos números quânticos secundários $l = 0$, $l = 1$ e $l = 2$, respectivamente, que definem os subníveis (orbitais eletrônicos). Para cada número quântico de momento angular (l), temos ainda um conjunto de números quânticos magnéticos (m_l), que definem as orientações espaciais dos orbitais. Com relação ao subnível d, os valores possíveis para o número quântico magnético são: $m_l = -2, -1, 0, 1, 2$, resultando em 5 orbitais. Os índices sobrescritos são o número de elétrons em cada subnível (21). Na Figura 1 temos uma representação espacial dos orbitais do subnível d.

Figura 1 – Orbitais d.



Fonte: O autor, 2020.

1.4 Interação de repulsão intereletrônica e parâmetros de Racah

Em átomos multieletrônicos, a interação coulombiana de repulsão intereletrônica de um subnível incompleto nos leva à definição dos denominados termos espectroscópicos. Esses termos estão relacionados aos possíveis modos em que os elétrons de um subnível incompleto se encontram distribuídos nos orbitais (microestados), Figura 2. Um termo espectroscópico corresponde a um conjunto de microestados que possuem a mesma multiplicidade de spin e o mesmo momento angular orbital total.

Os termos espectroscópicos da configuração $3d^8$ para o íon livre são:

$${}^3F, {}^3P, {}^1G, {}^1D, {}^1S$$

onde os índices à esquerda representam a multiplicidade de spin do grupo de microestados ($2S+1$), onde S é soma dos números quânticos de spin (m_s) da distribuição e as letras maiúsculas, em analogia às letras dos orbitais: s, p, d, f representam o momento angular total L , onde L é soma dos números quânticos magnéticos (m_l) da distribuição.

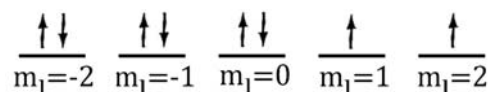
O estado fundamental é determinado pelas regras de Hund a seguir (23):

Regras de Hund:

- 1) O termo fundamental terá a multiplicidade máxima.
- 2) Se houver mais de um termo com multiplicidade máxima, o termo fundamental terá o maior valor de L.

Para o subnível incompleto $3d^8$, caso do íon Ni^{2+} , temos 8 elétrons para serem distribuídos em 5 orbitais, a Figura 2 abaixo representa o microestado fundamental segundo as regras de Hund, que define o termo de menor energia: 3F , de momento angular total $L=3$ e de spin $S=1$.

Figura 2 – Microestado do subnível $3d^8$ pertencente ao termo espectroscópico 3F .



Fonte: O autor, 2020.

Através do índice de multiplicidade de spin podemos verificar as transições permitidas ou proibidas por spin. Transições permitidas ocorrem entre estados de mesma multiplicidade e possuem alta intensidade nos espectros ópticos, enquanto as transições entre estados de diferentes multiplicidades de spin são proibidas e associadas às transições de baixa intensidade (21).

Como vimos, a energia de repulsão Inter eletrônica está relacionada à distribuição dos elétrons nos orbitais de um subnível. O cálculo teórico dessas energias é realizado com os termos espectroscópicos e, apesar da complexidade, acaba por resultar em uma combinação de três parâmetros. Ou seja, a energia de qualquer dos termos espectroscópicos pode ser expressa por uma combinação de três quantidades. Essas quantidades podem ser representadas pelos parâmetros de Racah (A, B e C) (46). Para a configuração d^8 temos:

$$\begin{aligned}
 E(^1S) &= A + 14 B + 7 C \\
 E(^1G) &= A + 4 B + 2 C \\
 E(^1D) &= A - 3 B + 2 C \\
 E(^3P) &= A + 7 B \\
 E(^3F) &= A - 8 B
 \end{aligned}
 \tag{6}$$

O parâmetro A está em todos os termos, por isso, se o interesse está nas diferenças de energia entre os termos, então o parâmetro A é eliminado nos cálculos. Com relação aos parâmetros B e C, podemos distinguir algumas situações. Para $C > 5B$ as energias dos termos se encontram na ordem: $^3F < ^3P < ^1D < ^1G < ^1S$. Para $C < 5B$, o termo 3P troca de posição com o termo 1D : $^3F < ^1D < ^3P < ^1G < ^1S$, ou seja, a distribuição que possui momento angular mais alto é mais vantajosa do que a de alta multiplicidade. Caso o interesse seja em transições entre termos de multiplicidade 3 não precisaremos do valor de C. (23)

1.5 Interação spin-órbita

A interação spin-órbita corresponde à soma dos momentos angulares orbital e de spin. Ela cresce rapidamente com o aumento de n, nos grupos com n igual a 4 e 5 onde essa interação se torna relevante no estudo da espectroscopia, mas pode ser desprezada para átomos com n menor do que 4, como o íon Ni^{2+} (21).

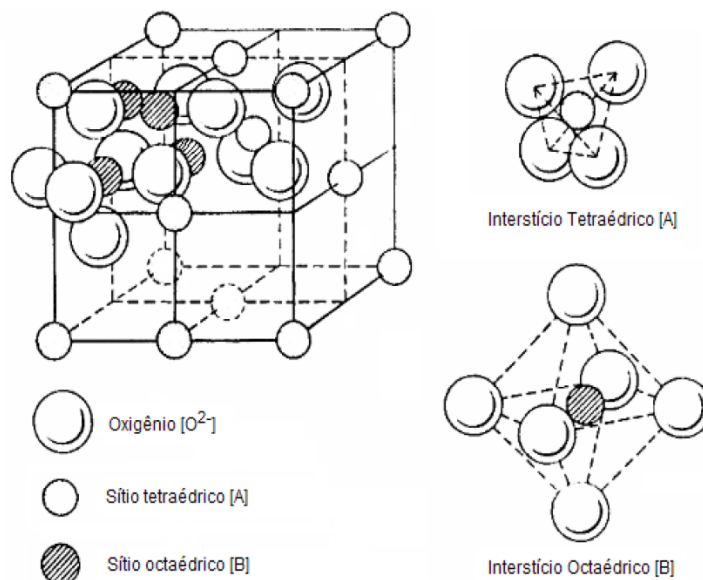
1.6 Efeitos do campo cristalino em íons de metais de transição

Os metais de transição são elementos que possuem subnível d incompleto, ou que se tornam incompletos quando se encontram na forma de cátions. Íons de metais de transição tendem a ocupar preferencialmente sítios com simetria octaédrica em cristais (22), Figura 3.

Quando inserido em uma rede cristalina, o metal de transição Ni perde os elétrons dos orbitais 4s e a camada de valência passa a ser do subnível 3d, que se encontra incompleto, nesse caso, além da interação de repulsão intereletrônica, existirá uma interação também de repulsão eletrostática, entre os orbitais eletrônicos d e o campo eletrostático da rede. Assim, o campo

eletrostático leva à quebra de degenerescência dos orbitais d, com a formação de novas energias de estabilização.

Figura 3 – Estrutura Espinélio.



Fonte: KINGERY; BOWEN; UHLMANN, 1976. (80)

Em um campo cristalino de simetria octaédrica os orbitais assumem uma orientação na qual os orbitais ao longo dos eixos d_{z^2} e $d_{x^2-y^2}$ se encontram duplamente degenerados, em posições energeticamente desfavoráveis, com energia acima do nível original, enquanto que os orbitais triplamente degenerados d_{xy} , d_{xz} e d_{yz} se encontram em posições de menor influência do campo cristalino, com energia abaixo do nível de energia original. Em sítios de simetria tetraédrica ocorre a situação inversa. Os grupos de orbitais são representados por e_g e t_{2g} (21,22).

- t_{2g} - orbitais d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} , triplamente degenerados.
- e_g - orbitais $d_{x^2+y^2}$ e d_{z^2} , duplamente degenerados.

A diferença de energia entre esses dois grupos de orbitais é denominada desdobramento do campo cristalino (Δ). Se a separação entre os orbitais d em um campo octaédrico é representada de Δ_{oct} , os três orbitais t_{2g} são estabilizados

com uma energia de $2/5 \Delta_{oct}$ em relação ao baricentro, e os dois orbitais e_g com $3/5 \Delta_{oct}$. A diferença de energia entre os orbitais desdobrados é dada por (21,22,23):

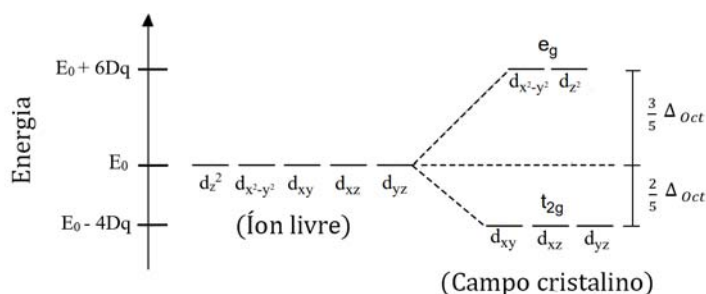
$$\Delta_{oct} = 10Dq \quad (7)$$

$$Dq = K \frac{Q\langle r^4 \rangle}{R^5} \quad (8)$$

onde Dq é o parâmetro de campo cristalino que está relacionado à carga efetiva dos ligantes Q , ao raio médio r do orbital d e à distância íon-ligante R , K é uma constante.

Na Figura 4 temos o desdobramento dos orbitais d em sítio octaédrico.

Figura 4 – Representação do desdobramento dos orbitais d em sítios cristalinos de simetria octaédrica.



Fonte: O autor, 2020.

Como o baricentro de energia dos orbitais desdobrados deve ser igual a energia dos orbitais degenerados, a energia de estabilização dos orbitais de baixa energia se encontra abaixo do baricentro de energia, assim podemos dizer que o desdobramento dos orbitais favorece a estabilidade do sistema. O balanço entre a energia de emparelhamento (energia necessária para forçar o emparelhamento de dois elétrons em um mesmo orbital) em função do desdobramento do campo cristalino irá determinar a ocupação dos orbitais do tipo e_g e t_{2g} . Ou seja, caso a diferença de energia entre os grupos de orbitais seja superior à energia de emparelhamento, o sistema possuirá energia de

estabilização mais baixa com a maior quantidade de elétrons emparelhados e vice-versa.

O campo cristalino é classificado em fraco: $H_{CC} < H_{LS} < H_{ee}$, intermediário: $H_{LS} < H_{CC} < H_{ee}$ e forte: $H_{LS} < H_{ee} \leq H_{CC}$, conforme as situações a seguir. O campo cristalino fraco ocorre principalmente nos íons de terras-raras, onde o subnível incompleto (4f) se encontra fortemente blindado pelos subníveis mais externos. Já o campo cristalino intermediário ocorre principalmente nos íons de metais de transição do grupo do ferro, onde o subnível incompleto (3d) se encontra bem exposto ao campo cristalino e a interação intereletrônica é muito maior do que a interação spin-órbita. Por sua vez, o campo cristalino forte ocorre para íons grupo do paládio e da platina (4d e 5d) onde a interação intereletrônica é da mesma ordem de grandeza do campo cristalino (23).

1.7 Diagramas de Tanabe-Sugano

A teoria de Tanabe e Sugano descreve os níveis de energia de íons centrais de metais em complexos cristalinos. No limite de interação eletrostática em configurações de campo forte, onde o campo cristalino excede a interação intereletrônica, a teoria de Tanabe e Sugano resulta nas matrizes que descrevem os níveis eletrônicos da Teoria do Campo Cristalino em função do parâmetro de campo cristalino e dos parâmetros de Racah B e C (46,47,48). Na Figura 5 a seguir temos as energias dos termos de campo cristalino da configuração eletrônica d^8 em sítio octaédrico em função do parâmetro de campo cristalino e dos parâmetros de Racah B e C.

Figura 5 – Níveis de energia de uma configuração eletrônica d^8 em sítio octaédrico, em configurações de campo forte.

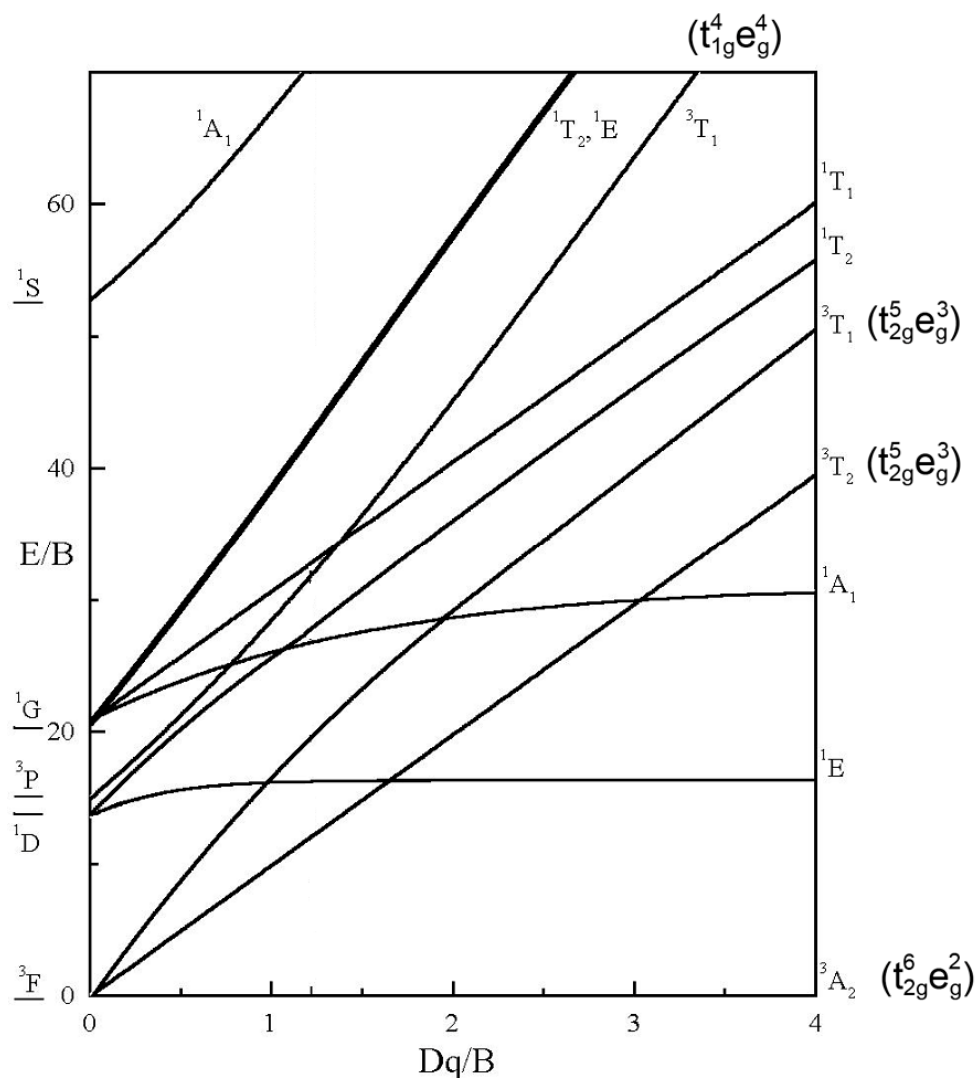
Termos: campo cristalino (íon livre)	Energia
${}^1A_1({}^1G, {}^1S)$	$-\Delta + 9B + \frac{3}{2}C \pm \sqrt{(-\Delta - B - \frac{1}{2}C)^2 + 6(2B + C)^2}$
${}^1E({}^1D, {}^1G)$	$-\Delta + \frac{1}{2}B + 2C \pm \sqrt{(-\Delta - \frac{1}{2}B)^2 + 12B^2}$
${}^1T_2({}^1D, {}^1G)$	$-\frac{1}{2}\Delta + \frac{1}{2}B + 2C \pm \sqrt{\frac{1}{4}(-\Delta - B)^2 + 12B^2}$
${}^3T_1({}^3F, {}^3P)$	$-\frac{1}{2}\Delta - \frac{1}{2}B \pm \sqrt{\frac{1}{4}(-\Delta + 9B)^2 + 36B^2}$
${}^1T_1({}^1G)$	$-\Delta + 4B + 2C$
${}^3T_2({}^3F)$	$-\Delta - 8B$
${}^3A_2({}^3F)$	$-2\Delta - 8B$

Fonte: HENDERSON; BARTRAM, 2000. p. 118 (23)

A energia de uma transição corresponde à diferença de energia entre os dois níveis envolvidos. Assim, caso o número de bandas observadas nos espectros, de absorção ou emissão, seja suficiente, podemos comparar as energias das bandas observadas com a diferença de energia entre dois dos termos de campo cristalino e em seguida, calcular o parâmetro de campo cristalino e os parâmetros de Racah B e C.

