



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

Larissa Nolding Nicolau

**Produção pelo método do acetato para caracterização por  
fotoluminescência do composto  $\text{LiZnNbO}_4:\text{Co}^{2+}$**

Rio de Janeiro

2022

Larissa Nolding Nicolau

**Produção pelo método do acetato para caracterização por  
fotoluminescência do composto  $\text{LiZnNbO}_4:\text{Co}^{2+}$**



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

Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Lilian Pantoja Sosman  
Coorientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Sandra da Silva Pedro

Rio de Janeiro

2022

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

N639p

Nicolau, Larissa Nolding.

Produção pelo método do acetato para caracterização por fotoluminescência do composto  $\text{LiZnNbO}_4:\text{Co}^{2+}$  / Larissa Nolding Nicolau. – 2022.

82 f. : il.

Orientadora: Lilian Pantoja Sosman.

Coorientadora: Sandra da Silva Pedro.

Dissertação (mestrado) - Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Instituto de Física Armando Dias Tavares.

1. Fotoluminescência – Teses. 2. Materiais cerâmicos – Teses. 3. Espectroscopia de raio X – Teses. 4. Campos elétricos cristalinos - Teses. 5. Raios X - Difração – Teses. I. Sosman, Lilain Pantoja. II. Pedro, Sandra da Silva. III. Universidade 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 dissertação, desde que citada a fonte.

---

Assinatura

---

Data

Larissa Nolding Nicolau

**Produção pelo método do acetato para caracterização por  
fotoluminescência do composto  $\text{LiZnNbO}_4:\text{Co}^{2+}$**

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

Aprovada em 04 de fevereiro de 2022.

Banca Examinadora:



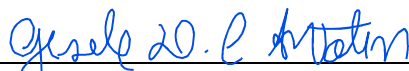
---

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Lillian Pantoja Sosman (Orientadora)  
Instituto de Física Armando Dias Tavares – UERJ



---

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Sandra da Silva Pedro (Coorientadora)  
Instituto de Física Armando Dias Tavares – UERJ



---

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Gisele Duarte Caboclo Antolin  
Centro Universitário da Zona Oeste do Rio de Janeiro



---

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Ludiane Silva Lima  
Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas



---

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Ada Petronila Lopez Gimenez  
Instituto de Física Armando Dias Tavares – UERJ



---

Prof. Dr. Alexandre Resende Camara  
Instituto de Física Armando Dias Tavares – UERJ

Rio de Janeiro

2022

## DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho à minha mãe.

## **AGRADECIMENTOS**

À minha mãe, Suely de Souza Nolding, pelo grande apoio e dedicação para que eu pudesse concluir todas as etapas em meus estudos.

À Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Lilian Pantoja Sosman, por sua orientação, apoio e generosidade ao transmitir seu conhecimento durante a produção deste trabalho.

À Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Sandra da Silva Pedro, por sua orientação e suas contribuições valiosas para a composição do texto deste trabalho.

À Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Ada Petronila Lopez Gimenez, pelas suas contribuições para o processo de produção das amostras apresentadas neste trabalho.

Ao Laboratório de Instrumentação e Técnicas Analíticas (LIETA/UERJ) pelo auxílio na realização das medidas de difração de raios X.

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

Ao apoio do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – Brasil (CNPq).

E por fim, mas não menos importante, aos colegas da Pós-Graduação em Física, do Instituto de Física Armando Dias Tavares, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro, por me auxiliar a superar os desafios durante a conclusão deste trabalho.

## RESUMO

NICOLAU, L. N. *Produção pelo método do acetato para caracterização por fotoluminescência do composto  $\text{LiZnNbO}_4:\text{Co}^{2+}$* . 2022. 82 f. Dissertação (Mestrado em Física) – Instituto de Física Armando Dias Tavares, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2022.

Este trabalho aborda a produção e análise das propriedades ópticas e cristalográficas de amostras da cerâmica avançada  $\text{LiZnNbO}_4$ , utilizando  $\text{Co}^{2+}$  como impureza substitucional, nas concentrações de 1,0%, 5,0% e 50,0%. As amostras foram produzidas pelo método do acetato (*wet chemical*), a análise da estrutura cristalina e a verificação das fases formadas foram realizadas através de difração de raios X. As Medidas de fotoluminescência foram realizadas à temperatura ambiente e à pressão atmosférica, com comprimento de onda de excitação em 600 nm. Os espectros de emissão foram constituídos por bandas largas, entre 650 nm e 780 nm, com baricentro em 729 nm (1,0%) e 733 nm (5,0%), na região do vermelho-infravermelho, sendo a emissão mais intensa da amostra com 1,0% de  $\text{Co}^{2+}$ . Os espectros de excitação foram monitorados na emissão em 720 nm das amostras de  $\text{LiZnNbO}_4:\text{Co}^{2+}$  de 1,0% e 5,0%, e os valores dos parâmetros de Racah e de campo cristalino, calculados usando dados experimentais, indicam que as transições observadas são características do íon  $\text{Co}^{2+}$  em simetria tetraédrica. A amostra de 50,0% não apresentou luminescência. As bandas largas de emissão observadas na região do vermelho-infravermelho próximo indicam que os materiais de concentrações de 1,0% e 5,0% de  $\text{Co}^{2+}$  são promissores para serem utilizados como fontes de radiação sintonizável à temperatura ambiente.

Palavras-chave:  $\text{Co}^{2+}$ . Difração de raios X. Espectroscopia. Fotoluminescência.

## ABSTRACT

NICOLAU, L. N. *Production by the acetate method for photoluminescence characterization of the compound LiZnNbO<sub>4</sub>: Co<sup>2+</sup>*. 2022. 82 f. Dissertação (Mestrado em Física) – Instituto de Física Armando Dias Tavares, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2022.

This work addresses the production and analysis of the optical and crystallographical properties of the LiZnNbO<sub>4</sub> advanced ceramic using Co<sup>2+</sup> as substitutional impurity in the samples, at concentration of 1,0%, 5,0% and 50,0%. The samples were synthesized by chemical method (*wet chemical*) and the analysis of crystal structure and the verification of the formed phases were realized through of X-ray diffraction. Photoluminescence measurements were realized at room temperature and atmospheric pressure, with an excitation wavelength of 600 nm. Emission spectra consisted of broadbands, between 650 nm and 780 nm, with a barycenter at 729 nm (1.0%) and 733 nm (5.0%), in the red-infrared region, with the most intense emission observed in the sample with 1.0% of Co<sup>2+</sup>. Excitation spectra were monitored in the 720 nm emission of the 1.0% and 5.0% LiZnNbO<sub>4</sub>:Co<sup>2+</sup> samples and the calculated values of the Racah and crystal field parameters using experimental data indicate that the observed transitions are characteristic of the Co<sup>2+</sup> ion in tetrahedral symmetry. The 50.0% sample did not show luminescence. The wide emission bands observed in the near-infrared red region indicate that materials with concentrations of 1.0% and 5.0% of Co<sup>2+</sup> are promising to be used as tunable radiation sources at room temperature.

Keywords: Co<sup>2+</sup>. Spectroscopy. X-Ray Diffraction. Photoluminescence.



## LISTA DE FIGURAS

|                                                                                                                        |    |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 1 – Diagrama simplificado de transições radiativas e não-radiativas .....                                       | 14 |
| Figura 2 – Reação do luminol com peróxido de hidrogênio.....                                                           | 15 |
| Figura 3 – <i>Hypsiboas punctatus</i> .....                                                                            | 17 |
| Figura 4 – Diagrama de Jablonski.....                                                                                  | 22 |
| Figura 5 – Processo de excitação e emissão em um sólido.....                                                           | 24 |
| Figura 6 – Sólido cristalino inorgânico luminescente.....                                                              | 24 |
| Figura 7 – Orbitais eletrônicos d.....                                                                                 | 35 |
| Figura 8 – Simetria octaédrica.....                                                                                    | 37 |
| Figura 9 – Simetria tetraédrica .....                                                                                  | 38 |
| Figura 10 – Desdobramentos dos níveis de energia dos orbitais d em simetria tetraédrica e octaédrica .....             | 39 |
| Figura 11 – Diagrama de Tanabe-Sugano para configuração $d^3$ octaédrica .....                                         | 41 |
| Figura 12 – Instrumento de medida, aquecimento e secagem de amostras .....                                             | 44 |
| Figura 13 – Almofariz de ágata e forno para tratamento térmico .....                                                   | 45 |
| Figura 14 – Pré-tratamento da amostra $\text{LiZnNbO}_4:\text{Co}^{2+}$ .....                                          | 46 |
| Figura 15 – Amostras sintetizadas .....                                                                                | 47 |
| Figura 16 – Lei de Bragg .....                                                                                         | 48 |
| Figura 17 – Esquema de um difratômetro .....                                                                           | 49 |
| Figura 18 – Representação esquemática de um espectrofluorímetro do modelo <i>QuantaMaster UV-VIS QM 300 PLUS</i> ..... | 51 |
| Figura 19 – Difratoograma da amostra $\text{LiZnNbO}_4:\text{Co}^{2+}(1,0\%)$ .....                                    | 54 |
| Figura 20 – Difratoograma da amostra $\text{LiZnNbO}_4:\text{Co}^{2+}(5,0\%)$ .....                                    | 55 |
| Figura 21 – Difratoograma da amostra $\text{LiZnNbO}_4:\text{Co}^{2+}(50,0\%)$ .....                                   | 55 |
| Figura 22 – Superposição dos difratogramas das amostras .....                                                          | 56 |
| Figura 23 – Rede do composto $\text{LiZnNbO}_4$ .....                                                                  | 61 |
| Figura 24 – Espectros de emissão .....                                                                                 | 63 |
| Figura 25 – Espectros de excitação .....                                                                               | 65 |
| Figura 26 – Tempo de decaimento radiativo .....                                                                        | 72 |

## LISTA DE TABELAS

|                                                                                               |    |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Tabela 1 – Massa dos reagentes .....                                                          | 43 |
| Tabela 2 – Especificação do grau de pureza de cada um dos reagentes .....                     | 43 |
| Tabela 3 – Difração de raios X para a amostra $\text{LiZnNbO}_4:\text{Co}^{2+}(1,0\%)$ .....  | 57 |
| Tabela 4 – Difração de raios X para a amostra $\text{LiZnNbO}_4:\text{Co}^{2+}(5,0\%)$ .....  | 58 |
| Tabela 5 – Difração de raios X para a amostra $\text{LiZnNbO}_4:\text{Co}^{2+}(50,0\%)$ ..... | 59 |
| Tabela 6 – Parâmetros cristalográficos .....                                                  | 62 |
| Tabela 7 – Relação entre níveis de energia .....                                              | 67 |
| Tabela 8 – Transições de energia da amostra $\text{LiZnNbO}_4:\text{Co}^{2+}(1,0\%)$ .....    | 68 |
| Tabela 9 – Transições de energia da amostra $\text{LiZnNbO}_4:\text{Co}^{2+}(5,0\%)$ .....    | 69 |