O diagrama de Tanabe-Sugano (TS) da Figura 6 representa as transições do subnível d^8 em simetria octaédrica. No eixo vertical temos as energias das transições (E) e no eixo horizontal temos o parâmetro de campo cristalino (Dq), ambos divididos pelo parâmetro de Racah B, resultando em grandezas adimensionais, pois tanto a energia quanto os parâmetros de campo cristalino e de Racah B são expressos em cm^{-1} . Para o parâmetro de campo cristalino nulo temos os termos espectroscópicos (termos do íon livre), enquanto para os campos cristalinos não nulos temos os termos moleculares, que correspondem às novas energias de estabilização resultantes da quebra de degenerescência dos orbitais.

Figura 6 – Diagrama de níveis de energia de Tanabe-Sugano para sistemas d^6 em sítio de coordenação octaédrica. (figura alterada, acréscimo dos termos a direita)



Fonte: HENDERSON; BARTRAM, 2000. p. 119 (23)

Nesse diagrama, o termo espectroscópico 3F , de mais baixa energia, dá lugar ao estado fundamental de energia ${}^3A_2(t_{2g}^6 e_g^2)$ e dois termos excitados: 3T_2 e ${}^3T_1(t_{2g}^5 e_g^3)$, em ordem crescente de energia (21). O próximo termo, 1D é desdobrado em: ${}^1E(t_{2g}^6 e_g^2)$ e ${}^1T_2(t_{2g}^5 e_g^3)$. O terceiro termo espectroscópico 3P se torna ${}^3T_1(t_{1g}^4 e_g^4)$. Em campo cristalino fraco ${}^3T_2({}^3F)$ é o primeiro termo excitado, de spin alto, enquanto em campo forte o primeiro termo excitado é ${}^1E({}^1D)$, de spin baixo.

No diagrama de níveis de energia de Tanabe-Sugano podemos notar que a diferença de energia entre os termos 1T_2 (1D) e 3T_2 (3F) correspondente à transição 1T_2 (1D) \rightarrow 3T_2 (3F) é aproximadamente constante, independente de Dq , de B e de C .

2. TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

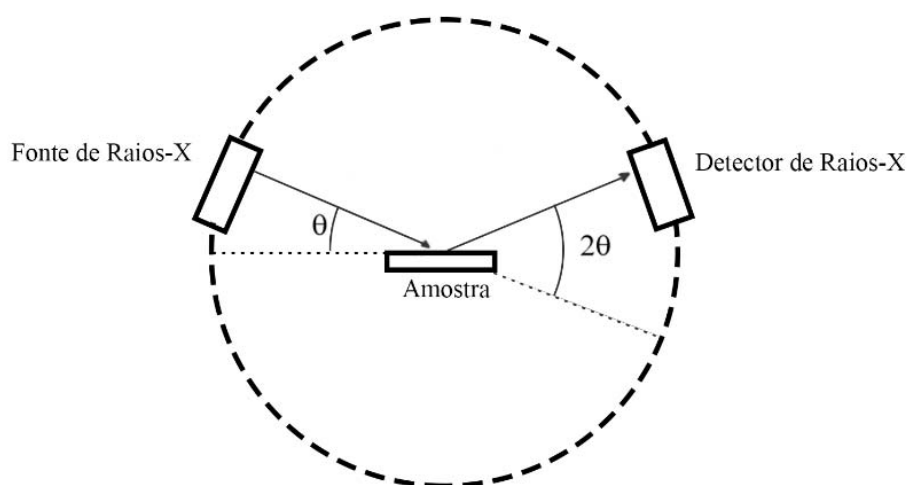
2.1 Difração de Raios X

Na técnica de Difração de Raios X (DRX) são obtidas informações sobre a estrutura do composto, assim como dos parâmetros cristalinos e posições atômicas, dentre outras.

O espalhamento de Raios X pode ser compreendido pela interação entre o campo elétrico oscilante da radiação incidente e os elétrons do material, onde as nuvens eletrônicas dos átomos da rede cristalina se comportam como centros espalhadores de radiação formando uma rede de difração.

A Figura 7 representa um aparato de difração de Raios-X na geometria Bragg-Brentano, onde o feixe incide em ângulos variáveis em uma amostra com uma certa distribuição de pequenos cristalitos (amostra na forma de pó) e as intensidades de detecção são medidas em função do ângulo de espalhamento 2θ (ângulo entre a onda incidente e a onda espalhada) assim o aparato se encontra calibrado para espalhamentos especulares.

Figura 7 – Aparato de difração de Raios-X na geometria Bragg-Brentano.



Fonte: O autor, 2020.

Essas reflexões especulares ocorrem em planos paralelos de átomos da rede cristalina. Uma família de planos é identificada pelos índices de Miller (h,k,l), definindo sua orientação cristalográfica e distância interplanar. A ideia básica da técnica de DRX está ligada às relações de fase das ondas espalhadas em uma família de planos cristalinos. Para que as ondas refletidas por uma família de planos cristalinos se encontrem em fase é preciso um casamento entre ângulo de reflexão especular e distância interplanar, de modo que a diferença de caminho percorrido por um feixe refletido em um plano em relação a outro seja um múltiplo inteiro do comprimento de onda da fonte ($\gamma=2d\sin\theta$, reflexões de Bragg (49)), nesse caso a posição de contagem (ângulo de Bragg) do aparato experimental resultará em um pico no gráfico de intensidade (difratograma). Através dos difratogramas pode-se determinar os planos cristalinos existentes no material. Esse conjunto de famílias de planos cristalinos define um grupo espacial.

As posições das reflexões de Bragg dependem unicamente de parâmetros estruturais como grupo espacial e distâncias interplanares. Mas a intensidade e a largura dos picos dos difratogramas correspondem a aspectos experimentais e atômicos (50-54). Referencias todas alteradas a partir daqui

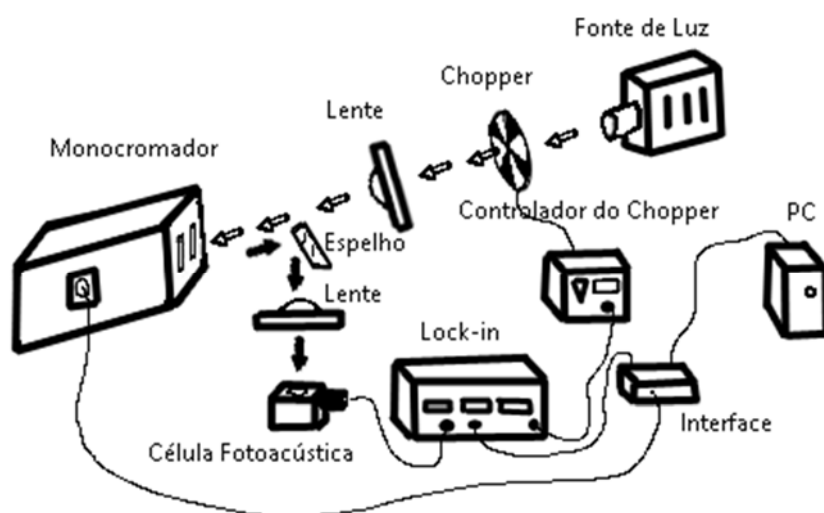
2.2 Espectroscopia Fotoacústica

A fotoacústica se trata de uma espectroscopia de absorção óptica, uma técnica amplamente utilizada para obtenção de espectros de amostras opacas e espalhadoras de luz.

Nessa técnica, a radiação de excitação é emitida por uma fonte de luz branca modulada em amplitude e um monocromador selecionará o comprimento de onda a ser focalizado na amostra, que se encontra no interior de uma célula fotoacústica. Essa célula se trata de uma câmara de metal com uma janela óptica de quartzo e um microfone acoplado, preenchida com ar atmosférico. A amostra será colocada sob a janela transparente de quartzo, mas sem contato direto.

Através da janela a luz de excitação incide na amostra, que sofrerá um aquecimento e uma conseqüente expansão térmica correspondente às absorções, com a periodicidade da modulação da luz. A expansão comprime o ar no interior da célula fotoacústica, que por sua vez pressiona o microfone, gerando um sinal fotoacústico de absorção óptica (55-58). Em um *lock-in* acoplado ao microfone este sinal será retificado e amplificado, para ser registrado em um PC. O resultado é um gráfico da intensidade do sinal em função do comprimento de onda absorvido. É necessária uma correção da resposta do sistema de detecção, normalmente realizada com o sinal do carvão, pois este reproduz exatamente o espectro de emissão da lâmpada.

Figura 8 – Aparato experimental para medidas de fotoacústica. Figura alterada



Fonte: O autor, 2020.

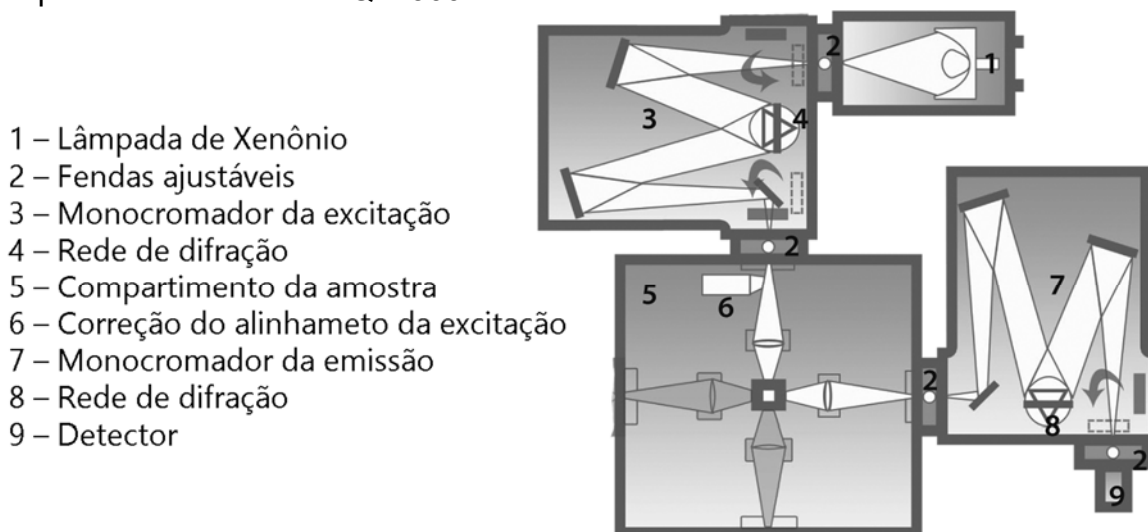
O espectro fotoacústico contém informações sobre os estados excitados de energia. Com os diagramas de energia de Tanabe-Sugano (TS), da teoria de campo cristalino, é possível identificar níveis de energia do íon impureza. As posições em energia dos estados excitados e as matrizes de energia de TS determinam os parâmetros de energia Dq de campo cristalino e de Racah B e C, que caracterizam o sítio e as interações do íon impureza com os ânions da rede hospedeira. Com a espectroscopia fotoacústica é possível também determinar o

tipo de efeito gerador do sinal fotoacústico e obter alguns parâmetros térmicos e óticos, como a difusividade térmica, o coeficiente de absorção, etc.

2.3 Fotoluminescência

Na técnica de fotoluminescência (59) um feixe de luz monocromática, pulsada ou modulada em amplitude através de um modulador eletromecânico, é focalizado na amostra por intermédio de lentes. A amostra absorve a luz de excitação e luminesce. Parte dessa luminescência é focalizada na fenda de entrada do espectrômetro. No interior do espectrômetro existe uma rede de difração que é girada por um motor de passo fazendo a varredura no intervalo espectral de interesse. Na saída do espectrômetro a luz é detectada por uma fotomultiplicadora. O sinal obtido é retificado e amplificado no sistema de detecção e análise e registrado no PC. O espectro de luminescência consiste em um gráfico da intensidade da luz emitida pela amostra para cada comprimento de onda. A análise desse espectro é realizada tendo em vista os níveis de energia, os parâmetros de energia, a energia dos fônons da rede e os modos de vibração dominantes. As medidas de fotoluminescência podem ainda determinar a eficiência quântica da emissão, que define a possibilidade de utilização da amostra como meio emissor na temperatura ambiente.

Figura 9 – Aparato experimental para medidas de fotoluminescência, espectrofluorímetro PTI-QM 300 Plus.



Fonte: PTI QUANTAMASTER™ 300, 2021. (81)

Nas medidas de excitação da fotoluminescência a rede de difração do espectrômetro será fixada visando um determinado comprimento de onda dentro do intervalo de emissão da amostra, neste caso o comprimento de onda a ser variado será o da radiação de excitação, o que é feito por um monocromador acoplado à fonte da luz modulada. O resultado será um gráfico da intensidade da emissão de um determinado comprimento de onda em função do comprimento de onda de excitação. Os dados serão corrigidos pela intensidade de emissão na fonte de excitação. O espectro de excitação mostra as energias de excitação que favorecem a emissão da luminescência. A análise deste espectro visa ainda distinguir sítios não-equivalentes de ocupação do íon, obter as interações de transferência de energia e identificar a existência de impurezas espúrias na amostra. Assim como na fotoacústica, a depender do espectro obtido, poderemos calcular o parâmetro Dq e os parâmetros de Racah B e C (47).

3. RESULTADOS EXPERIMENTAIS

3.1 Preparo das amostras

As amostras foram produzidas via reação de estado sólido, no Laboratório de Preparo de Materiais do Instituto de Física Armando Dias Tavares, IFADT/UERJ, onde utilizamos um almofariz de pedra ágata para a maceração, homogeneização e pulverização das amostras. Outros equipamentos usados na síntese do composto são: balança de precisão, prensa hidráulica de bancada e o forno tipo mufla com temperatura máxima de 1400°C. Foram produzidas amostras cerâmicas do composto titanato de zinco dopado com níquel divalente ($\text{Zn}_2\text{TiO}_4:\text{Ni}^{2+}$), com a fórmula molecular $\text{Zn}_{2(1-x)}\text{Ni}_{2x}\text{TiO}_4$. A concentração de Ni^{2+} nas amostras é igual a fração de íons de zinco (Zn^{2+}) que foram substituídos por íons de níquel (Ni^{2+}) no composto. Os reagentes utilizados foram os óxidos ultrapuros: ZnO (Carlo Erba), TiO_2 (B. Herzog) e $\text{Ni}(\text{OH})_2$ (Sigma Aldrich).

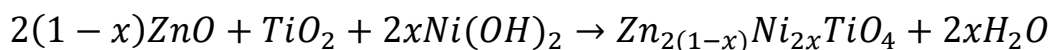
As amostras preparadas continham: 0,00; 0,07; 0,10; 0,13; 0,20; 0,30 e 5,00 % de Ni^{2+} . A escolha da primeira dopagem, com a concentração de Ni^{2+} em 0,1%, foi baseada em trabalhos anteriores em outras redes com o dopante Ni^{2+} (37), onde a concentração de 0,1% foi a que favoreceu a luminescência. As amostras com concentração de 5,00% de Ni^{2+} foram preparadas especificamente para a técnica de fluorescência de Raios X. Em seguida foram preparadas as amostras com a concentração de Ni^{2+} em 0,30%. Após observarmos que a intensidade da luminescência diminuiu com o aumento da concentração de 0,1% para 0,3%, foram produzidas amostras com as concentrações de 0,2% de Ni^{2+} , a fim de verificar essa tendência. Por último partimos para as amostras com dopagens em 0,07 % e 0,13 %, bem próximas à de 0,1%.

A seguir está descrito o processo de preparo das amostras em 3 etapas.

Primeira Etapa

Na primeira etapa do preparo o cálculo das massas dos reagentes foi realizado por estequiometria para obtenção de 2 gramas do composto e as massas calculadas foram medidas em balança de precisão.

Reação desejada:



onde $x = 0,00; 0,07; 0,10; 0,13; 0,20$ e $0,30$.

Encontramos inicialmente a massa total do produto e a massa de cada reagente, em unidades de massa atômica. Utilizando as proporções encontradas, calculamos a massa em gramas de cada reagente necessária para o preparo de aproximadamente 2 gramas do produto. O valor aproximado da massa total se justifica pela sensibilidade da balança e pela pequena quantidade de componentes, sendo tolerado um erro de no máximo 0,00005g nas massas. Na Tabela 1 estão apresentadas as massas medidas dos reagentes.