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

|                                 |                                                                |
|---------------------------------|----------------------------------------------------------------|
| LED                             | <i>Light-Emitting Diode</i>                                    |
| OLED                            | <i>Organic Light-Emitting Diode</i>                            |
| ICSD                            | <i>Inorganic Crystal Structure Database</i>                    |
| TCC                             | Teoria do Campo Cristalino                                     |
| TCL                             | Teoria dos Campos Ligantes                                     |
| $H_0$                           | Hamiltoniano de interação elétron-núcleo                       |
| $H_{ee}$                        | Hamiltoniano de interação elétron-elétron                      |
| $H_{ls}$                        | Hamiltoniano de interação spin-órbita                          |
| $H_{cf}$                        | Hamiltoniano de efeito do campo cristalino                     |
| Dq                              | Parâmetro de campo cristalino                                  |
| B                               | Parâmetro de Racah                                             |
| TS                              | Tanabe-Sugano                                                  |
| ZnO                             | Óxido de zinco                                                 |
| CoCO <sub>3</sub>               | Carbonato de cobalto                                           |
| Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> | Carbonato de lítio                                             |
| Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>  | Óxido de nióbio                                                |
| Co <sup>2+</sup>                | Cátion de cobalto divalente                                    |
| Li                              | Lítio                                                          |
| Nb                              | Nióbio                                                         |
| Zn                              | Zinco                                                          |
| LIETA                           | Laboratório de Instrumentação Eletrônica e Técnicas Analíticas |
| LX                              | Lâmpada de xenônio                                             |
| UERJ                            | Universidade do Estado do Rio de Janeiro                       |
| IFADT                           | Instituto de Física Armando Dias Tavares                       |

# SUMÁRIO

|         |                                                                            |    |
|---------|----------------------------------------------------------------------------|----|
|         | <b>INTRODUÇÃO</b> .....                                                    | 12 |
| 1       | <b>INTRODUÇÃO AO FENÔMENO DA LUMINESCÊNCIA</b> .....                       | 14 |
| 1.1     | <b>Tipos de Luminescência</b> .....                                        | 15 |
| 1.1.1   | <u>Quimioluminescência</u> .....                                           | 15 |
| 1.1.2   | <u>Bioluminescência</u> .....                                              | 16 |
| 1.1.3   | <u>Triboluminescência</u> .....                                            | 18 |
| 1.1.4   | <u>Eletroluminescência</u> .....                                           | 19 |
| 1.1.5   | <u>Catodoluminescência</u> .....                                           | 20 |
| 1.1.6   | <u>Termoluminescência</u> .....                                            | 20 |
| 1.1.7   | <u>Fotoluminescência</u> .....                                             | 21 |
| 1.2     | <b>Luminescência em Sólidos Inorgânicos</b> .....                          | 23 |
| 1.3     | <b>Cerâmicas Avançadas</b> .....                                           | 25 |
| 1.4     | <b>Aplicações da Cerâmica Avançada <math>\text{LiZnNbO}_4</math></b> ..... | 26 |
| 2       | <b>TEORIA DO CAMPO CRISTALINO E DESDOBRAMENTOS DE ENERGIA</b> .....        | 28 |
| 2.1.    | <b>Introdução à Teoria do Campo Cristalino</b> .....                       | 28 |
| 2.2.    | <b>Hamiltoniano de um Íon Livre Inserido em Campo Cristalino</b> .....     | 28 |
| 2.2.1   | <u>Interação Elétron-núcleo (<math>H_0</math>)</u> .....                   | 29 |
| 2.2.2   | <u>Interação Elétron-elétron (<math>H_{ee}</math>)</u> .....               | 30 |
| 2.2.3   | <u>Interação Spin-órbita (<math>H_{ls}</math>)</u> .....                   | 30 |
| 2.2.4   | <u>Efeito do Campo Cristalino (<math>H_{cf}</math>)</u> .....              | 30 |
| 2.2.4.1 | Campo Cristalino Fraco: $H_{cf} < H_{ls} < H_{ee}$ .....                   | 31 |
| 2.2.4.2 | Campo Cristalino Intermediário: $H_{ls} < H_{cf} < H_{ee}$ .....           | 32 |
| 2.2.4.3 | Campo Cristalino Forte: $H_{ls} < H_{ee} < H_{cf}$ .....                   | 32 |
| 2.3     | <b>Parâmetros de Racah</b> .....                                           | 32 |
| 2.4     | <b>Parâmetro de Campo Cristalino</b> .....                                 | 33 |
| 2.5     | <b>Orbitais Eletrônicos e Desdobramentos de Níveis de Energia</b> .....    | 33 |
| 2.5.1.  | <u>Campo Cristalino Octaédrico</u> .....                                   | 36 |
| 2.5.2.  | <u>Campo Cristalino Tetraédrico</u> .....                                  | 37 |
| 2.6     | <b>Diagrama de Tanabe-Sugano</b> .....                                     | 40 |
| 3       | <b>PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS</b> .....                                   | 42 |

|       |                                                       |    |
|-------|-------------------------------------------------------|----|
| 3.1   | <b>Síntese das Amostras Cerâmicas</b> .....           | 42 |
| 3.2   | <b>Difração de Raios X</b> .....                      | 47 |
| 3.3   | <b>Espectroscopia de Fotoluminescência</b> .....      | 50 |
| 3.4   | <b>Medidas de Tempo de Decaimento Radiativo</b> ..... | 53 |
| 4     | <b>RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....                  | 54 |
| 4.1   | <b>Medidas de Difração de Raios X</b> .....           | 54 |
| 4.2   | <b>Medidas de Fotoluminescência</b> .....             | 63 |
| 4.2.1 | <u>Espectro de Emissão</u> .....                      | 63 |
| 4.2.2 | <u>Espectro de Excitação</u> .....                    | 65 |
| 4.3   | <b>Tempo de Decaimento Radiativo</b> .....            | 70 |
|       | <b>CONCLUSÃO</b> .....                                | 73 |
|       | <b>REFERÊNCIAS</b> .....                              | 75 |

## INTRODUÇÃO

Sólidos luminescentes são estruturas cristalinas semicondutoras ou isolantes compostas por átomos com camadas eletrônicas incompletas ou semi-completas, dopados com metais de transição ou terras raras, capazes de emitir radiação luminosa. Na categoria de sólidos luminescentes se destacam os materiais cerâmicos de alto desempenho que têm como uma das principais vantagens a qualidade e o baixo custo de produção (MELLO; BIASI, 1975; SOLÉ; BAUSÁ; JAQUE, 2005).

As cerâmicas de alto desempenho são amplamente utilizadas em equipamentos eletrônicos como *chips* de computador, sensores, capacitores, indutores e como isolamento térmico, visto sua capacidade em suportar altas temperaturas. (ASKELAND; FULAY; WRIGHT, 2010). Devido as amplas aplicações e baixo custo de produção, estes materiais possuem grande interesse tecnológico e por isto muitos estudos se concentram no uso de metais de transição como impureza substitucional nas redes cristalinas de compostos que formam materiais cerâmicos de alto desempenho.

A motivação ao estudar cátions de metais de transição como dopantes está associado às bandas largas na região do espectro visível à temperatura ambiente, as quais são características destes metais quando inseridos em uma rede hospedeira com simetria compatível. Esta largura de banda característica é obtida pela ocupação do íon de metal de transição como dopante na rede cristalina do composto, permitindo que haja sintonia em certo comprimento de onda desejado. Com isso, frente ao exposto, o presente trabalho tem como objetivo produzir e investigar as propriedades ópticas e cristalográficas do composto cerâmico de alto desempenho  $\text{LiZnNbO}_4$ , contendo  $\text{Co}^{2+}$  como impureza substitucional, nas concentrações de 1,0%, 5,0% e 50,0%.

No capítulo 1, serão apresentados os aspectos teóricos relacionados ao tema desta dissertação, a fim de compreender o que caracteriza a fotoluminescência e como se dá a emissão da radiação característica do íon dopante em uma rede hospedeira.

No capítulo 2, será apresentada a introdução à teoria do campo cristalino. Em resumo, este capítulo se dedica a esclarecer como um íon livre de  $\text{Co}^{2+}$  se

comporta quando inserido em uma rede cristalina de simetria tetraédrica. Neste capítulo será compreendido como se dará os desdobramentos de energia dos orbitais  $d^7$  do íon  $\text{Co}^{2+}$  quando inserido em um sítio tetraédrico e as transições de níveis de energia representadas no diagrama de Tanabe-Sugano em orbitais equivalentes à configuração  $d^3$  octaédrica.

No capítulo 3, são apresentados os procedimentos experimentais referentes à síntese da amostra, os instrumentos e métodos para obtenção de dados de difração de raios X e fotoluminescência, à temperatura ambiente e à pressão atmosférica.

No capítulo 4, serão abordadas as discussões dos resultados obtidos através da representação dos dados experimentais por meio de espectros de emissão, excitação e da curva de tempo de decaimento da radiação emitida pela amostra. Com os resultados da espectroscopia de fotoluminescência, serão explicitadas as transições dos níveis de energia correspondente ao espectro de excitação e apresentados os resultados dos parâmetros de Racah  $Dq$ ,  $B$  e  $C$ .

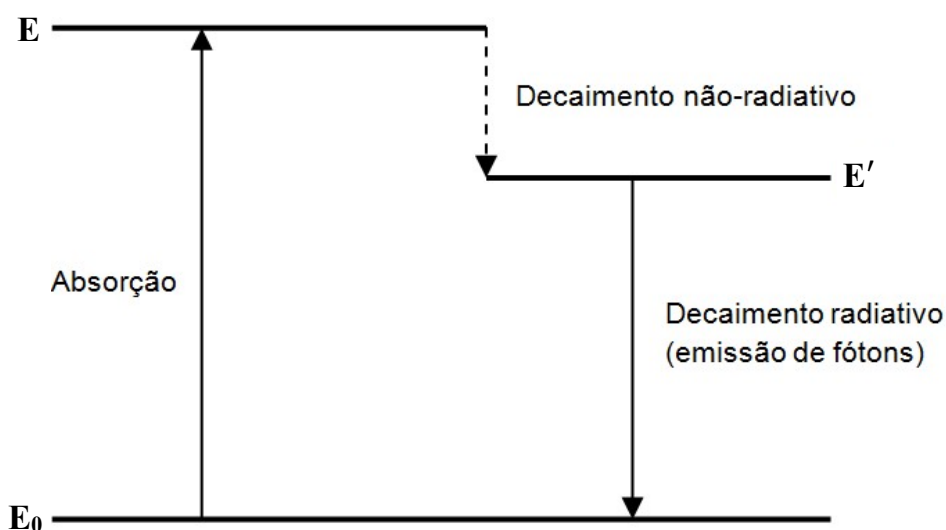
Por último, é apresentada a conclusão final deste trabalho, proveniente da interpretação e análise dos resultados experimentais obtidos.

## 1. INTRODUÇÃO AO FENÔMENO DA LUMINESCÊNCIA

De forma geral, a luminescência é a emissão de fótons por um sistema excitado através de alguma forma de energia, onde os tipos de luminescência serão caracterizados de acordo com a fonte de excitação.

Podemos entender a luminescência como o processo inverso da absorção. Um átomo em seu estado fundamental ( $E_0$ ), ao ser exposto a uma fonte de energia externa, seja ela de natureza mecânica, eletromagnética, térmica ou química, pode absorvê-la, saindo do seu estado fundamental (com energia  $E_0$ ) para um estado excitado, de maior energia ( $E$ ). Como o estado de maior energia ( $E$ ) é instável o átomo tende a decair para um estado intermediário de energia ( $E'$ ) e em seguida para o seu estado mais estável ( $E_0$ ) (SOLEÉ; BAUSÁ; JAQUE, 2005).

Figura 1 – Diagrama simplificado de transições radiativas e não-radiativas.



Legenda: Diagrama de transição de níveis de energia de um átomo excitado.  
Fonte: A autora, 2021.

No estado intermediário de energia ( $E'$ ), o átomo sofre um decaimento radiativo (Figura 1), passando pelo processo de emissão espontânea, que nada mais é do que a emissão de fótons devido à transição do átomo de um estado de energia superior para um inferior. Este processo de decaimento, capaz de emitir luz (fótons), é chamado de luminescência e a energia luminosa emitida está associada com a diferença entre os dois estados eletrônicos envolvidos no decaimento radiativo (RODRIGUES; GALZERANI, 2012).



Quando o átomo decai do estado excitado (E) para o estado intermediário (E') pode não haver luminescência, configurando uma transição não-radiativa, onde neste processo a energia pode ser convertida em vibrações, rotações e translação das moléculas vizinhas, gerando perdas de energia por emissão de calor para o ambiente externo (ATKINS; PAULA, 2008).

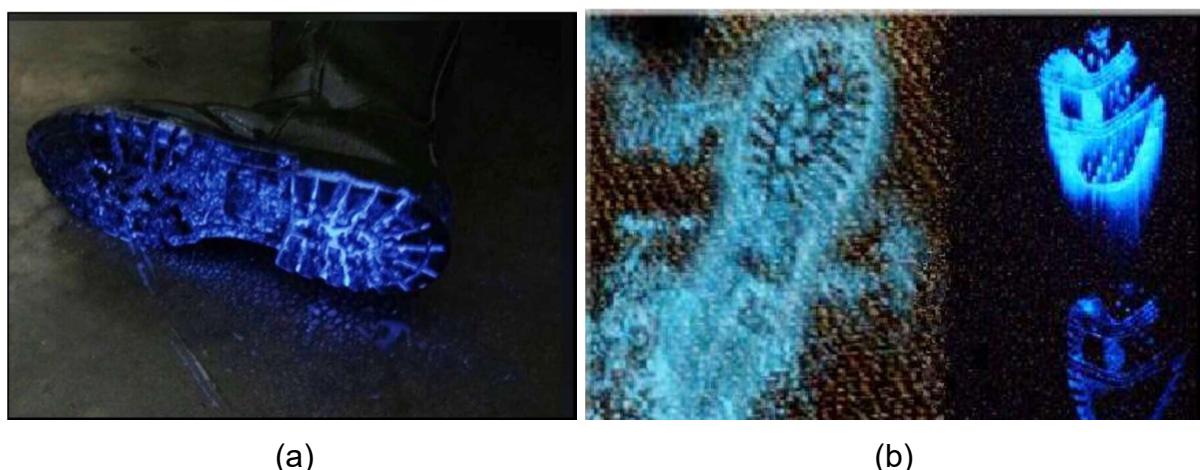
## 1.1. Tipos de Luminescência

Neste tópico será realizada uma breve abordagem de alguns tipos de luminescência, a fim de explicitar como o fenômeno associado à emissão de luz pode ter inúmeras aplicações tecnológicas.

### 1.1.1. Quimioluminescência

Na quimioluminescência, a energia eletromagnética emitida é proveniente de uma reação química (DODEIGNE et al., 2000). Quando duas substâncias reagem formam um produto em um estado energético intermediário. Quando decomposto, o produto libera energia eletromagnética na faixa do espectro visível, atingindo seu estado fundamental. Quando uma reação química é capaz de produzir luz em seres vivos, denominamos de bioluminescência.

Figura 2 – Reação do luminol com peróxido de hidrogênio.



Legenda: A ilustração (a) e (b) representa a reação do luminol com peróxido de hidrogênio, catalisada pela hemoglobina.

Fonte: VASCONCELLOS; PAULA, 2017, p. 35 (a); BRASIL FATOR, 2007 (b).

A reação quimioluminescente mais utilizada em aplicações analíticas, desde os anos 60, consiste na reação de oxidação do luminol ( $C_8H_7O_2N_3$ ). Com base na quimioluminescência a solução de luminol com peróxido de hidrogênio ( $H_2O_2$ ) é utilizada para análise forense para detectar vestígios de sangue (Figura 2). A hemoglobina, rica em ferro, catalisa a reação entre a solução de  $H_2O_2$  com luminol, gerando, em segundos, a emissão de luz, cuja frequência da radiação luminosa corresponde à cor azul (ALBERTIN et al, 1998; FERREIRA; ROSSI, 2002).

### 1.1.2. Bioluminescência

A bioluminescência é caracterizada pela emissão de fótons a partir de processos químicos em organismos vivos e pode ser definida como uma produção bioquímica de luz pelas células. As células animais em que ocorrem a bioluminescência são chamadas de fotócitos. Normalmente, estas reações químicas utilizam a enzima luciferase, que catalisa a oxidação da proteína luciferina. O processo de oxidação descrito ocorre somente devido à presença de moléculas de oxigênio na reação. A luciferase catalisa a combinação da luciferina com  $O_2$  para formar um composto intermediário de peróxido, que então se decompõe espontaneamente originando uma transição eletrônica espontânea. Um dos fatores que determina a frequência da radiação visível emitida (cor da luz emitida) depende da reação entre a luciferina e a luciferase (HILL et al., 2012; WITHERS, 1992).

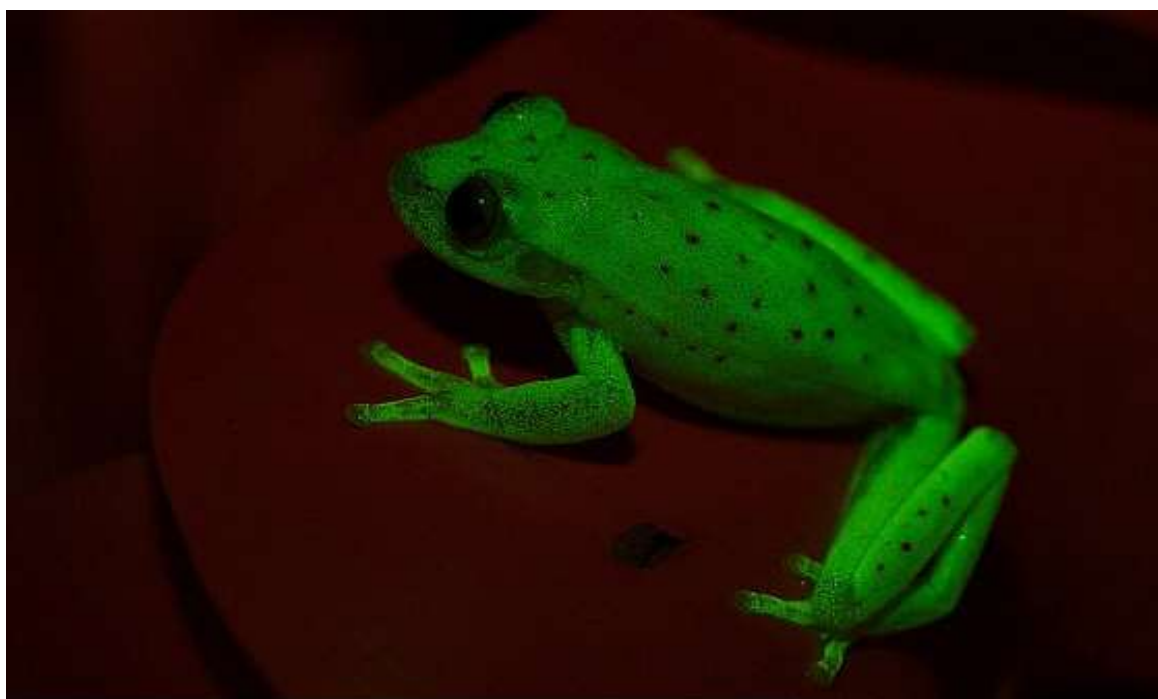
A grande maioria dos organismos bioluminescentes está no oceano, em águas superficiais ou em grandes profundidades, espalhadas por diversos *habitats*, dos polares aos tropicais. A utilidade prática da bioluminescência para estas espécies está relacionada à procura de alimento, ao acasalamento e a fuga de predadores. Por exemplo, alguns animais marinhos, incluindo crustáceos, lulas, águas-vivas e peixes, liberam seus produtos químicos emissores de luz na água, produzindo nuvens ou partículas de luz com a finalidade de distrair ou cegar predadores (WIDDER, 2010).

Além das espécies marinhas existem outros animais em que a bioluminescência pode ser observada, como em alguns besouros e vagalumes e em outros organismos vivos como algumas bactérias (seres unicelulares) e fungos (seres unicelulares e pluricelulares). Portanto, a emissão de radiação luminosa em seres vivos varia desde o brilho persistente de bactérias bioluminescentes, a *flashes*

breves de 43 ms de luz dos órgãos de um peixe-lanterna (WIDDER, 2010; WITHERS, 1992).