Tabela 1: Massa dos reagentes em gramas.

Dopagem (Ni ²⁺) %	ZnO g	Ni(OH) ₂ g	TiO ₂ g
0,07	1,3424	0,0010	0,6587
0,10	1,3404	0,0015	0,6584
0,13	1,3400	0,0020	0,6587
0,20	1,3391	0,0031	0,6587
0,30	1,3378	0,0046	0,6587

Fonte: O autor, 2020.

Os reagentes em pó foram misturados e em seguida macerados por um tempo de 2 horas em um almofariz de ágata, produzindo uma mistura homogênea dos pós.

Embora o óxido de níquel possua coloração verde, a mistura dos três óxidos permaneceu com a cor branca.

Segunda Etapa

Durante a etapa de prensagem, cada mistura foi dividida em 3 partes para serem prensadas sob 4 toneladas em três pastilhas com 13 mm de diâmetro, 2 mm de espessura e com massa de aproximadamente 0,667 g.

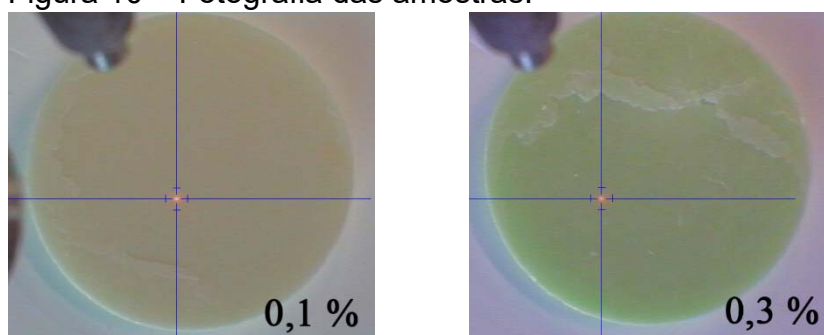
Durante a prensagem verificamos que, dependendo da concentração, a pastilha ficava mais quebradiça, o que ocorreu com a amostra de 0,3%. Para essa amostra específica a pastilha só foi obtida com a pressão de 3,5 t, ou seja 0,5 t abaixo das demais.

Terceira Etapa

A terceira etapa consiste no tratamento térmico, que foi realizado em um forno tipo mufla marca Jung, com programador modelo N1100 acoplado e aquecimento resistivo à pressão ambiente. As pastilhas foram colocadas em cadinhos de alumina e aquecidas sob pressão atmosférica permanecendo a 1200 °C por 10 horas. Durante o tratamento térmico ocorre a difusão dos átomos na amostra, com temperatura sempre abaixo da temperatura de fusão dos precursores. Após o desligamento do forno, as amostras foram resfriadas até alcançar a temperatura ambiente com a própria inércia do forno.

A amostra não dopada apresentou ligeira cor amarela enquanto as amostras dopadas com Ni²⁺ apresentaram cor verde, Figura 10, uma característica do dopante níquel em coordenação octaédrica.

Figura 10 – Fotografia das amostras.



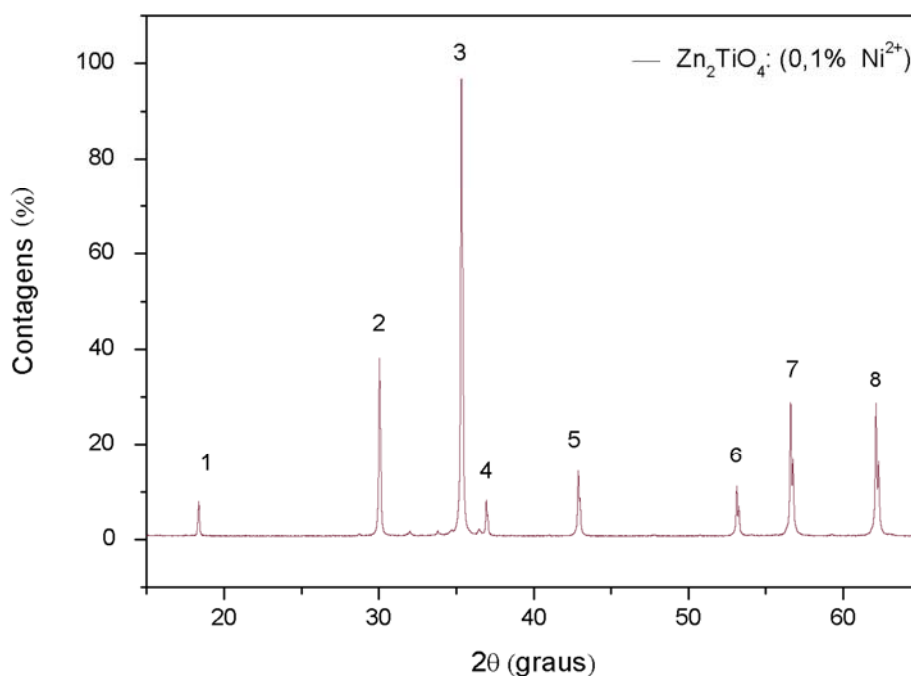
Fonte: O autor, 2020.

3.2 Difração de Raios X

A difração de Raios X foi realizada à temperatura ambiente utilizando um difratômetro de pó Bruker D2-PHASER (40kV, 40mA) com radiação Cu-K α_1 de comprimento de onda de 1,5406 Å. Os dados foram comparados com o ICSD (Inorganic Crystal Structure Database). Foram utilizados pós das pastilhas trituradas, nas concentrações 0,07%, 0,1%, 0,13%, 0,2% e 0,3% de Ni²⁺. A varredura foi realizada na geometria Bragg-Brentano no intervalo 10° ≤ 2θ ≤ 80°, com passo de 0,01° e tempo de análise de 0,5 s por passo.

Na Figura 11 temos o difratograma da amostra com dopagem a 0,1% de Ni²⁺ e em seguida, na Tabela 2 temos a comparação dos dados desta amostra com os dados encontrados na literatura para o Zn₂TiO₄. A comparação atesta que composto Zn₂TiO₄ foi formado.

Figura 11 – Formação do composto Zn₂TiO₄.



Fonte: O autor, 2020.

Tabela 2: Dados de DRX: posição 2θ , distâncias interatômicas $d(\text{Å})$, intensidade relativa $I\%$.

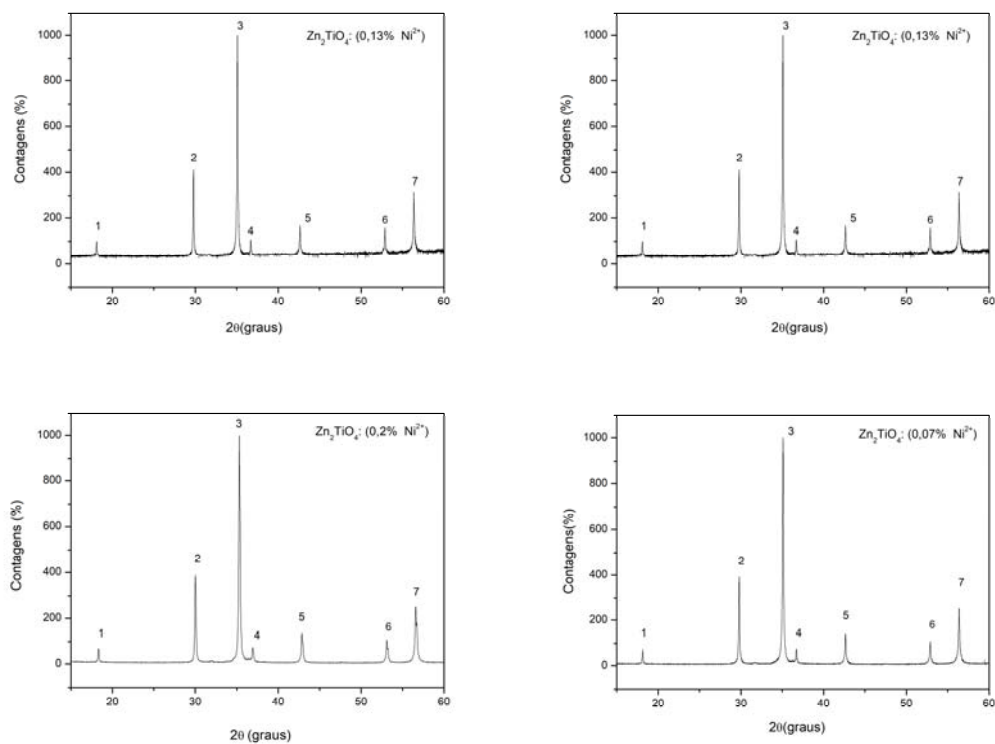
Pico	Resultados Experimentais 0,1% Ni ²⁺			ICSD 080851 PDF 860156		
	2θ	$d(\text{Å})$	$I\%$	2θ	$d(\text{Å})$	$I\%$
1	18,3599	4,8322	8,14	18,15	4,8848	4,51
2	30,0411	2,9746	39,59	29,84	2,9913	35,39
3	35,3386	2,5403	100	35,15	2,5510	100
4	37,0264	2,4279	5,22	36,77	2,4424	7,32
5	42,8921	2,1084	14,75	42,71	2,1152	14,09
6	53,1194	1,7241	11,46	52,98	1,7271	12,60
7	56,6120	1,6257	29,57	56,47	1,6283	30,13
8	62,1268	1,4940	29,56	62,00	1,4957	42,63

Fonte: O autor, 2020.

O raio iônico dos íons em coordenação octaédrica são: $r_{Ti^{4+}} = 0,61 \text{ Å}$, $r_{Zn^{2+}} = 0,74 \text{ Å}$ e $r_{Ni^{2+}} = 0,69 \text{ Å}$, enquanto em coordenação tetraédrica os raios iônicos são: $r_{Zn^{2+}} = 0,60 \text{ Å}$ e $r_{Ni^{2+}} = 0,55 \text{ Å}$ (60). Devido à mesma valência e raios iônicos próximos, espera-se que os íons Ni²⁺ ocupem sítios do Zn²⁺, octaédricos e/ou tetraédricos, na rede Zn₂TiO₄. No entanto, a cor verde da amostra Zn₂TiO₄:Ni²⁺ indica a ocupação de íons Ni²⁺ em sítios octaédricos (37,61).

As demais amostras apresentaram difratogramas semelhantes ao da amostra com dopagem em 0,1% de Ni²⁺. Na Figura 12 temos os difratogramas das amostras com dopagens a 0,07; 0,13; 0,20 e 0,30 % de Ni²⁺.

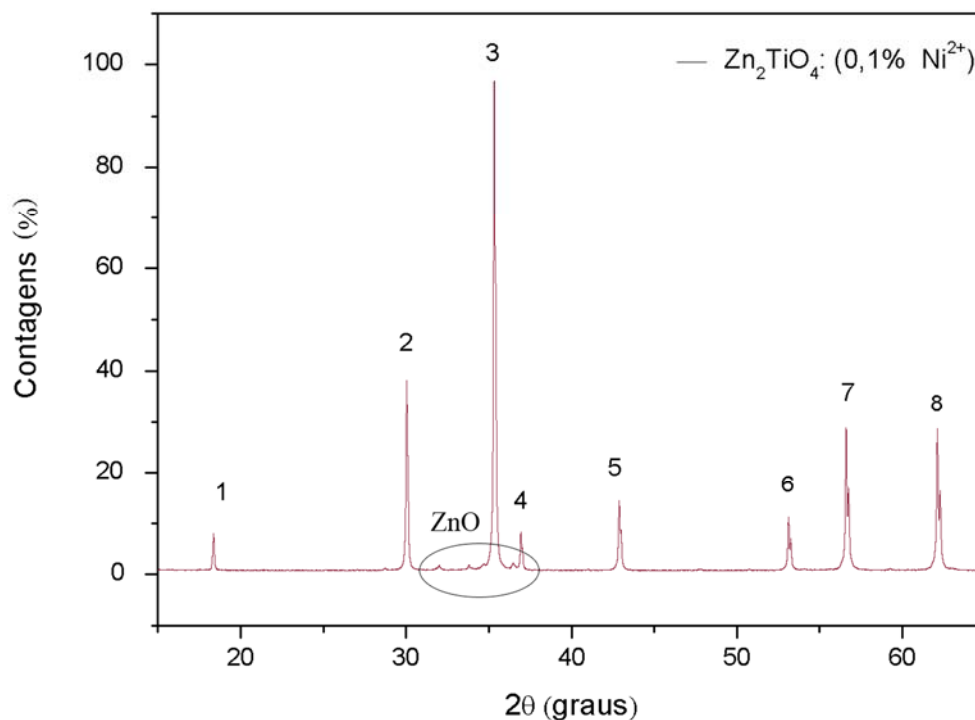
Figura 12 – Difratomogramas das amostras com dopagens a 0,07; 0,13; 0,20 e 0,30 % de Ni^{2+} .



Fonte: O autor, 2020.

Apesar da intensidade muito baixa, no destaque em círculo do difratograma da Figura 13 pode-se perceber alguns picos correspondentes ao composto ZnO , demonstrando a formação em baixa quantidade da fase ZnO , com concentração estimada em cerca de 1,6%.

Figura 13 – Formação do composto Zn_2TiO_4 .



Fonte: O autor, 2020.

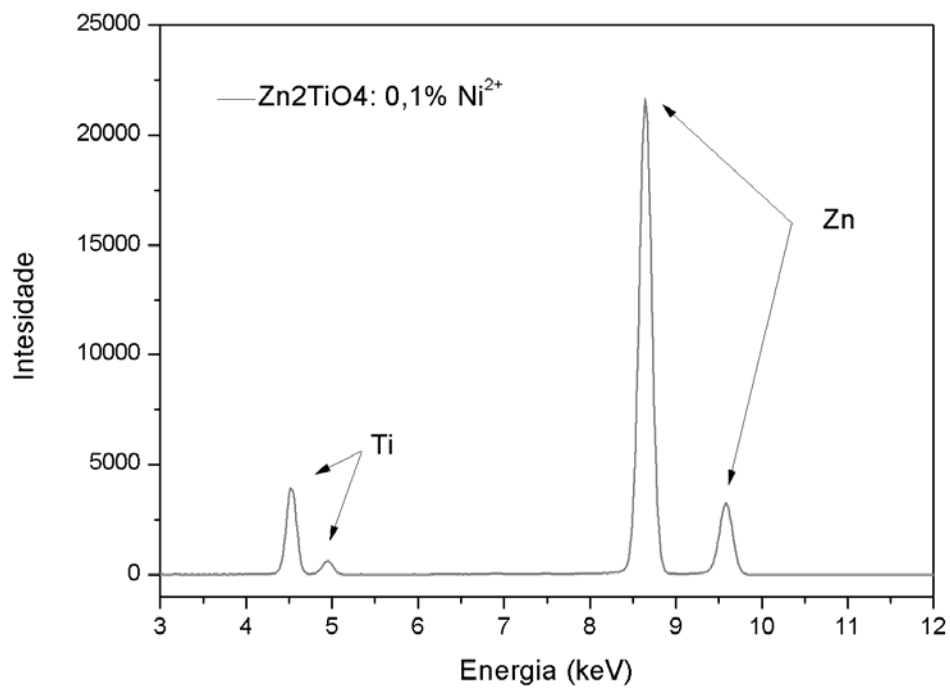
3.3 Fluorescência de Raios X

Tanto a difração como a fluorescência de Raios X foram feitas pelo Laboratório de Instrumentação Eletrônica e Técnicas Analíticas-LIETA, do IFADT/UERJ. As medidas de fluorescência de Raios X foram obtidas pelo Espectrômetro de Fluorescência de Raios X Artax 200 (tensão 30kV, corrente 400uA, tempo 300s e anodo de molibdênio). Foram utilizadas as pastilhas inteiras, nas concentrações 0,1%, 0,3% e 5% de Ni^{2+} . A espectroscopia de fluorescência de Raios X permite analisar a composição química das amostras para identificação de contaminação e determinação dos elementos.