Recentemente foi observado o fenômeno de luminescência em uma espécie de rã (*Hypsiboas punctatus*), a qual sob a luz do dia apresenta um brilho em tons verde, amarelo e vermelho, mas sob a incidência de luz ultravioleta apresenta um brilho esverdeado. Entretanto, apesar deste efeito ser observado em um organismo vivo, o anfíbio utiliza moléculas fluorescentes e não bioluminescência, efeito até então observado apenas em algumas espécies terrestres, como escorpiões e papagaios.

Figura 3 - *Hypsiboas punctatus*.



Legenda: Espécie de rã fluorescente (*Hypsiboas punctatus*).  
Fonte: NOWOGRODZKI, 2017, p. 297.

Três moléculas na linfa (líquido transparente que se assemelha ao sangue e que circula no sistema linfático), tecido, pele e secreções glandulares são responsáveis pelo brilho verde da rã. As moléculas fluorescentes contêm uma estrutura em anel e um cadeia de hidrocarbonetos, e são únicos entre moléculas fluorescentes de animais conhecidos, entretanto, sendo semelhantes as encontradas em plantas (NOWOGRODZKI, 2017).

Atualmente, pesquisas realizadas na área médica utilizam a proteína envolvida no processo de emissão de luz de origem bioluminescente (luciferase),

para a detecção de tumores e células cancerígenas (BAKLAUSHEV et al., 2017; REHEMTULLA et al., 2000).

### 1.1.3. Triboluminescência

Triboluminescência ou mecanoluminescência é a emissão espontânea de luz resultante de uma força mecânica aplicada a certos materiais em estado sólido, por meio do contato de fricção, trituração, impacto ou compressão. A triboluminescência também pode ser observada em alguns materiais sólidos quando submetidos a forças intensas capazes de romper as ligações dos materiais, resultando em fraturas (MONETTE et al., 2019; XIE; LI, 2018).

A emissão espontânea de luz devido a energia mecânica absorvida por um material foi observada há centenas de anos. Segundo referências bibliográficas, a triboluminescência foi observada pela primeira vez em 1605, por Sir Francis Bacon, que observou que torrões de açúcar emitiam luz quando raspados com faca. (MONETTE et al., 2019; FENG; SMET, 2018).

A triboluminescência foi encontrada em muitos sólidos, como rochas, quartzo, haleto alcalino, cristais moleculares e alguns materiais orgânicos. Estima-se que quase 50% dos compostos inorgânicos e 30% dos orgânicos sólidos moleculares apresentam triboluminescência, isto porque este fenômeno poderia ser diretamente ativado pelas atividades mecânicas amplamente existentes na vida diária, sem exigir fontes ópticas ou elétricas para haver emissão de fótons. As pesquisas atuais em triboluminescência são focadas principalmente no desenvolvimento de novos materiais, concentrando-se na melhoria de desempenho no que diz respeito a brilho e cor da radiação emitida. Os compostos inorgânicos triboluminescentes desenvolvidos são constituídos por hospedeiros e dopantes luminescentes (WANG; WANG, 2018)

Quando materiais triboluminescentes sofrem carga mecânica, a luminescência emitida é proporcional ao impacto. JHA *et al.* (2018) se baseia nesta relação de proporcionalidade para construção de um aparato experimental utilizado para desenvolvimento de sensores de impacto para registrar informações mecânicas. WANG *et al.* (2015) apresenta um sensor de pressão flexível para coleções de assinaturas seguras, registrando os gráficos manuscritos e os hábitos de assinatura (como a pressão aplicada a cada pixel durante a assinatura e a

velocidade da assinatura realizada). As implementações desses recursos são baseadas na triboluminescência de partículas de ZnS:Mn (ZMPs) para mapeamento instantâneo de pressões de distribuições planas de ponto único e 2D variando de 0,6-50 Mpa, utilizando a triboluminescência como meio de conversão entre tensões mecânicas e emissões de luz visível.

#### 1.1.4. Eletroluminescência

Eletroluminescência é a emissão de luz devido à excitação elétrica de um sistema. Esse processo pode ocorrer em materiais inorgânicos semicondutores, cristais e polímeros orgânicos. A eletroluminescência foi descoberta, por G. Destriau, em 1936 (OLIVEIRA et al., 2006). Destriau observou a emissão de luz a partir de um pó de Sulfeto de Zinco (ZnS) espalhado em óleo de mamona e mantido sob dois eletrodos metálicos, os quais foram submetidos a uma voltagem em corrente alternada. O primeiros dispositivos eletroluminescentes foram baseados em semicondutores em pó, como o ZnS:Mn<sup>2+</sup>, que emitiam luz na faixa de frequência que correspondia a cor verde. Em seguida, foram desenvolvidos outros dispositivos que necessitavam de uma tensão menor para a emissão de luz (PENG et al., 2017). Alguns destes materiais eletroluminescentes são constituídos pela tecnologia de materiais denominada LED (*Light-Emitting Diode* – Diodos Emissores de Luz) e OLED (*Organic Light-Emitting Diode* – Diodo Orgânico Emissor de Luz). O OLED é um diodo emissor de luz (LED) com uma camada de filme orgânico, que quando excitado por uma fonte elétrica emite luz.

A tecnologia baseada em eletroluminescência possibilitou o desenvolvimento de *displays* e telas de televisores (ROPP, 2004; YEN et al., 2006). Segundo MORETTI et al. (2016) materiais eletroluminescentes flexíveis são utilizados no ramo têxtil, na produção de tecidos capazes de emitir luz em pontos específicos, originando *displays* flexíveis, delineando um logo ou uma imagem quando conectado a uma bateria. FRAZÃO et al. (2016) apresenta métodos que utilizam a eletroluminescência para aquisição de imagens para detectar defeitos em células solares de silício, realizando mapeamentos de alta resolução e tempos de aquisição curtos.

#### 1.1.5. Catodoluminescência

A catodoluminescência é a emissão de luz na faixa do espectro de radiação visível, ultravioleta ou infravermelha, proveniente de materiais que são bombardeados por um feixe de elétrons acelerados no vácuo (ADAMS; MACKENZIE, 1998). Na catodoluminescência a fonte de excitação são os raios catódicos, que são elétrons emitidos devido a uma grande diferença de potencial estabelecida entre dois eletrodos, que estão no interior de um tubo submetido ao vácuo. O catodo (eletrodo negativo) tem seus elétrons “arrancados” e atraídos para o anodo (eletrodo positivo). Quando estes elétrons acelerados, com grande energia cinética, se chocam em superfícies de amostras isolantes ou semicondutoras, produzem luminescência.

Enquanto a eletroluminescência utiliza elétrons de baixa energia, a catodoluminescência utiliza elétrons de altas energias para bombardear uma amostra, que vão desde minerais, pedras preciosas (como diamantes), até cerâmicas (OHMAGARI et al., 2018). A catodoluminescência é uma técnica muito utilizada em mineralogia e em vários campos das geociências, como por exemplo, em petrologia para identificação de porosidade em reservatórios de hidrocarbonetos, na identificação de componentes marinhos, no estudo de cerâmicas e de circulação de fluidos (PAGEL et al., 2000).

#### 1.1.6. Termoluminescência

A termoluminescência é a luz produzida pelo aquecimento de um sólido a uma temperatura inferior à da incandescência. A luz só é observada após a exposição da amostra à radiação de alta energia, como raios gama, raios X, e radiação ultravioleta. Portanto, a luz é observada somente após a absorção de energia de uma fonte externa e o calor é uma espécie de “gatilho” para que haja a luminescência (BOS, 2017; KIRSH, 1992). Em outras palavras, quando a radiação incide sobre uma amostra sólida, isolante e dopada (ou com defeitos inerentes ao próprio material) as impurezas absorvem parte desta energia, armazenando-a, e quando aquecida, a amostra é capaz de emitir esta energia absorvida em forma de luz visível.

Com a técnica da termoluminescência é possível datar amostras inorgânicas de sítios arqueológicos, como cerâmicas e tijolos. E além das aplicações

arqueológicas, a termoluminescência é também utilizada em geologia e como uma ferramenta em física do estado sólido, para caracterização de novos materiais. Outra aplicação interessante consiste nos dosímetros termoluminescentes, que medem a dose de radiação ionizante absorvida por meio da intensidade da luz visível emitida por um cristal sensível no detector, quando aquecido. A aplicação à dosimetria data desde 1940, mas foi descrita a primeira vez por Farrington Daniels (1953) e Cameron (1961), com suas pesquisas sobre o uso do LiF (fluoreto de lítio) como dosímetro termoluminescente. Atualmente, muitas pesquisas ainda são realizadas para aperfeiçoamento de dosímetros termoluminescentes (SCHARMANN,1981; BULL, 1986).

#### 1.1.7. Fotoluminescência

A fotoluminescência ocorre quando um sistema sofre uma transição do estado fundamental para um estado energético superior, devido à absorção de energia luminosa (fótons). Buscando a estabilidade, o átomo tende a decair para níveis energéticos mais baixos, para retornar ao seu estado fundamental, emitindo a energia excedente por meio de fótons. De acordo com o decaimento caracteriza-se a luminescência como fluorescência ou fosforescência.