A fluorescência de Raios X (XRF) à temperatura ambiente tanto para o Zn_2TiO_4 não dopado quanto para o $Zn_2TiO_4:Ni^{2+}$ dopado com 0,1% e 0,3% de Ni^{2+} apresentaram apenas picos relacionados aos átomos Zn e Ti, Figuras 14 e 15, demonstrando não haver contaminações nas amostras. A falta de sinal do Ni^{2+} pode ser explicada pelo baixo nível de dopagem nestas amostras. Já a amostra dopada com 5,0% de Ni^{2+} apresentou picos relacionados aos átomos

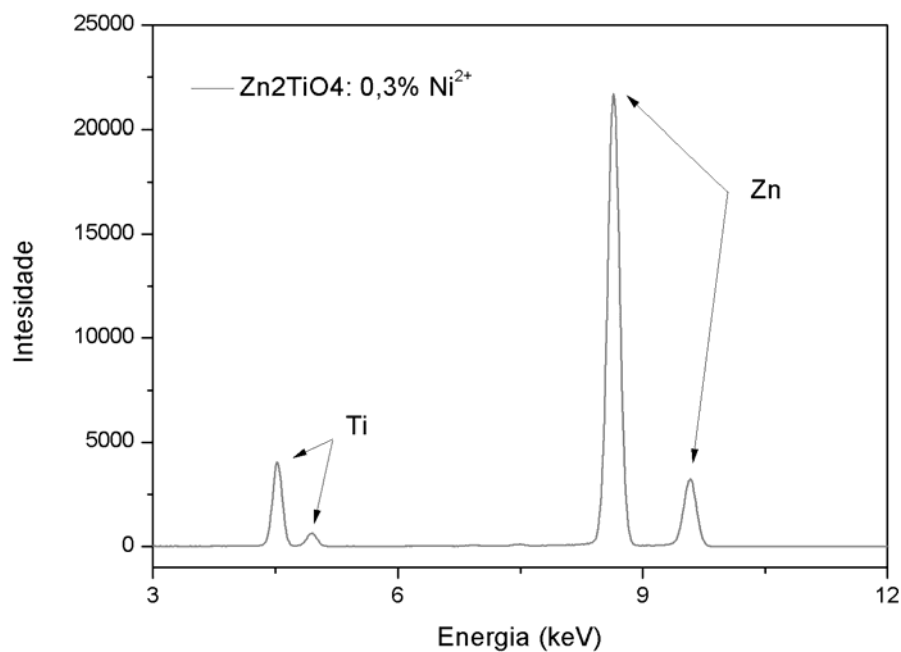
Zn, Ti e Ni, Figura 16. As medições foram realizadas em 3 regiões nas superfícies das amostras com resultados semelhantes, mostrando a homogeneidade das amostras.

Figura 14 – Fluorescência de Raios X da amostra com dopagem a 0,1% de Ni^{2+} .



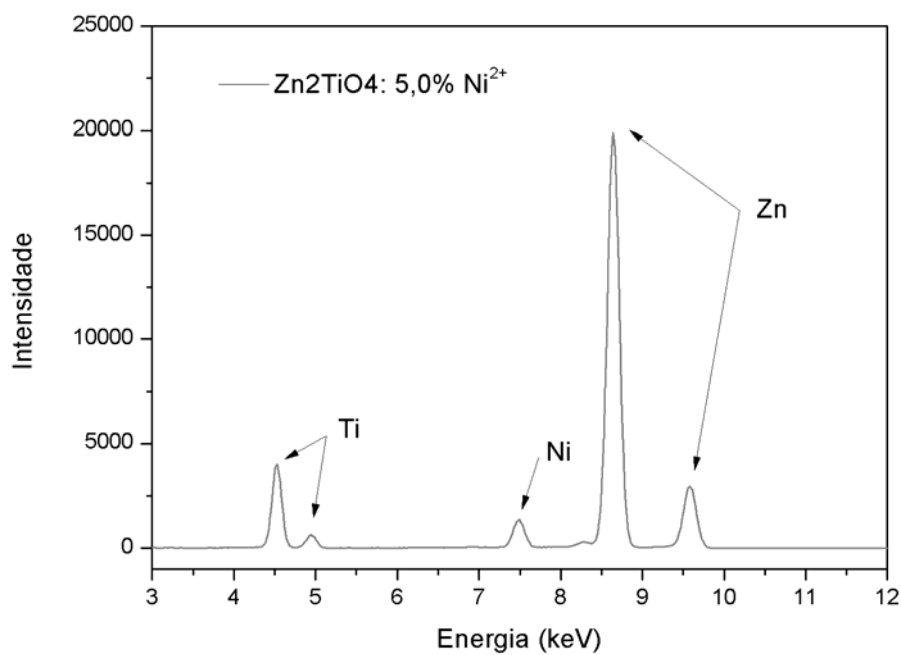
Fonte: O autor, 2020.

Figura 15 – Fluorescência de Raios X da amostra com dopagem a 0,3% de Ni^{2+} .



Fonte: O autor, 2020.

Figura 16 – Fluorescência de Raios X da amostra com dopagem a 5,0% de Ni^{2+} .



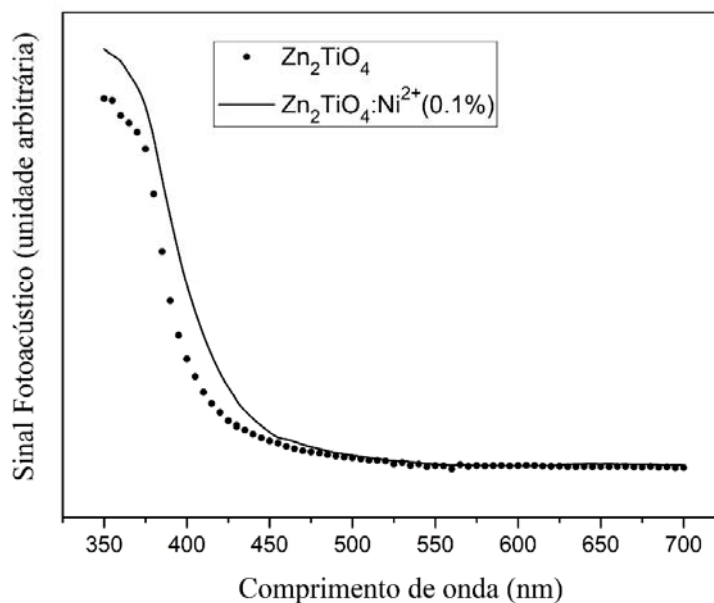
Fonte: O autor, 2020.

3.4 Fotoacústica

A espectroscopia fotoacústica foi realizada no Laboratório de Caracterização Óptica e Térmica, do Instituto Politécnico da UERJ. Os espectros fotoacústicos foram obtidos utilizando uma lâmpada de Xe do fabricante Newport de 300 W como fonte de radiação e um monocromador Oriel 77200 com uma resolução espectral de 10 nm para selecionar o comprimento de onda de excitação. Um *chopper* Oriel Modelo 75095 foi utilizado para modular a luz da lâmpada em 10 Hz. O sinal foi detectado com um microfone B&K modelo 4943 em uma célula fotoacústica caseira com uma janela de quartzo. A análise do sinal foi realizada com um amplificador-retificador *lock-in* Stanford Research Systems Modelo SR830. Todos os espectros foram corrigidos pela resposta do sistema de detecção, ou seja, os gráficos foram obtidos fazendo-se a normalização com relação ao carvão.

A Figura 17 mostra os espectros de absorção fotoacústica à temperatura ambiente da amostra não dopada (círculos pretos) e da amostra dopada com 0,1% de Ni²⁺ (linha sólida), a saber, ambas amostras higroscópicas. Os espectros possuem características muito semelhantes, exceto pela maior absorção de 380 nm a 450 nm observada na amostra dopada.

Figura 17 – Espectros fotoacústicos da amostra pura e da amostra com dopagem a 0,1% de Ni^{2+} .



Fonte: O autor, 2020.

O espectro fotoacústico mostra todos os centros absorvedores no material, portanto, a maior absorção de 380 nm a 450 nm no espectro da amostra dopada pode ser atribuída ao centro absorvedor Ni^{2+} . A ocupação dos íons de Ni^{2+} nos sítios octaédricos do Zn^{2+} é esperada devido à forte preferência dos íons Ni^{2+} por este tipo de sítio. Porém as transições de campo cristalino do Ni^{2+} (47,48,62) não foram observadas no espectro fotoacústico devido à forte sobreposição da absorção da rede hospedeira. Um espectro fotoacústico semelhante ao mostrado na Figura 17 foi observado para filmes finos de Zn_2TiO_4 obtidos pelo método sol-gel (63).

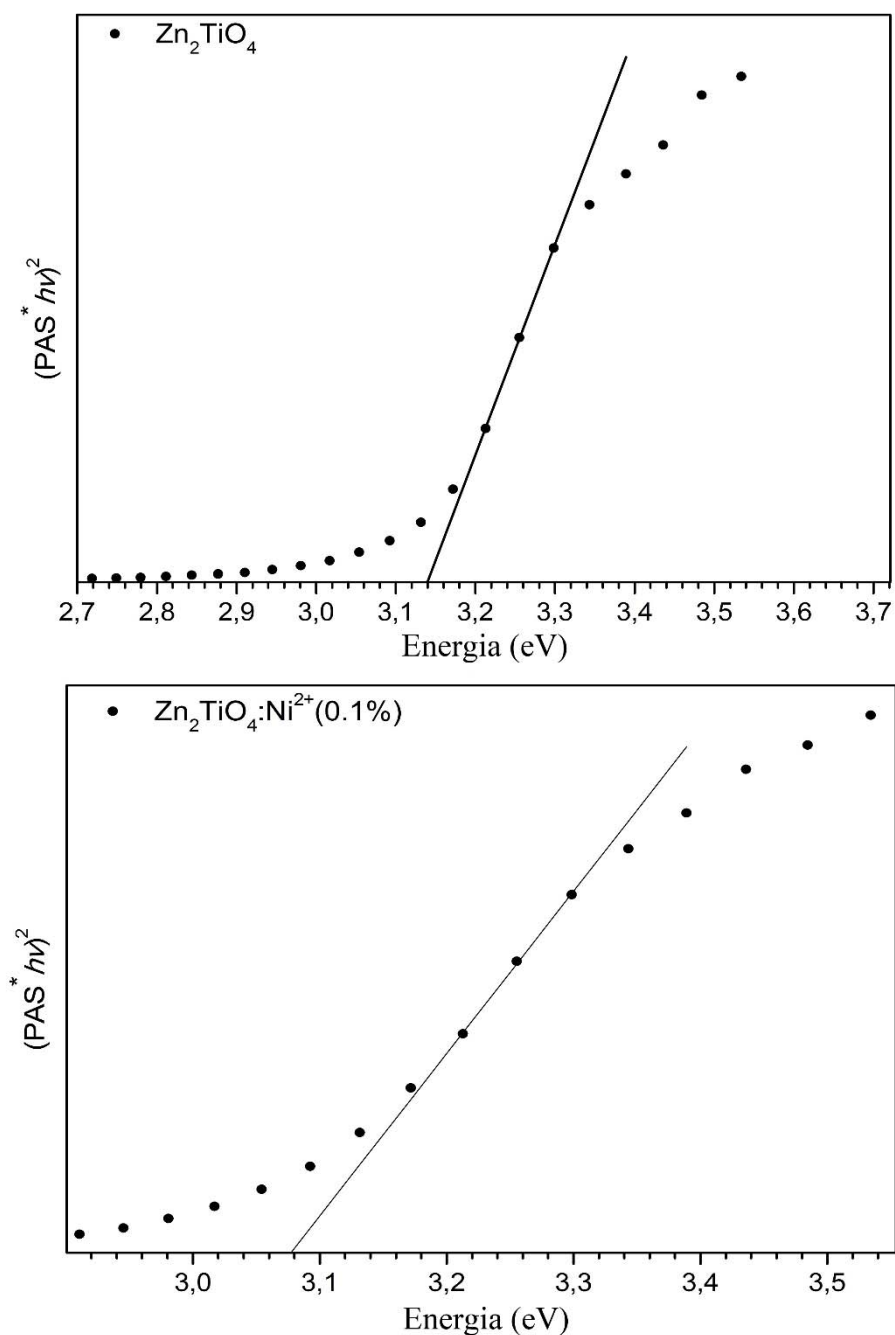
O caráter semiconductor das amostras foi identificado utilizando a técnica fotoacústica, através da determinação do gap de energia pelo método Tauc (64). O método foi originalmente desenvolvido para análises de materiais amorfos, entretanto recentemente foi verificada sua aplicabilidade a materiais semicondutores policristalinos (65). Nesse método, o gap de energia pode ser determinado a partir do ajuste dos dados dos espectros fotoacústicos pela equação:

$$(PAS \times hv)^n = \alpha(hv - E_G). \quad (9)$$

onde PAS é a intensidade do sinal fotoacústico normalizado, hv é energia do fóton absorvido, h é a constante de Planck, E_G é o gap óptico do material, α é uma constante de proporcionalidade e o expoente n caracteriza a transição da seguinte maneira: $n = 2$ (transições permitidas e diretas), $n = 1/2$ (transições permitidas e indiretas), $n = 2/3$ (transições proibidas e diretas) e $n = 1/3$ (transições proibidas e indiretas) (66).

A figura 18 mostra os gráficos de $(PAS \times hv)^n$ em função da energia do fóton absorvido, em unidades de eV, para as amostras pura e dopada (0,1%), no qual o melhor resultado obtido foi para o ajuste com $n = 2$.

Figura 18 – Produto da amplitude do sinal fotoacústico pela energia do fóton absorvido, elevado a n ($(PAS \times h\nu)^n$), em função da energia (eV).



Fonte: O autor, 2020.

Portanto, as amostras Zn_2TiO_4 e $Zn_2TiO_4:Ni^{2+}$ obtidas neste trabalho são semicondutores de transição permitida e direta. As energias de *bandgap* obtidas para Zn_2TiO_4 e $Zn_2TiO_4:Ni^{2+}$ (0,1%) foram 3,14 eV e 3,08 eV, respectivamente. A diminuição do gap de energia em amostras dopadas também foi observada para o $Zn_2TiO_4:Fe^{3+}$ (67).

Ocasionalmente, a inserção de um íon na forma de impureza em um semicondutor resulta na formação de energia inter-banda, entre a banda de valência e a de condução. Quando ocorre tal fenômeno, a dopagem reduz o gap de energia e as propriedades optoeletrônicas da amostra são aprimoradas, sendo assim, poderia haver uma melhoria na fotoluminescência com a dopagem (68).

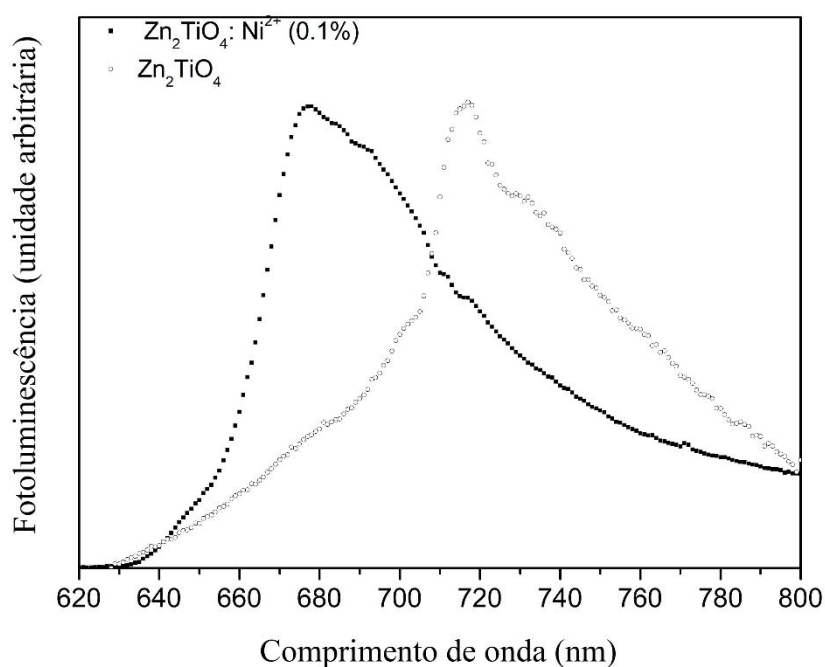
3.5 Fotoluminescência

As medidas de fotoluminescência foram realizadas no Laboratório de Luminescência do Instituto de Física da Universidade do Estado do Rio de Janeiro (UERJ), sala 3112/bloco F, no Pavilhão João Lyra Filho, Campus Maracanã.

As medidas de fotoluminescência e de excitação, resolvidas no tempo, foram realizadas com um espectrofluorímetro PTI Quanta Master 300-Plus equipado com uma lâmpada pulsada de xenônio de 75 W, com resolução espectral de 2 nm na região do visível. Para as medidas de fotoluminescência resolvidas na fase, foi utilizado o espectrômetro Acton AM 510 com resolução espectral de 1 nm. A fonte de excitação foi o laser Coherent Compass 215M de 532 nm, 50 mW, modulado pelo chopper Newport 75160 de velocidade variável. O sinal foi detectado pelo fotomultiplicador Newport Oriel 77348 e em seguida foi amplificado e analisado com o lock-in Princeton 5209. Foram utilizados filtros ópticos da Newport para o bloqueio da luz espalhada proveniente da excitação.

A seguir estão apresentados os experimentos de fotoluminescência realizados nas amostras Zn_2TiO_4 e do $\text{Zn}_2\text{TiO}_4:\text{Ni}^{2+}$. A Figura 19 contém os espectros de emissão em temperatura ambiente, resolvidas na fase, para a amostra de Zn_2TiO_4 não dopada (círculos abertos) e dopada $\text{Zn}_2\text{TiO}_4:\text{Ni}^{2+}$ (0,1% Ni^{2+}) (círculos completos). Os espectros foram obtidos utilizando o laser de comprimento de onda 532 nm modulado a 200 Hz como fonte de excitação. A frequência do *chopper* de 200 Hz é equivalente a uma janela temporal de 5 ms ligada e 5 ms desligada, iluminando as amostras. A fase do sinal foi ajustada no *lock-in* para obter o sinal máximo no intervalo de emissão observado.

Figura 19– Fotoluminescência (resolvida na fase) do Zn_2TiO_4 e $\text{Zn}_2\text{TiO}_4:\text{Ni}^{2+}$.



Fonte: O autor, 2020.

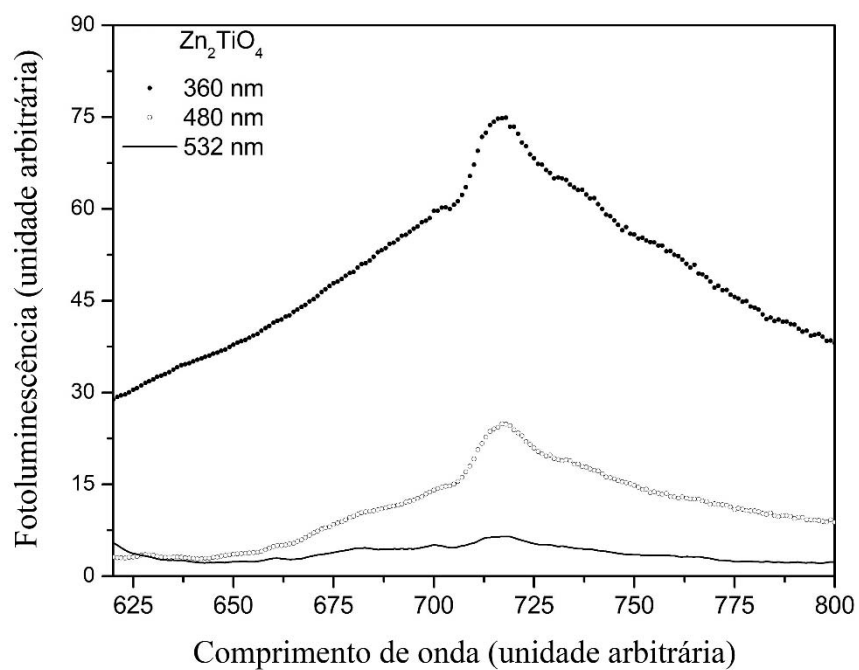
O espectro da amostra não dopada consiste em uma banda larga não homogênea que se estende desde 630 nm a 800 nm, com intensidade máxima em 718 nm e superposta por transições em 705 e 730 nm. O alargamento não homogêneo da banda de emissão pode ser explicado pelo grau de desordem da amostra. Na estrutura do tipo espinélio, a desordem ocorre quando a estrutura tem algum grau de inversão. Uma distorção local no octaedro formado por ZnO_6 resulta com mudanças na distância entre os íons Zn e O e nos ângulos entre os íons na ligação O—Zn—O (24).

O espectro da amostra dopada também consiste em uma banda larga não homogênea que se estende desde 640 nm a 800 nm, com intensidade máxima em 680 nm e transições mais fracas em 690 nm e 718 nm. Estas transições fracas também foram observadas na amostra não dopada, portanto, podem ser atribuídas a rede hospedeira Zn_2TiO_4 , enquanto o pico em 680 nm pode ser atribuído à emissão do Ni^{2+} . A banda se estende além do alcance de detecção do aparato experimental disponível.

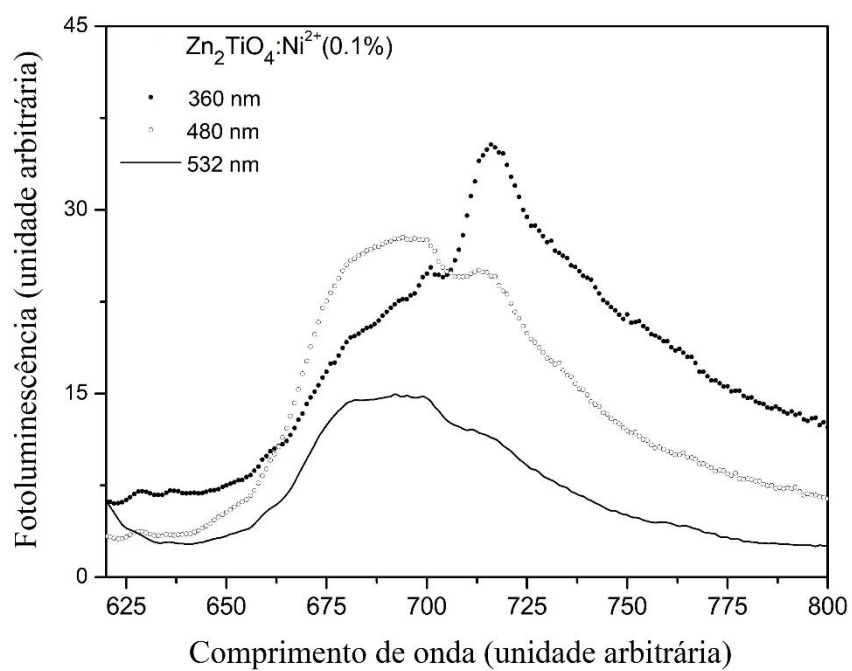
As valências mais comuns do íon níquel são 2+ e 3+. Os íons Ni³⁺ possuem configuração eletrônica 3d⁷ e suas emissões geralmente são atribuídas a bandas na região do infravermelho próximo. Por exemplo, o ZnO:Ni³⁺ apresenta uma banda com intensidade máxima em 1500 nm (69) e o ZnS:Ni³⁺ apresenta uma banda no infravermelho, de 1800 nm a 2200 nm (70), ambos muito distantes da emissão com baricentro a 680 nm, conforme observado na Figura 19. Por outro lado, as emissões do Ni²⁺ são frequentemente observadas na região vermelho-infravermelho, abaixo de 700 nm, portanto, nesse trabalho, a banda com o baricentro em 680 nm na região do infravermelho próximo foi atribuída à transição ${}^1T_2 ({}^1D) \rightarrow {}^3T_2 ({}^3F)$ dos íons de Ni²⁺ em sítios octaédricos (35,37,47,48,62). No diagrama de níveis de energia de Tanabe-Sugano (Figura 6) podemos notar que a diferença de energia entre os termos ${}^1T_2 ({}^1D)$ e ${}^3T_2 ({}^3F)$ correspondente à transição ${}^1T_2 ({}^1D) \rightarrow {}^3T_2 ({}^3F)$ é aproximadamente constante, independente de Dq, de B e de C. Transições adicionais do Ni²⁺, atribuídas às transições ${}^1T_2 ({}^1D) \rightarrow {}^3A_2 ({}^3F)$ e ${}^3T_2 ({}^3F) \rightarrow {}^3A_2 ({}^3F)$ do Ni²⁺ em sítios octaédricos, respectivamente não foram observadas provavelmente por estarem totalmente sobrepostas pela emissão da rede hospedeira, uma vez que foi observada uma ampla faixa de emissão do Zn₂TiO₄ de 450 nm a 800 nm na referência (27).

Como a concentração de ZnO é de cerca de 1,6%, muito mais alta que a do dopante Ni, a possibilidade de uma banda de emissão devida ao ZnO ou ZnO:Ni²⁺ foi considerada. No entanto a emissão de ZnO foi observada na região azul (71) e verde (72), enquanto as emissões de ZnO:Ni²⁺ também foram relatadas nas regiões espectrais do azul e verde (73). Portanto, fica evidente que as propriedades ópticas da amostra não devem ser atribuídas ao ZnO ou ZnO:Ni²⁺, pois a emissão observada ocorre na região espectral do vermelho.

As Figuras 20 e 21 mostram os espectros de emissão em temperatura ambiente resolvidos no tempo do (a) Zn₂TiO₄ e (b) Zn₂TiO₄:Ni²⁺ (0,1% Ni²⁺) utilizando uma lâmpada de xenônio pulsada com 360 nm, 480 nm e 532 nm como comprimentos de onda de excitação. A emissão resolvida no tempo foi obtida com varreduras a uma taxa de 200 Hz (janela temporal de 5 ms), com média de 600 pulsos por comprimento de onda e passo de 1 nm. Todas as medidas mostradas nas Figuras 20 e 21 foram realizadas sob as mesmas condições instrumentais.

Figura 20 – Fotoluminescência do Zn_2TiO_4 .

Fonte: O autor, 2020.

Figura 21 – Fotoluminescência do $\text{Zn}_2\text{TiO}_4:\text{Ni}^{2+}$.

Fonte: O autor, 2020.

A Figura 20 mostra os espectros mais significativos entre as medições realizadas numa série de comprimentos de onda de excitação, da amostra não dopada. O sinal de fotoluminescência mais intenso foi obtido com radiação de excitação em um comprimento de onda de 360 nm, onde a banda de emissão se estende notavelmente para além dos limites experimentais de medição. A excitação com comprimento de onda de 532 nm produz uma banda de emissão três vezes menos intensa que a excitação realizada com comprimento de onda de 360 nm. Esses espectros de fotoluminescência podem ser atribuídos a efeitos de recombinação eletrônica, com emissões provenientes de níveis de energia próximos do *gap*, oriundos de defeitos estruturais, e também de efeitos atômicos do tipo ordem-desordem (27).

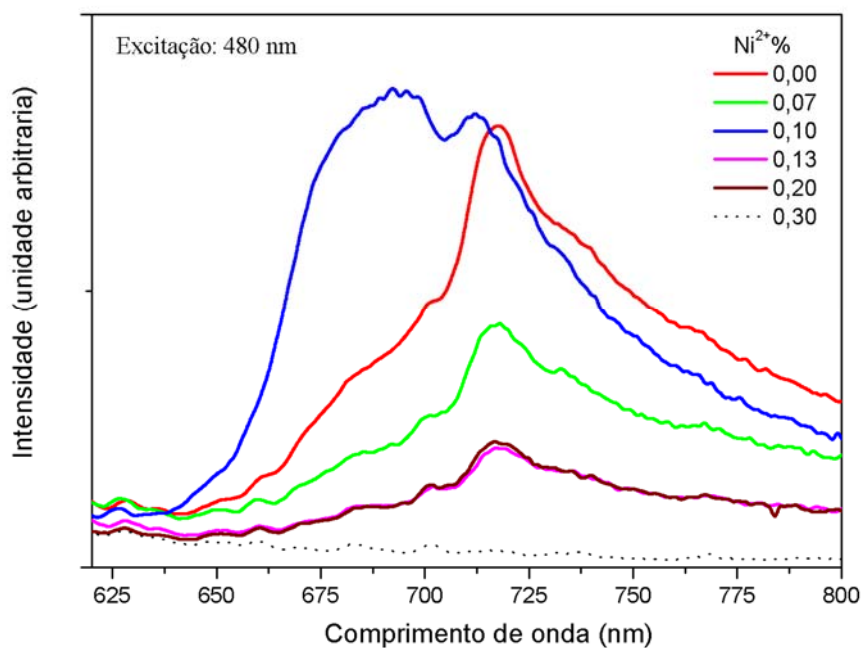
A Figura 21 apresenta a emissão da amostra de $\text{Zn}_2\text{TiO}_4:\text{Ni}^{2+}$ (0,1%) excitada com 360 nm, 480 nm e 532 nm. A intensidade da banda excitada com 360 nm diminui para aproximadamente meia-altura da banda similar da amostra não dopada exibida na Figura 16. Além disso, a banda de emissão é mais larga na amostra não dopada do que na dopada. Esse fato indica que alguma quantidade de energia absorvida pela rede Zn_2TiO_4 é transferida para os íons Ni^{2+} , diminuindo a intensidade da banda de emissão; e/ou que íons de Ni^{2+} absorvem com facilidade a luz de excitação e decaem para níveis de energia mais baixos, predominantemente, por transições não-radiativas, resultando na diminuição da intensidade de emissão. Ainda na Figura 21, pode ser vista uma banda em 680 nm, que se torna mais intensa para radiação de excitação com 480 nm. Essa excitação com comprimentos de onda de 480 nm favorece da mesma forma tanto as emissões em 680 nm quanto em 718 nm. Enquanto a radiação de excitação com comprimentos de onda de 360 nm favorece a emissão em 718 nm (da rede), a radiação de excitação com comprimentos de onda de 532 nm favorece a emissão em 680 nm (centros de Ni^{2+}).

Fazendo uma comparação entre as Figuras 20 e 21 pode-se notar que, na faixa entre 360nm e 532nm, o aumento do comprimento de onda da radiação de excitação resulta em diminuição da emissão em 718 nm (da rede) tanto na amostra não dopada quanto na amostra dopada. Por isso a emissão em 718 nm pode ser atribuída principalmente à rede hospedeira. Porém, nessa mesma faixa, o aumento do comprimento de onda da radiação de excitação não resulta

em diminuição da emissão em 680 nm na amostra dopada. Ou seja, enquanto na amostra não dopada o aumento do comprimento de onda da radiação de excitação resulta na diminuição da emissão em 680 nm, na mesma proporção da diminuição da emissão em 718 nm, na amostra dopada a diminuição da emissão em 680 nm não ocorre na mesma proporção da diminuição da emissão em 718 nm, pelo contrário, o aumento do comprimento de onda da radiação de excitação de 360nm para 480nm resulta em aumento da emissão em 680 nm na amostra dopada. Assim, na faixa entre 360nm e 532nm, o aumento do comprimento de onda da radiação de excitação favorece a diminuição da emissão de outros componentes da rede, mas não a do níquel, levando ao alargamento da banda de emissão. Portanto a banda na região de maior energia pode ser atribuída à impureza Ni^{2+} .

A fim de observar uma relação entre intensidade da emissão e do nível de dopagem da amostra, as medidas de fotoluminescência à temperatura ambiente foram realizadas em amostras dopadas com as seguintes concentrações de Ni^{2+} : 0,07, 0,10, 0,13, 0,20 e 0,30% (Figura 22).

Figura 22 – Intensidade da emissão fotoluminescente em função da dopagem da amostra.



Nos parágrafos seguintes discutiremos a relação entre intensidade de emissão fotoluminescente e nível de dopagem de Ni^{2+} (Figura 22). Utilizando radiação de excitação de 480 nm, pois como vimos, esse comprimento de onda favorece igualmente ambas as bandas, a de 680 nm (Ni^{2+}) e a de 718 nm (rede).

A emissão da amostra dopada com 0,07% de Ni^{2+} é menor do que a emissão da amostra não dopada, ao longo de toda a banda, incluindo as emissões em 680 nm (Ni^{2+}) e 718 nm (rede). Este fato indica que as transições radiativas do íon Ni^{2+} se encontram fracas na dopagem com 0,07% de Ni^{2+} e indica a presença de processos de transferência de energia entre rede hospedeira e íons Ni^{2+} . Nesses processos, uma quantidade de energia absorvida pelo Zn_2TiO_4 seria transferida da rede hospedeira para o Ni^{2+} , com o decaimento dos íons Ni^{2+} ocorrendo por transições predominantemente não radiativas, levando a uma diminuição da intensidade da banda de emissão. Por outro lado, com 0,07% de Ni^{2+} , não é esperado que a radiação emitida por um íon Ni^{2+} seja absorvida pelos íons de Ni^{2+} da vizinhança, devido ao baixo nível de dopagem, e também devido à fraca absorção na região espectral acima de 500 nm, como pode ser visto nos espectros fotoacústicos (Figura 17).