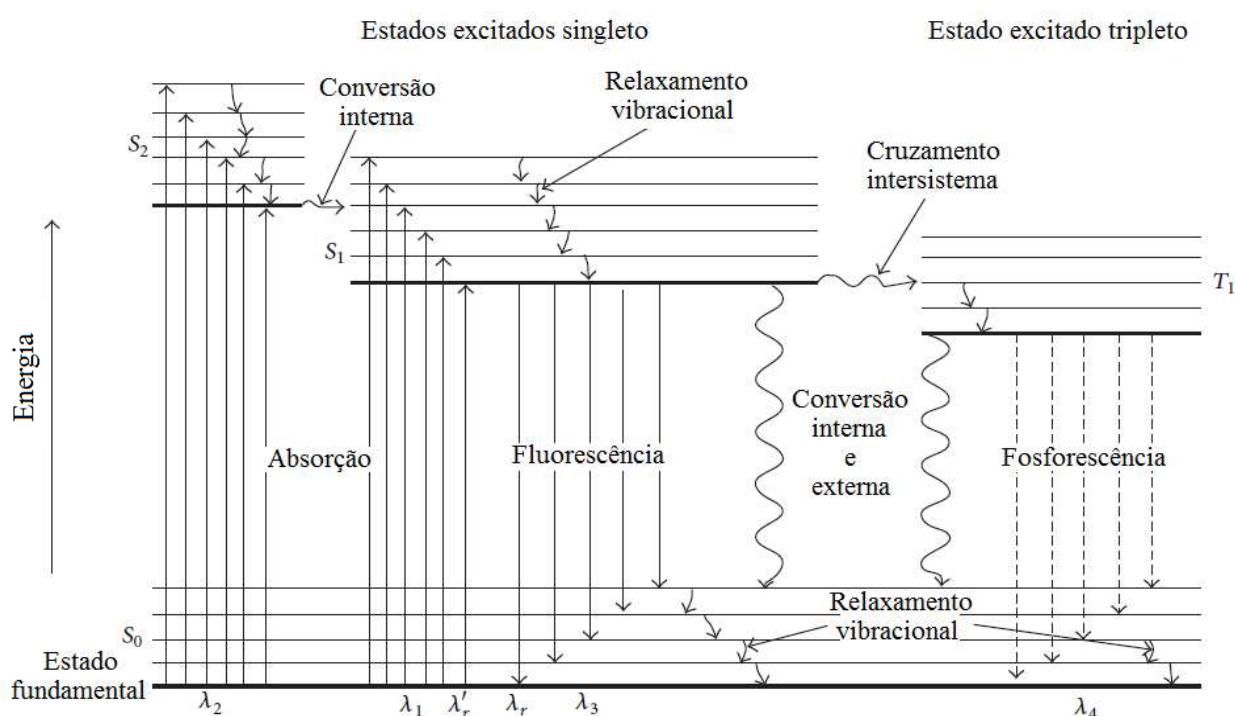
A fluorescência se dá quando o sistema decai do estado excitado para o estado fundamental, sendo os dois estados com a mesma multiplicidade de spin. Em outras palavras, a luminescência é resultado da emissão de luz provocada por um elétron em um estado excitado singleto que quando decai ao estado fundamental não muda a orientação do spin, configurando uma transição permitida por spin. Por ser um processo cuja transição ocorre rapidamente, sem inversão de spin, o tempo de decaimento da intensidade da luz visível emitida é mais curto, por volta da ordem de  $10^{-6} - 10^{-9}$  s.

A fosforescência ocorre quando o sistema decai para um estado de menor energia – intermediário – que não é o estado fundamental. Este processo é denominado de cruzamento intersistema, que consiste em uma transição onde há mudança de multiplicidade de spin, isto é, há uma mudança na orientação do spin e, portanto, o elétron passa a um estado excitado intermediário tripleto. Este processo de decaimento configura uma transição não permitida por spin, segundo a Regra de Hund. Consequentemente, o tempo de decaimento da intensidade da luz visível

emitida é mais longo do que na fluorescência (ATKINS; PAULA, 2008; HURTUBISE; 1990; SKOOG et al., 2017). É possível observar a fosforescência por cerca de segundos ou até mesmo horas. Sendo assim, a fluorescência tende a desaparecer quase que imediatamente após a fonte cessar de emitir radiação, enquanto que a fosforescência permanece por um tempo maior, por isto que sua intensidade diminui lentamente em comparação à primeira.

A fluorescência e a fosforescência são emissões espontâneas (decaimentos radiativos), mas como já foi tratado em tópicos anteriores, antes de ocorrer uma emissão espontânea é possível haver perdas de energia por decaimento não-radiativo. Os diferentes tipos de transições radiativas e não-radiativa podem ser observados no diagrama de Jablonski (Figura 4), utilizado para compreender vários processos que podem ocorrer em decaimentos de moléculas em estados excitados (ATKINS; PAULA, 2008).

Figura 4 – Diagrama de Jablonski.



Legenda: Diagrama de Jablonski. Na ilustração do diagrama,  $S_0$  representa o estado fundamental,  $S_1$  o primeiro estado excitado de menor energia,  $T_1$  o estado tripleto excitado e  $S_2$  o segundo estado excitado singlete de maior energia. As setas retas indicam absorção (apontando para cima) ou emissão (apontando para baixo) de fótons em transições radiativas e as setas onduladas representam as emissões não-radiativas (SOTOMAYOR et al., 2008).

Fonte: FERREJA et al., 2013, p. 2. Adaptado pela autora.



No diagrama de Jablonski, o cruzamento intersistema é uma transição não-radiativa entre estados de diferentes multiplicidades de spin, ocasionando uma passagem para um estado tripleto excitado. As transições de moléculas de estados tripleto e singleto ocorrem na presença de acoplamento spin-órbita. Espera-se o cruzamento intersistema quando o átomo é moderadamente pesado (como é o caso do enxofre, iodo e bromo), pois o acoplamento spin-órbita será grande, indicando maior possibilidade de fosforescência. Em materiais sólidos a fosforescência é mais intensa, pois as transferências de energia são menos eficientes e o cruzamento intersistema demora a ocorrer (ATKINS; PAULA, 2008).

Caso um sistema não apresente luminescência, o mesmo pode retornar ao seu estado fundamental convertendo a energia em vibração molecular, liberando toda energia excedente em calor. Denominamos este processo de conversão interna. A conversão externa é um processo não-radiativo de transferência de energia entre moléculas excitadas e solventes ou outros solutos. Este fenômeno é observado pela diminuição da temperatura, aumento de viscosidade de uma solução e alteração na intensidade da luminescência (FEREJA et al., 2013; SKOOG et al., 2017). Diferentemente dos orbitais atômicos, o diagrama de Jablonski demonstra os níveis de energia em orbitais moleculares. Com isto, é ilustrado além dos níveis de energia ( $S_0$ ,  $S_1$  e  $S_2$ ), são apresentados os subníveis de cada nível de energia, representados por linhas finas horizontais, que são os níveis vibracionais e rotacionais das moléculas.

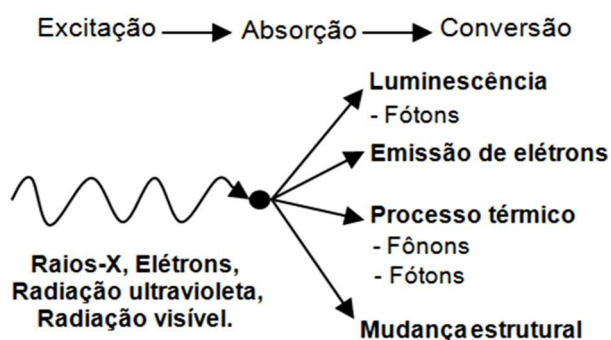
Observando o diagrama de Jablonski, as moléculas excitadas perdem parte da energia por decaimento não-radiativo, devido ao relaxamento vibracional e conversão intersistema, por exemplo, e com isso a energia de emissão passa a ser menor que a de absorção, pois sempre há perdas, através das transições não-radiativas. Em vista disto, a luminescência, normalmente, ocorre em energias mais baixas que as absorvidas pelo sistema, apresentando comprimentos de onda maiores que os comprimentos de onda de absorção (LAKOWICZ, 2006).

## 1.2. Luminescência em Sólidos Inorgânicos

Quando um sólido absorve fótons ou partículas carregadas, vários processos de conversão de energia são possíveis. As diversas emissões possíveis são descritas na Figura 5. As emissões são derivadas dos processos de conversão de

energia, onde na maioria dos casos, essa energia assume a forma de vibrações mecânicas (emissão de fônons), mas há situações em que a energia pode ser irradiada sob a forma luminescência (emissão de fótons) (MELLO; BIASI, 1975).

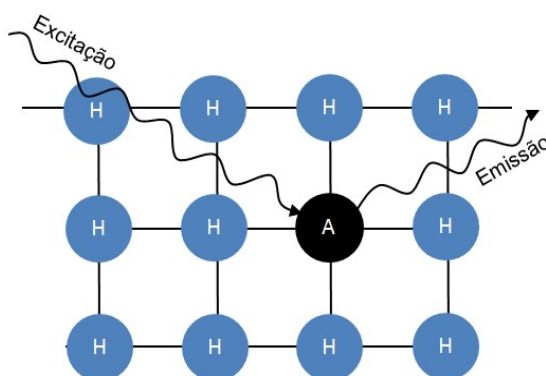
Figura 5 – Processo de excitação e emissão em um sólido.



Legenda: Conversão da energia de excitação em sólidos.  
Fonte: DELUCA, 1980, p. 541. Adaptado pela autora.

Os sólidos luminescentes possuem a propriedade de absorver energia em certa frequência e emitir parte da energia absorvida como energia radiante, com frequência característica do íon dopante (WILLIAMS; EYRING, 1947). Os sólidos cristalinos inorgânicos luminescentes (Figura 6), também chamados de fósforos, são materiais formados, em maior parte, por um hospedeiro (H). Entretanto, a emissão de radiação luminosa característica não se dá pelo hospedeiro, mas por um ativador (A), que nada mais é do que uma pequena concentração de íon de impureza, também chamado de íon dopante, inserido na rede hospedeira (H).

Figura 6 – Sólido cristalino inorgânico luminescente.



Legenda: Ativador (A) inserido em rede cristalina hospedeira (H). O ativador absorve a energia de excitação e emite luminescência característica.  
Fonte: DELUCA, 1980, p. 541. Adaptado pela autora.

As características de um sólido luminescente dependem de alguns fatores, como a composição do material hospedeiro e o grau de pureza dos compostos que o constituem. Se o material no processo de síntese for contaminado por impurezas (que não sejam o íon dopante) é possível que ele tenha apenas uma fração de sua eficiência. Estes materiais também apresentam uma temperatura de transição, na qual acima, a eficiência da luminescência diminui (DELUCA, 1980).

### 1.3. Cerâmicas Avançadas

Cerâmicas avançadas são compostos cristalinos, inorgânicos e não metálicos, formados por nitretos, carbonetos ou óxidos, obtidos por um refinamento de cerâmicas naturais por processos apurados quando comparado com uma cerâmica comum, de forma que suas propriedades são influenciadas diretamente pela qualidade das matérias primas que o constituem. Desta forma, é necessário um máximo controle a fim de preservar o alto grau de pureza das matérias primas em todo o processo de síntese (ASKELAND; FULAY; WRIGHT, 2010; GASPAROTTO, 2007; COSTA, 2019).

Muito se tem estudado sobre as cerâmicas avançadas como rede cristalina hospedeira para produção de sólidos luminescentes. Estas cerâmicas, também conhecidas por cerâmica de alto desempenho, possuem custo de produção relativamente baixo e ampla aplicação nos mais diversos setores tecnológicos (ASKELAND; FULAY; WRIGHT, 2010).

As cerâmicas de alto desempenho se valem de um largo *gap* óptico em sua estrutura de banda eletrônica, ou alternativamente, se beneficiam da existência de estados eletrônicos localizados dentro do *gap* associado à presença de defeitos ou impurezas. Um *gap* óptico consiste em uma faixa de energia entre a banda de valência e condução em um sólido, em que nela não há estados eletrônicos de energia. O *gap* óptico é o limiar para absorção de fótons havendo transições de energia.

Nas cerâmicas de alto desempenho, as impurezas opticamente ativas são os metais de transição ou terras raras. Como regra geral, os íons de metais de transição produzem bandas de absorção e emissão largas, enquanto as transições ópticas de íons de terras raras são estreitas. As bandas de absorção e emissão largas em metais de transição se deve ao forte acoplamento elétron-vibração entre

os níveis d dos elétrons opticamente ativos. Cerâmicas dopadas com íons opticamente ativos são comumente utilizadas na fabricação de fósforos para lâmpadas de fluorescência, por exemplo, o halofosfato ( $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F},\text{Cl}):\text{Sb}^{3+}, \text{Mn}^{2+}$ ) foi usado para luz branca,  $\text{Eu}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$  para luz vermelha, o  $\text{Tb}^{3+}$  e  $\text{Ce}^{3+}:\text{LaPO}_4$  para luzes verde e azul, respectivamente (ORERA, MERINO, 2015).

#### 1.4. Aplicações da Cerâmica Avançada $\text{LiZnNbO}_4$

Muitos materiais cerâmicos de alto desempenho são desenvolvidos para análise de suas propriedades ópticas, com o objetivo de desenvolver novas técnicas de síntese que possam melhorar a eficiência das cerâmicas avançadas e promover testes visando futuras aplicações tecnológicas. PANG e ZHOU (2010) investigaram a cerâmica avançada  $\text{LiZnNbO}_4$  como um material dielétrico de micro-ondas. As análises feitas por difração de raios X da estrutura do composto  $\text{LiZnNbO}_4$  e a sua luminescência foram utilizadas para verificar a melhoria da capacidade relacionada às propriedades dielétricas e de microondas de cerâmicas de alto desempenho. CHEN; YANG (2013), utilizam o composto  $\text{LiZnNbO}_4$  como dopagem em uma cerâmica  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  com vidro de zicborato de lítio (LZB) para ajustar o coeficiente de temperatura da frequência de ressonância para próximo de zero.

Na literatura, diversos trabalhos descrevem as características cristalográficas do composto  $\text{LiZnNbO}_4$  (CHEN; YANG, 2013; MARIN; O'KEEFFE; PARTIN, 1994) e muito se tem discutido acerca dos materiais cerâmicos de alto desempenho dopados com  $\text{Co}^{2+}$  (ZHOU et al., 2016), mas poucos trabalhos abordam a análise das propriedades ópticas do composto do  $\text{LiZnNbO}_4$  com  $\text{Co}^{2+}$  como impureza substitucional. HUANG *et al.* (2018) pesquisou as propriedades fotoluminescentes envolvendo a emissão de impurezas  $\text{Eu}^{3+}$  na estrutura  $\text{LiZnNbO}_4$ , em que foram observadas faixas estreitas na região visível do espectro eletromagnético. Recentemente, em SANTOS *et al.* (2017), foram obtidos os dados cristalográficos por difração de raios X em pó de amostras de  $\text{LiZnNbO}_4:\text{Co}^{2+}$ , sintetizadas por método químico, cuja identificação das fases foi obtida pelo refinamento de Rietveld e o espectro de emissão da amostra apresentou uma banda ampla e intensa, à temperatura ambiente e à pressão atmosférica.

Em consonância com as pesquisas citadas, esta dissertação visa tratar a síntese pelo método do acetato e análise da amostra  $\text{LiZnNbO}_4$  com dopagens

variadas do cátion  $\text{Co}^{2+}$ , a fim de investigar as suas propriedades ópticas por espectroscopia de fotoluminescência e suas características cristalográficas por direção de raios X, tendo como objetivo verificar se as bandas de emissão observadas nos materiais de concentrações de 1,0%, 5,0% e 50,0% de  $\text{Co}^{2+}$  são promissores para serem utilizados como fontes de radiação sintonizáveis à temperatura ambiente.

## **2. TEORIA DO CAMPO CRISTALINO E DESDOBRAMENTOS DE ENERGIA**

### **2.1. Introdução à Teoria do Campo Cristalino**

A Teoria do Campo Cristalino (TCC) é um modelo de ligação química desenvolvida para sólidos cristalinos, criado pelo físico Hans Bethe, em 1929 e que posteriormente foi ampliada por Van Vleck, com a Teoria dos Campos Ligantes (TCL), onde a covalência passou a ser levada em consideração (CRICHTON, 2012). A TCC descreve a interação entre as cargas elétricas de um cátion (que neste trabalho é representado por um íon de metal de transição) e os ânions circundantes (ligantes) de um complexo molecular (KEPPLER, 1998).

Na TCC os ligantes representam cargas pontuais negativas, enquanto o cátion de metal de transição é uma carga pontual positiva, ocupando o centro da rede hospedeira. A interação entre o cátion e os ligantes do complexo resulta em um potencial puramente eletrostático, chamado de campo cristalino. Este campo é gerado pelos ânions no ponto ocupado pelo cátion, resultando em perturbações na energia dos orbitais incompletos  $d$  do íon metal de transição. É importante analisar dois efeitos do campo cristalino: a simetria e a intensidade do campo produzido pela interação entre o cátion e os ligantes. Devido às mudanças nos orbitais  $d$  do íon de impureza provocadas pelo campo cristalino, as transições energéticas estarão associadas diretamente com a posição e a simetria dos ligantes circundantes (BURNS, 1993). A energia relacionada com as mudanças dos orbitais  $d$  é descrita por meio da mecânica quântica, através de autovalores de energia do Hamiltoniano que representa a interação íon-rede, conforme é discutido nos tópicos seguintes.

### **2.2. Hamiltoniano de um Íon Livre Inserido em Campo Cristalino**

Um complexo possui um íon metálico ligado a um certo número de ligantes. Os compostos que contêm complexos são conhecidos como compostos de coordenação, em que na maioria dos casos contêm íons de metais de transição. Estes compostos são formados por ligantes (que possuem elétrons não compartilhados) e um íon metal de transição (que possui orbitais de valência vazios) (BROWN et al., 2005). Um sistema de compostos de coordenação é determinado pela equação de Schrödinger (BERSUKER, 2010):

$$H\psi_i = E_i\psi_i \quad (1)$$

Onde  $\psi_i$  são autofunções do centro óptico e H representa um hamiltoniano que inclui as diferentes interações dos elétrons de valência do centro óptico com a rede. Os níveis de energia  $E_i$  são determinados resolvendo a equação de Schrödinger e a partir dos níveis de energia é possível encontrar as bandas de absorção e emissão óptica do íon dopante.

As interações íon-rede podem ser descritas pelo Hamiltoniano H, apresentado na Equação (2):

$$H = H_0 + H_{ee} + H_{ls} + H_{cf} \quad (2)$$

Os termos do Hamiltoniano H representam as energias relacionadas às interações que ocorrem no íon dopante metal de transição, dos quais,  $H_0$  é a energia de interação elétron-núcleo;  $H_{ee}$  é a interação elétron-elétron;  $H_{ls}$  representa o acoplamento spin-órbita; e  $H_{cf}$  é o efeito do campo cristalino sobre o íon. Nos tópicos seguintes, cada termo do Hamiltoniano H será descrito de forma detalhada.

### 2.2.1. Interação Elétron-núcleo ( $H_0$ )

O termo  $H_0$  corresponde ao somatório que inclui todas as interações interatômicas entre os  $n$  elétrons do orbital incompleto com o núcleo do íon dopante (BERSUKER, 2010).

$$H_0 = \sum_{i=1}^n \left( \frac{\vec{p}_i^2}{2m} - \frac{e^2 Z}{4\pi\epsilon_0 r_i} \right) \quad (3)$$

O primeiro termo de  $H_0$  descreve a energia cinética dos  $n$  elétrons do orbital incompleto d do cátion e o segundo termo denota a energia potencial derivada da interação Coulombiana entre os  $n$  elétrons com o núcleo, onde  $m$  é a massa do elétron,  $\vec{p}_i$  é o momento linear do  $i$ -ésimo elétron,  $e$  é a carga do elétron,  $Z$  é o número atômico do íon dopante,  $r_i$  é a distância entre o  $i$ -ésimo elétron e o núcleo do

íon central de impureza e  $n$  é o número de elétrons que ocupam o orbital incompleto d do íon dopante.

### 2.2.2. Interação Elétron-elétron ( $H_{ee}$ )

O termo  $H_{ee}$ , representa a interação Coulombiana de repulsão inter-eletrônica causada pela aproximação dos ligantes com os  $n$  elétrons do orbital d do íon dopante metal de transição (BERSUKER, 2010):

$$H_{ee} = \frac{1}{2} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^n \sum_{i \neq j}^n \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (4)$$

Onde  $e$  é a carga do elétron,  $n$  é o número de elétrons que ocupam o orbital incompleto d do cátion e  $|\vec{r}_i - \vec{r}_j|$  é a distância média entre o  $i$ -ésimo e  $j$ -ésimo elétron, sendo  $i \neq j$ .

### 2.2.3. Interação Spin-órbita ( $H_{ls}$ )

O termo  $H_{ls}$  corresponde ao acoplamento spin-órbita. Para átomos com baixo número atômico o efeito de repulsão elétron-elétron é maior do que o efeito spin-órbita, já para átomos com números atômicos altos o efeito spin-órbita é maior que a interação Coulombiana de repulsão entre elétrons. O autovalor do Hamiltoniano  $H_{ls}$  determina o parâmetro de acoplamento spin-órbita  $\xi(\vec{r}_i)$  (HENDERSON; BARTRAM, 2000).

$$H_{ls} = \sum_{i=1}^n \xi(\vec{r}_i) \vec{l}_i \cdot \vec{s}_i \quad (5)$$

Onde  $\vec{l}_i$  corresponde ao momento angular orbital do  $i$ -ésimo elétron e  $\vec{s}_i$  é momento angular de spin do  $i$ -ésimo elétron.