O valor ótimo de concentração de Ni^{2+} para a fotoluminescência, dentre as amostras investigadas, foi o de 0,1%, indicando que nessa amostra os processos de relaxamento radiativo de Ni^{2+} se tornam competitivos. O que, por sua vez, indica que nesse nível de dopagem a ocorrência de transferência de energia Ni^{2+} - Ni^{2+} continua descartável.

Já para concentrações superiores a 0,1% de Ni^{2+} , a intensidade de toda a banda volta a diminuir. Indicando, outra vez, a existência de processos de transferência de energia entre rede hospedeira e íons Ni^{2+} . Além do mais, nessas concentrações a banda em 680 nm (Ni^{2+}) diminui rapidamente quando comparada à banda em 718 nm (rede hospedeira).

Processos de transferência de energia podem ocorrer, por exemplo, numa situação em que íons de Ni^{2+} se comportariam como centros absorvedores para a radiação emitida pela rede hospedeira Zn_2TiO_4 . Essa hipótese não pode ser verificada com os espectros de absorção obtidos com a fotoacústica (Figura 17) pois eles revelam fraca absorção na região espectral acima de 500 nm, e além

disso, o baricentro da banda de emissão atribuída à rede hospedeira (718 nm) se encontra fora dos limites experimentais do equipamento.

O nível de dopagem de 0,30% de Ni²⁺ pode ser considerado a concentração de extinção (*quenching*) da luminescência do Zn₂TiO₄:Ni²⁺ entre os níveis de dopagem investigados neste trabalho, e por este motivo não apresentamos o espectro de fotoluminescência da amostra dopada com 5% de Ni²⁺.

Na investigação de um material luminescente, uma característica importante é a eficiência quântica da emissão. A eficiência quântica (φ) da fotoluminescência é definida na equação (74):

$$\varphi = \frac{n_r}{n_{abs}} \quad (10)$$

onde n_r e n_{abs} são o número de fótons emitidos e absorvidos, respectivamente. A eficiência quântica do Zn₂TiO₄: Ni²⁺ (0,1%) (amostra dopada com maior intensidade de emissão) pode ser estimada considerando a intensidade da luminescência a 680 nm na Figura 21 e a intensidade da luz incidente (radiação de excitação) que atinge a superfície da amostra como radiação absorvida. A eficiência quântica de emissão excitada com 480 nm foi $\varphi = 0,6$, enquanto para a emissão excitada com comprimento de onda de 532 nm, o valor foi $\varphi = 0,3$.

Materiais nos quais as transições ocorrem entre níveis de energia de diferente multiplicidade de spin (transições proibidas por spin) em geral têm eficiência quântica menor do que os materiais cujas transições estão entre níveis de energia com a mesma multiplicidade de spin (permitidas por spin) (27). Além disso, sabe-se que a baixa eficiência quântica indica forte *quenching* da luminescência, devido a processos de decaimento não-radiativo (75). No entanto, algumas transições proibidas por spin podem ter alta eficiência quântica se processos não-radiativos ou a interação entre o íon dopante e a rede hospedeira não são significativos (68).

A diferença entre a eficiência quântica das emissões obtidas com os comprimentos de onda de excitação de 480 nm e de 532 nm pode ser justificada da seguinte maneira. O comprimento de onda de 480 nm excita os íons Ni²⁺ e a

rede hospedeira da mesma forma, mas o comprimento de onda de 532 nm excita preferencialmente os íons Ni^{2+} . Como a transição do Ni^{2+} ($^1\text{T}_2$ (^1D) \rightarrow $^3\text{T}_2$ (^3F)) é uma transição proibida por spin espera-se uma menor eficiência quântica nesta emissão. Além disso, a análise dos espectros de emissão indica a possibilidade de processos de transferência de energia entre o Ni^{2+} e a rede Zn_2TiO_4 , esse fato leva a perdas por transferência de energia, não-radiativa, entre os íons Ni^{2+} e a rede hospedeira. Portanto, com um comprimento de onda que excita preferencialmente íons Ni^{2+} em vez da rede Zn_2TiO_4 realmente espera-se uma menor eficiência quântica.

Os valores para eficiência quântica do $\text{Zn}_2\text{TiO}_4:\text{Dy}^{3+}$ e do $\text{Zn}_2\text{TiO}_4:\text{Cr}^{3+}$ são iguais a $\varphi = 0,58$ (61) e $0,53$ (27), respectivamente. Esses valores estão próximos do valor de $\text{Zn}_2\text{TiO}_4:\text{Ni}^{2+}$ (0,6). Esses valores parecem indicar que a eficiência quântica das emissões se deve principalmente aos processos radiativos da rede hospedeira Zn_2TiO_4 .

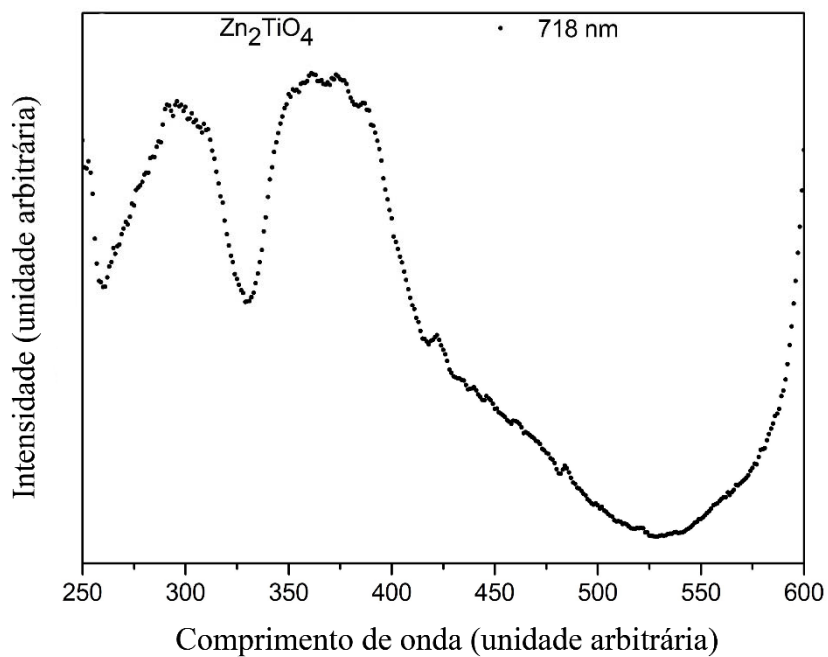
Comparando a eficiência quântica de $\text{Zn}_2\text{TiO}_4:\text{Ni}^{2+}$ (0,1% Ni^{2+}) com a de amostras semelhantes, e pela banda de emissão ampla e intensa, essa amostra pode ser considerada um candidato em potencial como meio ativo de radiação sintonizável à temperatura ambiente.

3.6 Excitação

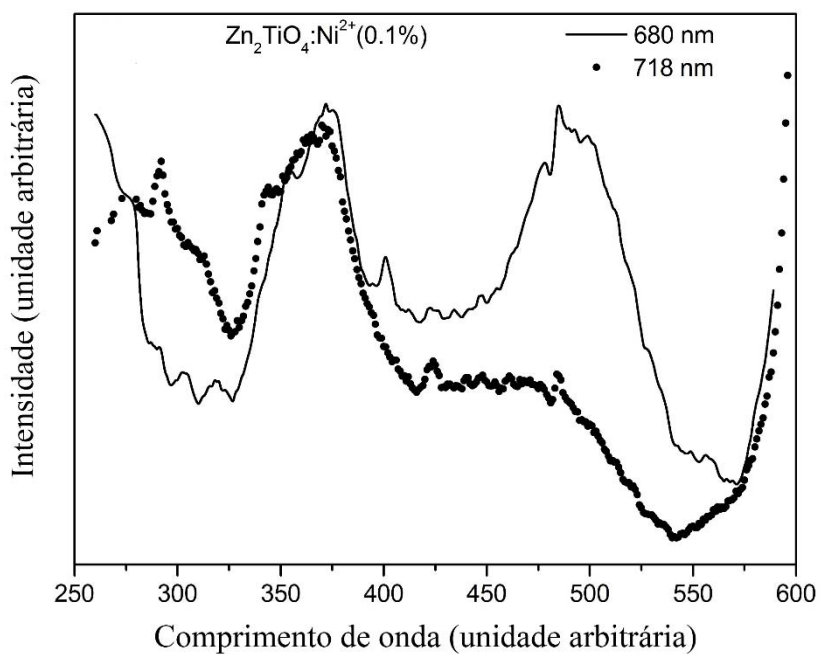
As Figuras 20-21 mostram que a fotoluminescência do $\text{Zn}_2\text{TiO}_4:\text{Ni}^{2+}$ é uma sobreposição das emissões da rede Zn_2TiO_4 e a emissão foi atribuída à transição proibida por spin $^1\text{T}_2$ (^1D) \rightarrow $^3\text{T}_2$ (^3F) de íons de Ni^{2+} em sítios octaédricos (37,47,48,72). As Figuras 19 e 20 mostram os dados de excitação da fotoluminescência para a amostra não dopada e dopada, respectivamente. Os espectros foram obtidos com uma lâmpada de Xe de 75 W pulsada a 200 Hz (janela de tempo de 5 ms), tempo de integração do sinal de 1 ms, média de 600 pulsos por comprimento de onda e passo de varredura de 1 nm. As medidas de excitação foram realizadas com menor resolução devido à baixa eficiência quântica da excitação em relação à eficiência quântica da emissão. Naturalmente, por se tratar de uma transição entre estados de diferentes multiplicidades, a emissão do Ni^{2+} é de baixa intensidade.

Na Figura 23, a excitação foi monitorada em 718 nm. A banda de absorção em torno de 400 nm, do Zn_2TiO_4 , é uma banda de transferência de carga atribuída a transição de um elétron entre orbitais 2p do O^{2-} e orbitais vazios 4s do Zn^{2+} (67). A segunda excitação, banda a 290 nm, foi atribuída à interação entre os elétrons da banda de condução e da banda de valência, processos de transferência de carga entre orbitais 4d do Ti^{4+} e 2p do O^{2-} (76, 77). O espectro de excitação da amostra dopada (Figura 24) monitorado a 718 nm (círculos pretos) mostra características semelhantes à amostra não dopada monitorada no mesmo comprimento de onda, exceto por uma estrutura na região dos comprimentos de onda de 450 nm a 550 nm. Já quando a emissão foi monitorada a 680 nm, o espectro de excitação mostrou uma banda adicional e intensa de 450 nm a 550 nm, com intensidade máxima em 480 nm. Essa banda foi atribuída à transição proibida por spin ${}^3\text{A}_2 ({}^3\text{F}) \rightarrow {}^1\text{T}_2 ({}^1\text{D})$ do íon Ni^{2+} em sítio octaédrico (37).

Figura 23 – Espectro de excitação da luminescência da amostra pura.



Fonte: O autor, 2020.

Figura 24 – Espectro de excitação da luminescência da amostra com dopagem de 0,1% Ni^{2+} .

Fonte: O autor, 2020.

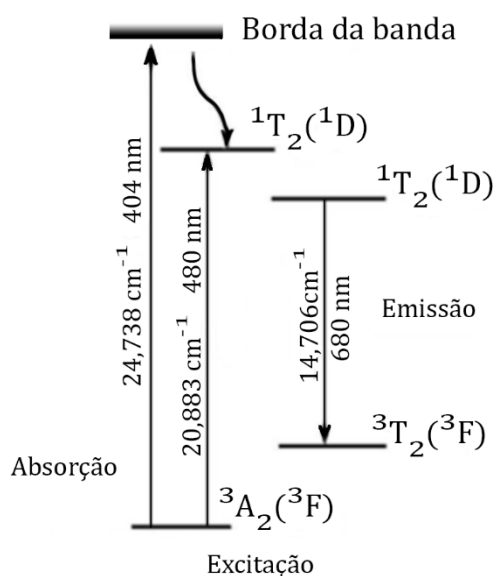
Apesar das diferentes configurações eletrônicas do Ni^{2+} e do Ni^{3+} (d^8 e d^7 , respectivamente), ambos podem apresentar uma sobreposição de bandas atribuídas as coordenações: Ni^{3+} octaédrica, Ni^{3+} tetraédrica e Ni^{2+} octaédrica (47,48,62) na região espectral de 400 nm a 500 nm.

Porém, com base na forma e na energia da banda de emissão ${}^1\text{T}_2$ (${}^1\text{D}$) \rightarrow ${}^3\text{T}_2$ (${}^3\text{F}$) observada, a banda de excitação a 480 nm foi atribuída à transição ${}^3\text{A}_2$ (${}^3\text{F}$) \rightarrow ${}^1\text{T}_2$ (${}^1\text{D}$) dos íons Ni^{2+} em sítios octaédricos. Esta é mais uma evidência de que os íons de Ni^{2+} se encontram localizados em sítios de simetria octaédrica.

Devido à baixa intensidade da fotoluminescência das amostras com outras concentrações de Ni^{2+} , os espectros de excitação não foram obtidos satisfatoriamente e por isso não foram incluídos neste trabalho.

O diagrama de níveis de energia das transições do $\text{Zn}_2\text{TiO}_4: \text{Ni}^{2+}$ (0,1%) é mostrado na Figura 25. A energia de 24.738 cm^{-1} (404 nm) corresponde à borda da banda de absorção (espectros fotoacústicos, Figura 14, (3,08 eV). A energia de 20.883 cm^{-1} (480 nm) corresponde à energia de excitação (espectro de excitação na Figura 20). Finalmente, a energia de 14.706 cm^{-1} (680 nm) corresponde à emissão no vermelho.

Figura 25 – Diagrama de níveis de energia das transições do $\text{Zn}_2\text{TiO}_4: \text{Ni}^{2+}$ (0,1%).



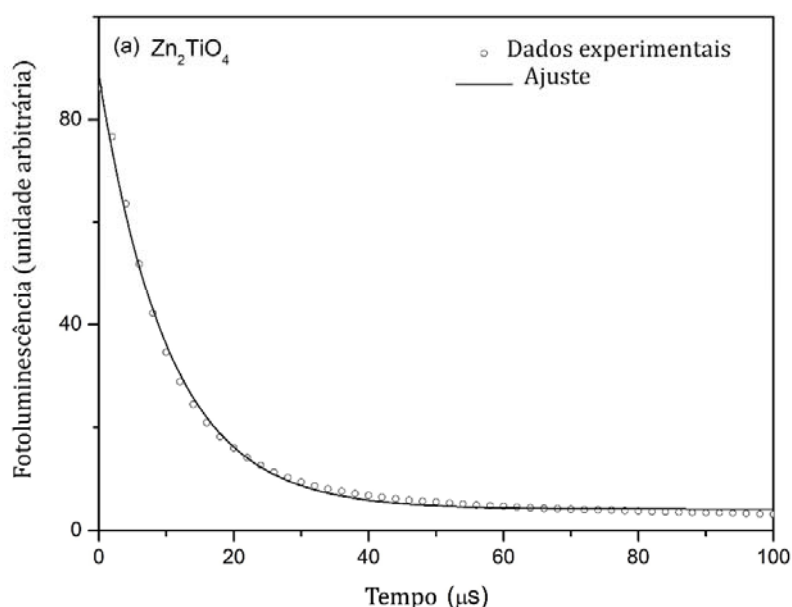
Fonte: O autor, 2020.

3.7 Tempo de decaimento da fotoluminescência

A comparação dos espectros, de fotoluminescência e de excitação, das amostras não dopadas e dopadas nos leva à conclusão de que, nas amostras dopadas, as energias envolvidas devem ser atribuídas a dois diferentes processos: transições da rede hospedeira Zn_2TiO_4 e transições d-d dos íons Ni^{2+} . A atribuição da emissão via dois processos de relaxamento diferentes pode ser confirmada através de medições de decaimento da fotoluminescência, pois diferentes processos de relaxamento possuem tempos de decaimento característicos.

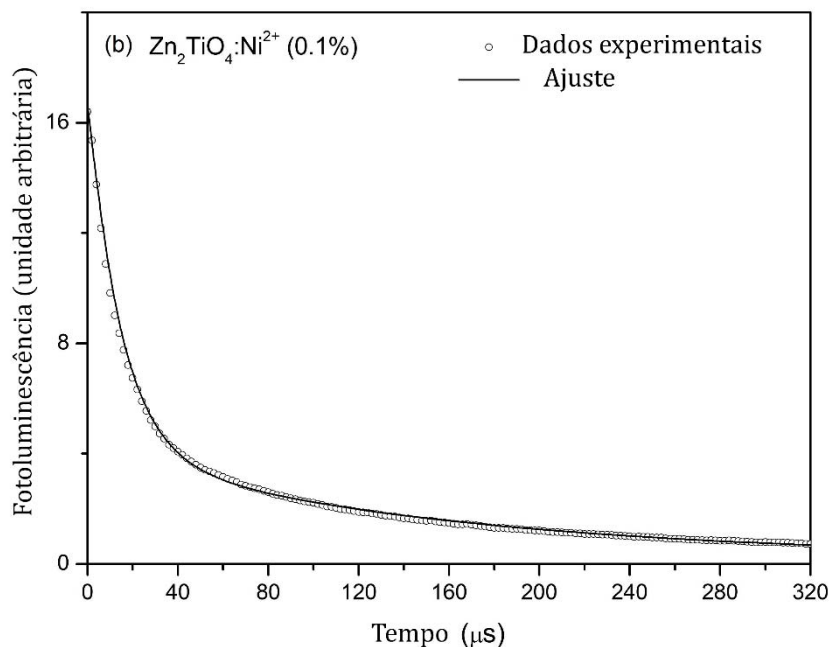
Os resultados dos experimentos de medida de tempo de decaimento são mostrados na Figura 26, onde podemos ver a dependência temporal da intensidade da fotoluminescência em temperatura ambiente para o comprimento de onda de 718 nm, excitado com 360 nm do (a) Zn_2TiO_4 e do (b) $\text{Zn}_2\text{TiO}_4:\text{Ni}^{2+}$ (0,1%).

Figura 26 (a) – Medidas de tempo de decaimento da fotoluminescência (Zn_2TiO_4).



Fonte: O autor, 2020.

Figura 26 (b) – Medidas de tempo de decaimento da fotoluminescência ($\text{Zn}_2\text{TiO}_4:\text{Ni}^{2+}$ (0,1%).



Fonte: O autor, 2020.

O decaimento da intensidade da fotoluminescência da amostra não dopada, Figura 26 (a), foi ajustado por uma função exponencial simples, enquanto o decaimento da amostra dopada, Figura 26 (b), foi ajustado por uma função bi-exponencial descrita pela equação:

$$I(t) = A_1 e^{\frac{-t}{\tau_1}} + A_2 e^{\frac{-t}{\tau_2}} \quad (11)$$

Os comprimentos de onda de excitação e de emissão foram escolhidos com o intuito de determinar como a inserção de Ni^{2+} altera o tempo de decaimento da rede hospedeira.

O decaimento bi-exponencial mostra que a amostra dopada possui dois processos de decaimento (78). É importante notar que os tempos de decaimento τ_1 e τ_2 são, ambos, funções do acoplamento de centros emissores assim como funções do número de fótons emitidos em cada processo de decaimento,

definidos pelos pesos A_1 e A_2 . A média do tempo de decaimento de uma função bi-exponencial pode ser obtida da equação 12 (79).

$$\langle \tau \rangle = \frac{A_1 \tau_1^2 + A_2 \tau_2^2}{A_1 \tau_1 + A_2 \tau_2} \quad (12)$$

Os parâmetros A_1 e A_2 e os tempos de decaimento τ_1 , τ_2 e $\langle \tau \rangle$, estão listados na Tabela 3.

Tabela 3: Parâmetros ajustados e valores de tempo de decaimento para Zn_2TiO_4 e $\text{Zn}_2\text{TiO}_4:\text{Ni}^{2+}$ (0.1%).

	A_1	τ_1 (μs)	A_2	τ_2 (μs)	$\langle \tau \rangle$ (μs)
Zn_2TiO_4	84,53	10,26	-	-	10,26
$\text{Zn}_2\text{TiO}_4:\text{Ni}^{2+}$ (0.1%)	3,91	147,65	12,47	14,31	116,15

Fonte: O autor, 2020.

O tempo de decaimento da emissão do Zn_2TiO_4 não dopado é de cerca de $10\mu\text{s}$. Este curto tempo de decaimento é devido à influência da recombinação elétron-buraco no processo de decaimento.

Já o decaimento da amostra dopada, $\text{Zn}_2\text{TiO}_4:\text{Ni}^{2+}$ é um decaimento bi-exponencial, no qual o tempo de decaimento mais curto τ_2 pode ser atribuído principalmente ao relaxamento da banda de condução para a banda de valência do Zn_2TiO_4 porque seu valor está bem próximo do tempo de decaimento obtido para a amostra não dopada. Por outro lado, o tempo de decaimento mais longo τ_1 pode ser atribuído principalmente às transições proibidas por spin d-d, entre níveis de energia do Ni^{2+} em sítios octaédricos (37,47,48,62). Portanto, os tempos de decaimento τ_1 e τ_2 são ambos função do acoplamento entre a rede Zn_2TiO_4 e emissões do Ni^{2+} . O tempo de vida médio $\langle \tau \rangle$ da amostra dopada é próxima ao componente de tempo de decaimento mais longo porque existe uma

diferença grande entre os dois componentes do tempo de decaimento. Portanto o tempo de decaimento da emissão mais intensa (a 718 nm) de ambas as amostras, dopadas e não dopadas, está de acordo com a afirmação de que a banda de emissão da amostra dopada, possui uma sobreposição de transições do Zn_2TiO_4 com transições d-d dos íons Ni^{2+} em sítios octaédricos.

CONCLUSÕES

Foram produzidas amostras cerâmicas do composto titanato de zinco, na fórmula estrutural $\text{Zn}(\text{ZnTi})\text{O}_4$, pertencente ao Grupo Espacial Fd-3m e ao grupo mineral Espinélio Invertido. As amostras preparadas continham: 0,00; 0,07; 0,10; 0,13; 0,20; 0,30 e 5,00 % de Ni^{2+} ($\text{Zn}_2\text{TiO}_4:\text{Ni}^{2+}$). Os reagentes utilizados foram os óxidos ultrapuros: ZnO (Carlo Erba), TiO_2 (B. Herzog) e $\text{Ni}(\text{OH})_2$ (Sigma Aldrich). A amostra não dopada apresentou ligeira cor amarela enquanto as amostras dopadas com Ni^{2+} apresentaram coloração verde. A fluorescência de Raios X (XRF) realizada à temperatura ambiente demonstrou não haver contaminações nas amostras. Enquanto a difração de Raios X realizada também à temperatura ambiente atestou a formação do composto Zn_2TiO_4 com a presença de uma pequena concentração de ZnO estimada em 1,6%.

As propriedades óticas e os níveis de energia dos compostos Zn_2TiO_4 não dopado e dopado com Ni^{2+} foram investigados com as técnicas de Fotoacústica e Fotoluminescência. A amostra dopada apresenta uma ampla faixa de emissão de 600 nm a 800 nm e a intensidade de emissão a 800 nm indica que essa banda se estende a comprimentos de onda mais altos. A banda de emissão é uma sobreposição entre as transições da rede hospedeira e as transições d-d do Ni^{2+} em sítios octaédricos. Devido à forte sobreposição, as duas contribuições diferentes não foram totalmente separadas por excitação ou por seleção de sinal de fase. A intensidade de fotoluminescência do Zn_2TiO_4 não dopado é maior do que a do $\text{Zn}_2\text{TiO}_4:\text{Ni}^{2+}$ com nível de dopagem de Ni^{2+} a 0,1%. Portanto, os níveis excitados de Ni^{2+} são provavelmente parcialmente preenchidos por elétrons da banda de condução Zn_2TiO_4 , que decaem para níveis excitados dos íons Ni^{2+} . A intensidade da fotoluminescência decresce com a dopagem de Ni^{2+} e o *quenching* (extinção) por concentração é alcançado mesmo em baixo nível de dopagem (0,3 % Ni^{2+}). A diminuição da intensidade de emissão quando o Ni^{2+} é inserido no Zn_2TiO_4 mostra que, nesse caso, a diminuição do gap não contribui para a eficiência da emissão. Por outro lado, os resultados indicam que na faixa entre 360nm e 532nm, o aumento do comprimento de onda da radiação de excitação favorece a diminuição da emissão de outros componentes da rede, mas não a do Ni^{2+} , levando ao alargamento da banda de emissão.

Os resultados permitem concluir que, apesar de processos não-radiativos concorrentes, a largura e a razoável intensidade da banda de fotoluminescência indicam que o $\text{Zn}_2\text{TiO}_4:\text{Ni}^{2+}$ é um composto promissor como meio ativo para emissão de radiação sintonizável na temperatura ambiente. Neste sentido o presente trabalho sugere a continuidade dos estudos das propriedades optoeletrônicas e de semicondutor deste composto, com inclusão de novas técnicas experimentais.

REFERÊNCIAS

- 1 WIEDEMANN, E. Über fluorescenz und phosphorescenz. *Ann.der Physik*, [s. l.], v. 34, p. 446-463, 1888.
- 2 XU, J; TANABE, S. Persistent luminescence instead of phosphorescence: history, mechanism, and perspective. *Journal of Luminescence*, [s. l.], v. 205, p. 581-620, Jan. 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2018.09.047> .
- 3 YEN, W. M.; SHIONOYA, S.; YAMAMOTO, H. *Phosphor handbook*. 2. ed. Boca Raton: CRC Press, 2007.
- 4 YEN, W. M.; WEBER, M. J. *Inorganic phosphors: compositions, preparation and optical properties*. Boca Raton: CRC Press, 2004.
- 5 HARVEY, E. N. *A history of luminescence from the Earliest Times until 1900*. Philadelphia: American Philosophical Society, 1957.
- 6 HÖLSÄ, J. Persistent luminescence beats the afterglow: 400 years of persistent luminescence. *Electrochemical Society Interface*, [s. l.], v. 4, p. 42-45, 2009.
- 7 LASTUSAARI, M.; LAAMANEN, T.; MALKAMÄKI, M.; ESKOLA, K.; KOTLOV, A.; CARLSON, S.; WELTER, E.; BRITO, H.; BETTINELLI, M.; JUNGNER, H.; HÖLSÄ, J. The Bologna stone: history's first persistent luminescent material. *European Journal of Mineralogy*, [s. l.], v. 24, n. 5, p. 885–890, 2012.
- 8 HOOGENSTRAATEN, W.; KLASSENS, H. A. Some properties of zinc sulfide activated with copper and cobalto. *Journal of Electrochemical Society*, [s. l.], v. 100, n. 8, p. 366-375, 1953.
- 9 SMET, P. F.; MOREELS, I.; HENS, Z.; POELMAN, D. Luminescence in sulfides: a rich history and a bright future. *Materials*, [s. l.], v. 3, n.4, p. 2834-2883, 2010.
- 10 LI, J.; PAN, Y.; ZENG, Y. *et al.* The history, development, and future prospects for laser ceramics: a review. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, [s. l.], v. 39, p. 44–52, Jul. 2013.
- 11 BOULON, G. Fifty years of advances in solid-state laser materials. *Optical Materials*, [s. l.], v. 34, p. 499–512, 2012.
- 12 KÜCK, S. Laser-related spectroscopy of ion-doped crystals for tunable solid-state lasers. *Applied Physics B*, [s. l.], v. 72, p. 515–562, 2001.
- 13 FELDMANN, C.; JÜSTEL, T.; RONDA, C. R. *et al.* Inorganic luminescent materials: 100 years of research and application. *Advanced Functional Materials*, [s. l.], v. 13, n. 7 p. 511-516, 2003.

- 14 YUKIHARA, E. G.; GASPARIAN, P. B. R.; SAWAKUCHI, G. O. *et al.* Medical applications of optically stimulated luminescence dosimeters (OSLDs). *Radiation Measurement*, [s. l.], v. 45, n. 3–6, p. 658-662, 2010.
- 15 GAI, M.; CHEN, Z.; FAN, Y. *et al.* Synthesis and luminescence in LiMgPO₄:Tb,Sm,B phosphors with possible applications in real-time dosimetry. *Journal of Rare Earths*, [s. l.], v. 31, n. 6, p. 551-554, 2013.
- 16 KNEŽEVIĆ, Ž.; STOLARCZYK, L.; BESSIERES, I. *et al.* Photon dosimetry methods outside the target volume in radiation therapy: optically stimulated luminescence (OSL), thermoluminescence (TL) and radiophotoluminescence (RPL) dosimetry. *Radiation Measurements*, [s. l.], v. 57, Oct. 2013, p. 9-18, 2013.
- 17 DONG, G.; WU, B.; ZHANG, F. *et al.* Broadband near-infrared luminescence and tunable optical amplification around 1.55 μm and 1.33 μm of PbS quantum dots in glasses. *Journal of Alloys and Compounds*, [s. l.], v. 509, n. 38, p. 9335-9339, 2011.
- 18 WAITS, R. K. Edison`s vacuum technology patents. *Journal of Vacuum Science & Technology A*, [s. l.], p. 881-889, 2003.
- 19 ZINK, J. I. Squeezing light out of crystals: triboluminescence. *Naturwissenschaften*, [s. l.], v. 68, 507-512, 1981. DOI: <https://doi.org/10.1007/BF00365374> .
- 20 KITTEL, C. *Introdução à física do estado sólido*. Rio de Janeiro: Guanabara Dois, 1978. 572 p.
- 21 MARFUNIN, A. S. *Physics of minerals and inorganic materials*. Berlin: Springer, 1979. 340 p.
- 22 HENDERSON, B.; IMBUSCH, G. F. *Optical spectroscopy of inorganic solids*. New York: Oxford University Press, 1989. 645 p.
- 23 HENDERSON, B.; BARTRAM, R. H. *Crystal-field engineering of solid state laser materials*. Cambridge: Cambridge University Press, 2000. 398 p.
- 24 SOSMAN, L.P.; LÓPEZ, A.; CAMARA, A. R.; PEDRO, S. S.; CARVALHO, I. C. S.; CELLA, N. Optical and structural properties of Zn₂TiO₄:Mn²⁺. *Journal of Electronic Materials*, [s. l.], v. 46, p. 6848-6855, 2017. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11664-017-5742-z> .
- 25 ESPINOZA, V. A. A.; LÓPEZ, A.; NEUMANN, R.; SOSMAN, L. P.; PEDRO, S. S. Photoluminescence of divalent cobalt ions in tetrahedral sites of zinc orthotitanate. *Journal of Alloys and Compounds*, [s. l.], v. 720, p. 417-422, 2017. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.05.188> .
- 26 GIRISH, K. M.; PRASHANTHA, S. C.; RAMACHANDRA, N.; NAGABHUSHANA, H. Zn₂TiO₄: A novel host lattice for Sm³⁺ doped reddish

- orange light emitting photoluminescent material for thermal and fingerprint sensor. *Optical Materials*, [s. l.], v. 73, p. 197-205, 2017. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.optmat.2017.08.009> .
- 27 CHAVES, A. C.; LIMA, S. J. G.; ARAÚJO, R. C. M. U.; MAURERA, M. A. M. A. *et al.* Photoluminescence in disordered Zn₂TiO₄. *Journal of Solid State Chemistry*, [s. l.], v. 179, n. 4, p. 985-992, 2006. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2005.12.018> .
- 28 B. LOKESH, B.; MADHUSUDHANA RAO, N. J. Effect of Cu-doping on structural, optical and photoluminescence properties of zinc titanates synthesized by solid state reaction. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, [s. l.], v. 27, p. 4253-4258, 2016. DOI: <https://DOI.10.1007/s10854-016-4290-2> .
- 29 GIRISH, K.M.; PRASHANTHA, S.C.; NAIK, R.; NAGABHUSHANA, H.; NAGASWARUPA, H. P.; PREMKUMAR, H. B.; SHARMA, S. C.; ANANTHA RAJU, K. S. Visible photon excited photoluminescence; photometric characteristics of a green light emitting Zn₂TiO₄:Tb³⁺ nanophosphor for wLEDs. *Materials Research Express*, [s. l.], v. 3, v. 7, p. 075015, 2016.
- 30 GIRISH, K. M.; NAIK, R.; PRASHANTHA, S. C.; NAGABHUSHANA, H.; NAGASWARUPA, H. P.; ANANTHA RAJU, K. S.; PREMKUMAR, H. B.; SHARMA, S. C.; NAGABHUSHANA, B. M. Zn₂TiO₄:Eu³⁺ nanophosphor: Self explosive route and its near UV excited photoluminescence properties for WLEDs. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, [s. l.], v. 138, p. 857-865, 2015.
- 31 KIM, H. T.; KIM, Y.; VALANT, M.; SUVOROV, D. Titanium incorporation in Zn₂TiO₄ spinel ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, [s. l.], v. 84, n. 5, p. 1081-1086, 2001. DOI: <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2001.tb00793.x> .
- 32 IVERSON, M.V.; WINDSCHEIF, J. C.; SIBLEY, W.A. (1980) Optical parameters for the MgO:Ni²⁺ laser system. *Applied Physics Letters*, [s. l.], v. 36, p. 183-184, 1980. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.91439> .
- 33 ZHANG, Y.; LI, X.; LAI, Z.; ZHANG, R.; LEWIS, E.; AZMI, A. I.; GAO, Z. *et al.* Largest Enhancement of Broadband Near-Infrared Emission of Ni²⁺ in Transparent Nanoglass Ceramics: Using Nd³⁺ as a Sensitizer and Yb³⁺ as na Energy-Transfer Bridge. *Journal of Physical Chemistry C*, [s. l.], v. 123, n. 15, p. 10021-10027, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b00359>.
- 34 GAO, Z.; LIU, Y.; REN, J.; FANG, Z.; LU, X.; LEWIS, E.; FARRELL, G.; YANG, J.; WANG, P. Selective doping of Ni²⁺ in highly transparent glass-ceramics containing nano-spinels ZnGa₂O₄ and Zn_{1+x}Ga_{2-2x}GexO₄ for broadband nearinfrared fiber amplifiers. *Scientific Reports*, [s. l.], n. 7, article number 1783, 2017. DOI: <https://dx.doi.org/10.1038%2Fs41598-017-01676-6>.
- 35 HARI KRISHNA, R.; NAGABHUSHANA, B. M.; NAGABHUSHANA, H.; MONIKA, D. L.; SIVARAMAKRISHNA, R.; HIVAKUMARA, C.; CHAKRADHAR,

R. P. S.; THOMAS, T. Photoluminescence, thermoluminescence and EPR studies of solvothermally derived Ni²⁺ doped Y(OH)₃ and Y₂O₃ multi-particle-chain microrods. *Journal of Luminescence*, [s. l.], v. 155, p. 125-134, 2014. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jlum.2014.06.019> .

36 KOTESWARA, RAO K.; RAO, M. C. Optical and luminescent properties of Ni²⁺doped PVA capped CdTe nanoparticles. *Rasayan Journal of Chemistry*, [s. l.], v. 10, n. 3, p. 904-909, 2017. DOI: <http://dx.doi.org/10.7324/RJC.2017.1031745> .

37 COSTA, G. K. B.; SOSMAN, L. P.; LÓPEZ, A.; CELLA, N.; BARTHEM, R. B. Optical and structural properties of Ni²⁺-doped magnesium gallate polycrystalline samples. *Journal of Alloys and Compounds*, [s. l.], v. 534, p. 110–114, 2012. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2012.04.039> .

38 SIGAEV, V. N.; GOLUBEV, N. V.; IGNAT'ÉVA, E. S.; SAVINKOV, V. I.; CAMPIONE, M.; LORENZI, R.; MEINARDI, F.; PALEARI, A. Nickel-assisted growth and selective doping of spinel-like gallium oxide nanocrystals in germano-silicate glasses for infrared broadband light emission. *Nanotechnology*, [s. l.], v. 23, n. 1. p. 015708, 2012. DOI: <https://dx.doi.org/10.1088/0957-4484/23/1/015708> .

39 MARIN, S. J.; O'KEEFFE, M.; PARTIN, D. E. Structures and Crystal chemistry of ordered spinels: LiFe₅O₈, LiZnNbO₄, and Zn₂TiO₄. *Journal of Solid State Chemistry*, [s. l.], v. 113, n. 2, p. 413-419, 1994. DOI: <https://doi.org/10.1006/jssc.1994.1389>.

40 FENOLL, J.; GARRIDO, I.; HELLÍN, P.; FLORES, P.; VELA, N.; NAVARRO, S. Photocatalytic oxidation of pirimicarb in aqueous slurries containing binary and ternary oxides of zinc and titanium. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, [s. l.], v. 298, p. 24-32, 2015. DOI em: <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2014.10.014> .

41 ANTONIOU, M. G.; SHOEMAKER, J. A.; DE LA CRUZ A. A.; DIONYSIOU, D. D. Unveiling new degradation intermediates/pathways from the photocatalytic degradation of microcystin-LR. *Environmental Science & Technology*, [s. l.], v. 42, p. 8877-8883, 2008. DOI: <https://doi.org/10.1021/es801637z> .

42 OBRADOVIC, N.; LABUS, N.; SRECKOVIC, T.; STEVANOVIC, S. Reaction sintering of the 2ZnO -TiO₂ system. *Science of Sintering*, [s. l.], v. 39, n. 2, p. 127-132, 2007. DOI: <https://doi.org/10.2298/SOS0702127O> .

43 GHANBARNEZHAD, S.; NEMATI, A.; NAGHIZADEH, R. Low temperature synthesis of zinc-titanate ultra fine powders. *APCBEE Procedia*, [s. l.], v. 5, p. 6-10, 2013. DOI em: <https://doi.org/10.1016/j.apcbee.2013.05.002> .

- 44 OHSATO, H. Microwave materials with high Q and low dielectric constant for wireless communications. *MRS Proceedings*, [s. l.], v. 833, G2.4, 2004. DOI: <https://doi.org/10.1557/PROC-833-G2.472> .
- 45 NEWMAN, D. J.; BETTY, N. G. Crystal field splitting mechanism. In: _____. *Crystal field handbook*. New York: Cambridge University Press, 2007. p. 6-25.
- 46 RACAH, G. Theory of complex spectra. II. *Physical Review*, [s. l.], v. 62, p. 438- 462, nov. 1942.
- 47 TANABE, Y.; SUGANO, S. On the Absorption Spectra of Complex Ions. I. *Journal of the Physical Society of Japan*, [s. l.], v. 9, n. 5, p. 753-765, sep./oct. 1954.
- 48 TANABE, Y.; SUGANO, S. On the Absorption Spectra of Complex Ions. II. *Journal of the Physical Society of Japan*, [s. l.], v. 9, n. 5, p. 766-779, sep./oct. 1954.
- 49 CULLITY, B. D. *Elements of X-ray diffraction*. Reading: Addison-Wesley, 1959.
- 50 YOUNG, R. A. Introduction to the Rietveld method. In: _____. *The Rietveld Method*. New York: Oxford University Press, 1995. p. 1-38.
- 51 ZAMBONI, C. B. (Org.). *Fundamentos da física de nêutrons*. São Paulo: Editora Livraria da Física, 2007. 153 p.
- 52 GUINIER, A. *X-ray diffraction in crystals, imperfect crystals and amorphous bodies*. San Francisco: W.H. Freeman, 1963.
- 53 COPLEY, J. R. D. *The fundamentals of neutron powder diffraction*. [S.l.]: National Institute of Standards and Technology, 2001. 36 p. Disponível em: <https://nvlpubs.nist.gov/nistpubs/Legacy/SP/nistspecialpublication960-2.pdf> . Acesso em: 13 mai. 2021.
- 54 AUTHIER, A.; LAGOMARSINO, S.; TANNER, B. K. *X-ray and neutron dynamical diffraction theory and applications*. New York: Plenum Press, 1996. 419 p.
- 55 LÜSCHER, E. et al. *Photoacoustic effect, principles and applications*. Berlin: Springer, 1984. 52 p.
- 56 HAISCH, C. Photoacoustic spectroscopy for analytical measurements. *Measurement Science and Technology*, [s. l.], v. 23, n. 1, p. 012001, 2011. DOI: 10.1088/0957-0233/23/1/012001.
- 57 TAM, A. C. Applications of photoacoustic sensing techniques. *Reviews of Modern Physics*, [s. l.], v. 58, n. 2, p. 381–431, 1986. DOI: doi:10.1103/revmodphys.58.381.

- 58 BELL, A. G. On the production and reproduction of sound by light. *American Journal of Science*, [s. l.], v. 20, n. 118, p. 305–324, Oct. 1880. DOI: <https://doi.org/10.2475/ajs.s3-20.118.305>.
- 59 OMMARY, M. A.; PATTERSON, H. H. Luminescence theory. In: LINDON, J. C.; TRANTER, G. E.; HOLMES, J. L. *Encyclopedia of spectroscopy and spectrometry*. [S.l.]: Elsevier, 2000. p. 1186-1207.
- 60 SHANNON, R. D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallographica Section A*, [s. l.], v. 32, n. 5 p. 751-767, 1976. DOI doi.org/10.1107/S0567739476001551
- 61 NIK ROSELINA, N.R.; AZIZAN, A. Ni nanoparticles: Study of particles formation and agglomeration. *Procedia Engineering*, [s. l.], v. 41, p. 1620–1626, 2012. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2012.07.359> .
- 62 TANABE, Y.; SUGANO, S. On the absorption spectra of complex ions, III. the calculation of the crystalline field strength. *Journal of Physical Society of Japan*, [s. l.], v. 11, p. 864–877, 1956. DOI: <https://doi.org/10.1143/JPSJ.11.864>.
- 63 MAYÉN-HERNÁNDEZ, S.A.; TORRES-DELGADO, G.; CASTANEDO-PÉREZ, R.; VILLARREAL, M. G.; CRUZ-OREA, A.; ALVAREZ, J. G. M.; ZELAYA-ANGEL, O. Optical and structural properties of ZnO + Zn₂TiO₄ thin films prepared by the sol–gel method. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, v. 18, p. 1127–1130, 2007. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10854-007-9267-8> .
- 64 TAUC, J.; GRIGOROVICI, R.; VANCU, A. Optical properties and electronic structure of amorphous germanium. *Physica Status Solidi B*, [s. l.], v. 15, n. 2, p. 627-637, 1966. DOI: <https://doi.org/10.1002/pssb.19660150224> .
- 65 VIEZBICKE, B. D.; PATEL, S.; DAVIS, B. E.; BIRNIE III, D.P. Evaluation of the Tauc method for optical absorption edge determination: ZnO thin films as a model system. *Physica Status Solidi B*, [s. l.], v. 252, p. 1700-1710, 2015. DOI: <https://doi.org/10.1002/pssb.201552007> .
- 66 GARCÍA-RAMÍREZ, E.; MONDRAGÓN-CHAPARRO, M.; ZELAYA-ANGEL, O. *Physics A*, [s. l.], v. 108, p. 291-297, 2012. DOI: <https://doi.org/10.1007/s00339-012-6890-x> .
- 67 JANG, J. S.; BORSE, P. H.; LEE, J. S.; LIM, K. T.; JUNG, O. S.; JEONG, E. D.; BAE, J. S.; WON, M. S.; KIM, H. G. Energy band structure and photocatalytic property of Fe-doped Zn₂TiO₄ material. *Bulletin of the Korean Chemical Society*, [s. l.], v. 30, n. 12, p. 3021-3024, 2009. DOI: <https://doi.org/10.5012/bkcs.2009.30.12.3021>.
- 68 GIRISH, K. M.; PRASHANTHA, S. C.; NAGABHUSHANA, H. (2017) Facile combustion based engineering of novel white light emitting Zn₂TiO₄:Dy³⁺

- nanophosphors for display and forensic applications. *Journal of Science: Advanced Materials Devices*, [s. l.], v. 2, p. 360-370, 2017.
- 69 THURIAN, P.; HEITZ, R.; HOFFMAN, A.; BROSER, I. Nonlinear Zeeman effect of the Ni³⁺ centre in ZnO. *Journal of Crystal Growth*, [s. l.], v. 117, p. 727-731, 1992. DOI: [https://doi.org/10.1016/0022-0248\(92\)90845-A](https://doi.org/10.1016/0022-0248(92)90845-A) .
- 70 GOETZ, G.; SCHULZ, H. J. Kinetics of the formation of Ni³⁺(3d⁷) ions in ZnS and their detection by near-infrared emission. *Journal of Luminescence*, [s. l.], v. 40-41, p. 311-312, 1988. DOI: [https://doi.org/10.1016/0022-2313\(88\)90208-6](https://doi.org/10.1016/0022-2313(88)90208-6) .
- 71 DING, J.; CHEN, H.; FU, H. Defect-related photoluminescence emission from annealed ZnO films deposited on AlN substrates. *Materials Research Bulletin*, [s. l.], v. 95, p. 185-189, 2017. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2017.07.042> .
- 72 CHUNDURI, L. A. A.; KURDEKAR, A.; PRADEEP, B. E.; HALEYURGIRISETTY, M. K.; VENKATARAMANIAH, K.; HEWLETT, I. K. Streptavidin conjugated ZnO nanoparticles for early detection of HIV infection. *Advanced Materials Letters*, [s. l.], v. 8, p. 472-480, 2017.
- 73 SAMANTA, A.; GOSWAMI, M. N.; MAHAPATRA, P. K. Magnetic and electric properties of Ni-doped ZnO nanoparticles exhibit diluted magnetic semiconductor in nature. *Journal of Alloys and Compounds*, [s. l.], v. 730, p. 399-407, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.09.334> .
- 74 KÜCK, S.; PETERMANN, K.; POHLMANN, U.; HUBER, G. Near-infrared emission of Cr⁴⁺-doped garnets: Lifetimes, quantum efficiencies, and emission cross sections. *Physical Review B: Condensed Matter*, [s. l.], v. 51, n. 24, p. 17323-17331, 1995. DOI: [10.1103/physrevb.51.17323](https://doi.org/10.1103/physrevb.51.17323) .
- 75 KULESHOV, N. V.; MIKHAILOV, V. P.; SCHERBITSKY, V. G.; PROKOSHIN, P. V.; YUMASHEV, K. V. Absorption and luminescence of tetrahedral Co²⁺ ion in MgAl₂O₄. *Journal of Luminescence*, [s. l.], v. 55, n. 5-6, p. 265-269, 1993. DOI: [https://doi.org/10.1016/0022-2313\(93\)90021-E](https://doi.org/10.1016/0022-2313(93)90021-E) .
- 76 ANDRADE, L. H. C.; LIMA, S. M.; NOVATSKI NETO, A. M.; BENTO, A. C.; BAESSO, M. L.; GANDRA, F. C. G.; GUYOT, Y.; BOULON, G. Spectroscopic assignments of Ti³⁺ and Ti⁴⁺ in titanium-doped OH-free low-silica calcium aluminosilicate glass and role of structural defects on the observed long lifetime and high fluorescence of Ti³⁺ ions. *Physical Review B*, [s. l.], v. 78, p. 224202, 2008. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.78.224202> .
- 77 YAMAGA, M.; YOSIDA, T.; HARA, S.; KODAMA, N.; HENDERSON, B. Optical and electron spin resonance spectroscopy of Ti³⁺ and Ti⁴⁺ in Al₂O₃. *Journal of Applied Physics*, [s. l.], v. 75, p. 1111-1117, 1994. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.356494>

- 78 LYVERS, D. P.; MOAZZEZI, M.; DE SILVA, V. C.; BROWN, D. P.; URBAS, A. M.; ROSTOVTSEV, Y. V.; DRACHEV, V. P. Cooperative bi-exponential decay of dye emission coupled via plasmons. *Scientific Reports*, London, v. 8, p. 1-12, 2018. DOI: <http://doi.org/10.1038/s41598-018-27901-4> .
- 79 OKABE, K.; INADA, N.; GOTA, C.; HARADA, Y.; FUNATSU, T.; UCHIYAMA, S. Intracellular temperature mapping with a fluorescent polymeric thermometer and fluorescence lifetime imaging microscopy. *Nature Communications*, [s. l.], v. 3, n. 705, 2012. DOI: <https://doi.org/10.1038/ncomms1714> .
- 80 KINGERY, W. D.; BOWEN, H. K.; UHLMANN, D. R. *Introduction to ceramics*. 2nd. ed. New York: Wiley, 1976.
- 81 PTI QuantaMaster™ 300. Disponível em: <https://www.horiba.com/fileadmin/uploads/Scientific/Fluorescence/Downloads/QM-300.pdf>. Acesso em: 15 maio 2021.