### 2.2.4. Efeito do Campo Cristalino ( $H_{cf}$ )

Este termo representa a energia de interação entre os elétrons dos orbitais d com o campo cristalino eletrostático (HENDERSON; BARTRAM, 2000), ou seja, é a



interação entre o íon e o campo cristalino, gerando um potencial eletrostático na posição onde se situa o cátion:

$$H_{cf} = \sum_{i=1}^n eV(r_i, \theta_i, \phi_i) \quad (6)$$

Na Equação (6),  $n$  é o número de elétrons que ocupam o orbital incompleto  $d$  do íon dopante,  $e$  é a carga do elétron e  $V(r_i, \theta_i, \phi_i)$  é o potencial eletrostático na posição  $(r_i, \theta_i, \phi_i)$ , dada em coordenadas esféricas do  $i$ -ésimo elétron de valência do íon dopante. Neste termo, assim como nos demais, a soma é estendida ao número total de elétrons de valência ( $n$ ) (SOLÉ; BAUSÁ; JAQUE, 2005).

Por fim, o Hamiltoniano de interação íon-rede pode ser reescrito como visto na Equação (7):

$$H = \sum_{i=1}^n \left( \frac{\vec{p}_i^2}{2m} - \frac{e^2 Z}{4\pi\epsilon_0 r_i} \right) + \frac{1}{2} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^n \sum_{i \neq j}^n \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \sum_{i=1}^n \xi(\vec{r}_i) \vec{l}_i \cdot \vec{s}_i + \sum_{i=1}^n eV(r_i, \theta_i, \phi_i) \quad (7)$$

Os métodos de determinação de estados próprios e valores próprios do Hamiltoniano  $H$  (Equação (7)) identificam a intensidade do campo cristalino. A classificação do campo cristalino pode ser identificada por meio de três regimes distintos:

#### 2.2.4.1. Campo Cristalino Fraco: $H_{cf} < H_{ls} < H_{ee}$

Os Hamiltonianos  $H_{ee}$  e  $H_{ls}$  correspondem aos termos de íon livre e  $H_{cf}$  é considerado como uma perturbação. No campo fraco a contribuição do campo cristalino ( $H_{cf}$ ) é muito menor que as interações elétron-elétron ( $H_{ee}$ ) e spin-órbita ( $H_{ls}$ ). Esta abordagem de campo fraco é mais apropriada para íons actínídeos ( $5f^n$ ) e íons terras-raras ( $4f^n$ ), uma vez que para os íons terras-raras os elétrons opticamente ativos se encontram em subcamadas mais internas, protegidos dos efeitos do campo cristalino pelas camadas externas  $5s^2 5p^6$  (HENDERSON; BARTRAM, 2000). Os desdobramentos de energia provocados pela influência do campo cristalino fraco são da ordem de  $50 - 400 \text{ cm}^{-1}$ .

#### 2.2.4.2. Campo Cristalino Intermediário: $H_{ls} < H_{cf} < H_{ee}$

Para o campo cristalino intermediário, o termo de campo cristalino ( $H_{cf}$ ) é maior que a interação spin-órbita ( $H_{ls}$ ), entretanto, ainda é menor do que a interação elétron-elétron ( $H_{ee}$ ). Assim, os elétrons do orbital d sofrerão a influência do campo cristalino. Este efeito é mais comumente observado em íons metais de transição ( $3d^n$ ) do mesmo grupo do cobalto. Para íons que estão submetidos a um campo cristalino intermediário os desdobramentos de energia são da ordem de  $10.000 - 20.000 \text{ cm}^{-1}$ .

#### 2.2.4.3. Campo Cristalino Forte: $H_{ls} < H_{ee} < H_{cf}$

Neste caso o campo cristalino ( $H_{cf}$ ) é o termo de maior influência entre os demais e se caracteriza por ser maior que a interação inter-eletrônica ( $H_{ee}$ ). Para campos cristalinos com intensidade forte, o acoplamento spin-órbita é considerado como uma perturbação (HENDERSON; BARTRAM, 2000). O campo cristalino forte pode ser encontrado em íons do grupo  $4d^n$  e  $5d^n$  e se aplica também a íons metal de transição em algumas redes cristalinas (SOLÉ; BAUSÁ; JAQUE, 2005). Os desdobramentos de energia para este tipo de campo são maiores que  $20.000 \text{ cm}^{-1}$ .

Das intensidades das Hamiltonianas que representam o efeito do campo cristalino sobre o cátion central e do efeito de interação inter-eletrônica entre os ligantes e o íon central, obtém-se autovalores de energia que resultam em parâmetros importantes para o estudo das transições de energia sofridas pelo íon dopante. Estes parâmetros serão abordados a seguir.

### 2.3. Parâmetros de Racah

O cálculo dos elementos da matriz diagonal do termo de interação inter-eletrônica, isto é, os autovalores da Hamiltoniana  $H_{ee}$ , resultam nos parâmetros de Racah A, B e C. Esses parâmetros descrevem a força das interações eletrostáticas entre os elétrons. O parâmetro A representa a energia média de repulsão inter-eletrônica total e os parâmetros B e C correspondem às energias de repulsão entre cada um dos elétrons. Os valores B e C são valores experimentais e podem ser obtidos a partir dos dados espectroscópicos empíricos de átomos e íons livres. Para

elétrons do orbital da razão  $\gamma = C/B$  está entre de 4,0 e 4,5. O valor  $\gamma$  não difere muito para diferentes íons e, portanto, em estimativas aproximadas, pode-se assumir que  $C \approx 4,5B$  (BERSUKER, 2010; HENDERSON; IMBUSCH, 1989).

## 2.4. Parâmetro de Campo Cristalino

Na presença do campo cristalino os íons impureza sofrem desdobramentos em seus níveis de energia. Os autovalores de energia do Hamiltoniano  $H_{cf}$  permitem determinar o parâmetro de campo cristalino  $Dq$ , que está relacionado aos desdobramentos de energia do íon livre quando inserido em um campo cristalino (MARFUNIN, 1979).

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

Onde  $Dq$  depende da intensidade da carga efetiva dos ligantes ( $Q$ ), do raio médio do orbital ( $\langle r \rangle$ ) e da distância entre o íon e o ligante da rede ( $R$ ). A carga efetiva dos ligantes é a carga sentida pelos elétrons mais externos do cátion, devido a influência dos ligantes.

Pela Equação (8), podemos observar que o desdobramento de energia, definido pelo parâmetro  $Dq$ , será tão maior, quanto maior for o raio médio,  $\langle r \rangle$ , do orbital do cátion. Em função de  $Dq$  pode-se definir o parâmetro de energia de desdobramento do campo cristalino:

$$\Delta = 10Dq \quad (9)$$

Na seção 2.5.2 será compreendido de forma mais aprofundada a função do parâmetro  $\Delta$  nos desdobramentos de energia dos orbitais do íon livre, provocados pelo campo cristalino da rede hospedeira.

## 2.5. Orbitais Eletrônicos e Desdobramentos de Níveis de Energia

Os vários níveis de energia no átomo são compostos de um ou mais orbitais, sendo cada um deles caracterizado com uma energia específica. O orbital é a região

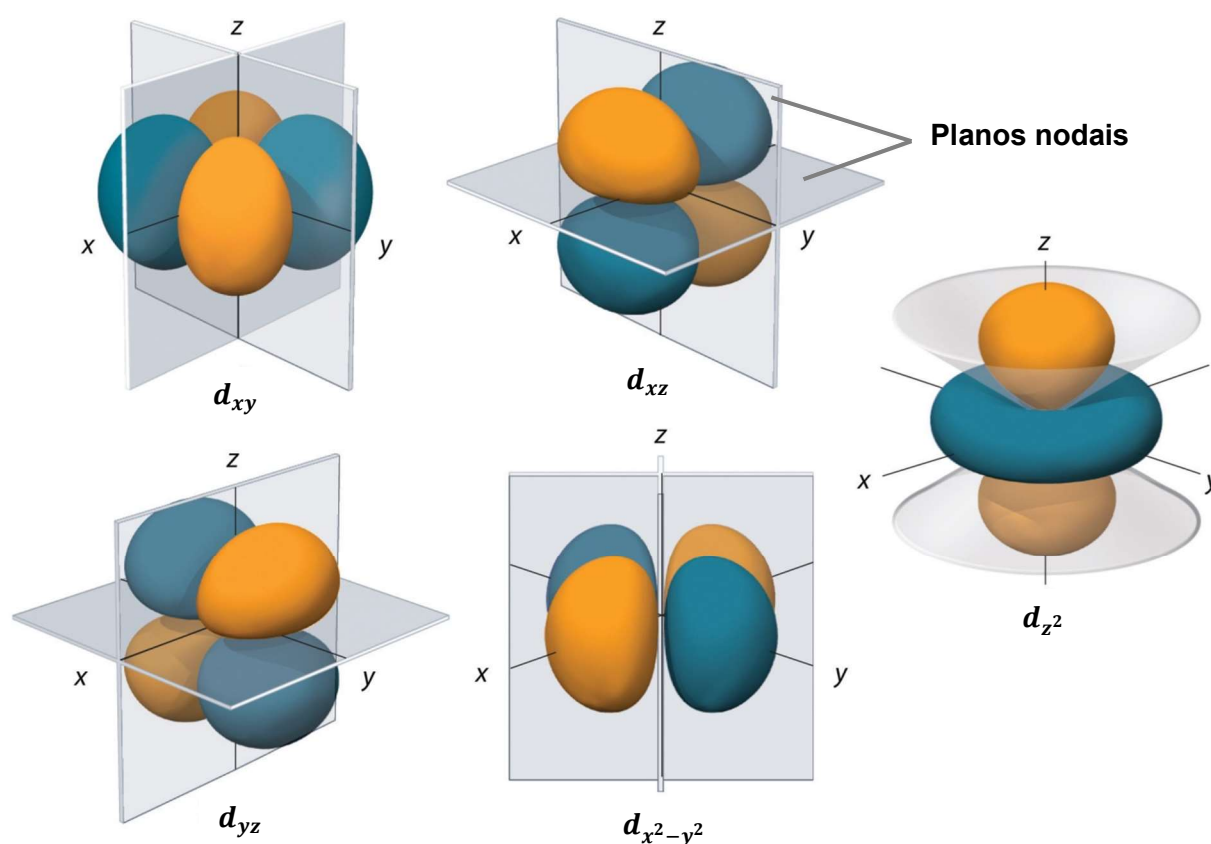
em torno do núcleo onde existe uma probabilidade diferente de zero de encontrar elétrons. Nos átomos que contêm mais de um elétron, a distribuição destes em torno do núcleo é determinada pelo número de níveis de energia que estão ocupados. As funções de onda que descrevem os orbitais são caracterizadas pelos valores de três números quânticos:

- **Número quântico principal ( $n$ ):** determina a energia do orbital em sistemas monoelétrônicos, como o hidrogênio, e é o determinante principal da energia em sistemas multieletrônicos.
- **Número quântico secundário ou azimutal ( $l$ ):** determina a forma de um orbital e, até certo ponto, sua energia. Para qualquer camada  $l$ , os valores possíveis variam de 0, 1, 2, 3,..., até, no máximo,  $n - 1$ . Cada valor de  $l$  é associado a subcamadas específicas (s ( $l = 0$ ), p ( $l = 1$ ), d ( $l = 2$ ), f ( $l = 3$ ),...). Os valores de  $l$  dão o número de superfícies nodais que passam através do núcleo, assim para orbitais s ( $l = 0$ ) não há superfície nodal, mas para orbitais p ( $l = 1$ ) existe uma superfície nodal planar e para os orbitais d ( $l = 2$ ) duas superfícies nodais e assim sucessivamente. A superfície nodal se refere a regiões com probabilidade nula de haver densidade eletrônica.
- **Número quântico magnético ( $m$ ):** determina a orientação de um orbital dentro de uma subcamada, em relação a outros orbitais. Os valores de  $m$  variam de  $-l$  a  $+l$ .
- **Número quântico de spin ( $s$ ):** está relacionado com o movimento de rotação do elétron em torno de seu próprio eixo. Os valores assumidos para este número quântico são apenas dois,  $-\frac{1}{2}$  e  $+\frac{1}{2}$ , pois os elétrons giram em apenas duas direções. O spin alto está associado a  $s = +\frac{1}{2}$  e o spin baixo a  $s = -\frac{1}{2}$ . O número quântico de spin ( $s$ ) representa a direção de um elétron em um dos orbitais de um subnível.

A subcamada 3d tem número quântico secundário  $l = 2$ , o que caracteriza um número quântico magnético com valores  $m = -2, -1, 0, 1, 2$ . O número quântico

magnético indica quantos orbitais estarão associados a uma subcamada, e no caso dos metais de transição, cinco orbitais estão associados à subcamada 3d:  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$ ,  $d_{x^2-y^2}$ ,  $d_{z^2}$ . Tais orbitais são denominados degenerados, pois possuem o mesmo nível de energia no estado fundamental, e, por isso, têm o mesmo número quântico principal ( $n = 3$ ). Os cinco estados orbitais são os cinco possíveis estados angulares de um único elétron d.

Figura 7 – Orbitais eletrônicos d.



Legenda: Orbitais d. Os orbitais  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$ ,  $d_{x^2-y^2}$  tem quatro lóbulos dispostos em um plano que é interseccionado por dois planos nodais perpendiculares. O orbital  $d_{z^2}$ , tem uma forma diferente com superfície nodal não plana. A coloração dos lóbulos em laranja e azul representam as regiões onde há maior densidade eletrônica, e, portanto, maior probabilidade de encontrar elétrons (HALPERN, 2021).

Fonte: HALPERN, 2021.

Na representação observada na Figura 7 os orbitais d apresentam duas superfícies nodais, quatro planas, referentes aos orbitais  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$ ,  $d_{x^2-y^2}$  e uma superfície não plana referente ao orbital  $d_{z^2}$  (SANTOS; CARVALHO; LIMA, 2015).

Os três orbitais  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$  são orientados no espaço de tal forma que os lóbulos de densidade eletrônica estão na região entre os eixos coordenados (x, y e

z) e os lóbulos de densidade eletrônica do orbital  $d_{x^2-y^2}$  são orientados exatamente ao longo dos eixos x e y. O orbital  $d_{z^2}$  tem uma forma distinta dos demais, pois além do lóbulo de densidade eletrônica estar orientado diretamente no eixo z, há a combinação de uma densidade de probabilidade de elétron adicional em forma de rosca, no plano x e y (BERSUKER, 2010; BROWN et al., 2005).

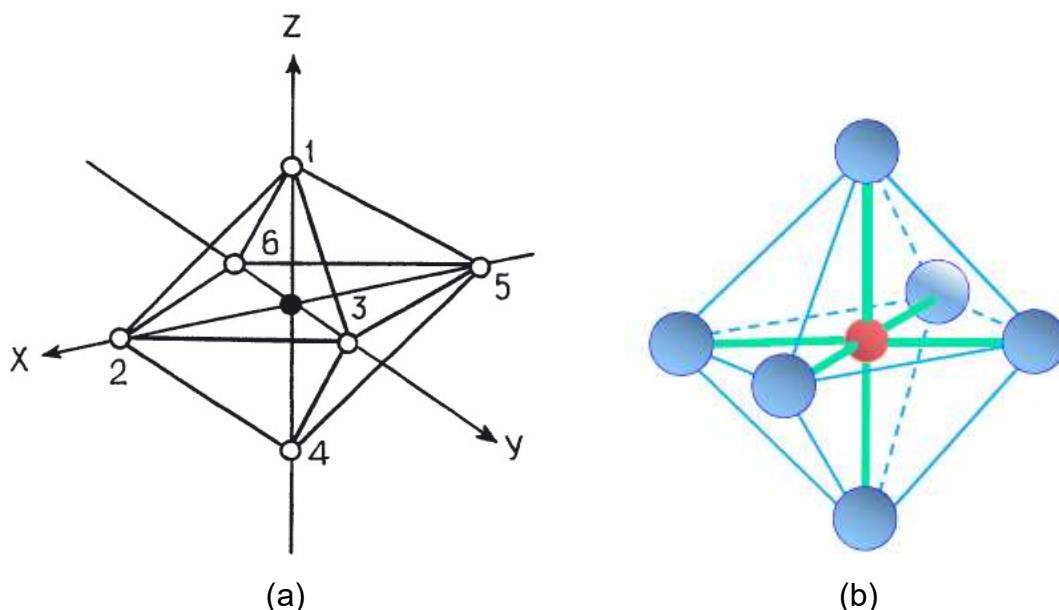
O cobalto divalente ( $\text{Co}^{2+}$ ) tem a distribuição eletrônica representada por  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^7$  e seu íon livre possui em sua última camada a mesma configuração dos orbitais d ilustrados na Figura 7. Entretanto, ao inserir o íon livre  $\text{Co}^{2+}$  em uma rede cristalina hospedeira, com uma simetria específica, haverá um desdobramento de energia nos orbitais d do íon livre, o qual dependerá da posição dos ligantes (simetria do campo cristalino) em relação aos orbitais do íon. Dependendo da simetria, os ligantes podem interagir mais com um orbital do que com outro, definindo o desdobramento de energia dos orbitais do íon inserido na rede. Os desdobramentos dos orbitais d podem assumir duas classificações ao serem inseridos em um campo cristalino: orbitais triplamente degenerados ou orbitais duplamente degenerados.

### 2.5.1. Campo Cristalino Octaédrico

Em uma simetria octaédrica (Figura 8), a disposição espacial dos ligantes em torno do íon central forma um octaedro. Dependendo da configuração de cada orbital d do íon de impureza, as interações com os ligantes podem ocorrer de forma distinta, influenciando diretamente no desdobramento de energia dos orbitais d.

Em complexos octaédricos os elétrons dos orbitais  $d_{x^2-y^2}$  e  $d_{z^2}$  estão sujeitos a uma repulsão eletrostática mais forte, isto porque estes orbitais se encontram mais próximos dos ligantes do que os elétrons dos orbitais  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$  e  $d_{yz}$ . Assim, sob a influência eletrostática dos ligantes (ânions) os níveis de energia dos orbitais, que para o íon livre eram degenerados, tornam-se diferentes, pois são desdobrados pela ação do campo cristalino. Com isto, os orbitais  $d_{x^2-y^2}$  e  $d_{z^2}$  passam a ter um maior nível de energia, devido a maior repulsão eletrostática, do que os orbitais  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$  e  $d_{yz}$ .

Figura 8 – Simetria octaédrica.



Legenda: Átomos em um complexo octaédrico: (a) ligantes numerados de 1 a 6; (b) ligantes e cátion central com cores ilustrativas. Em azul são representados os ligantes e em vermelho o íon central.

Fonte: BERSUKER, 2010, p. 87 (a); SUN, 2014, p. 5 (b).

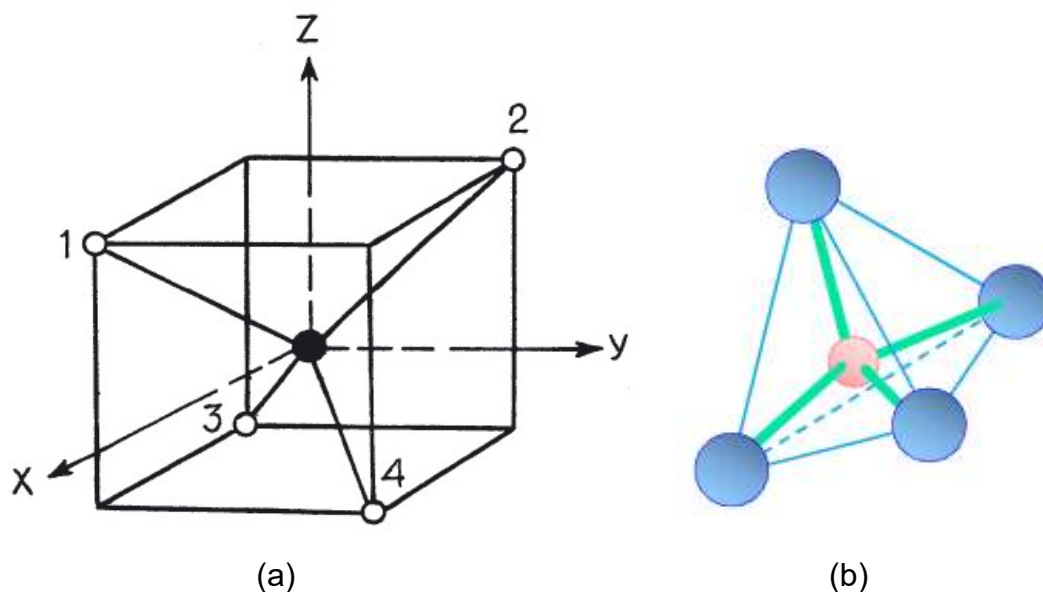
Todos os três orbitais  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$  e  $d_{yz}$  são totalmente equivalentes com relação aos seis ligantes e, portanto, eles têm a mesma energia, formando um termo triplamente degenerado ( $t_{2g}$ ) e os dois orbitais  $d_{x^2-y^2}$  e  $d_{z^2}$  de maior nível de energia, formam um termo duplamente degenerado ( $e_g$ ) (BERSUKER, 2010).

### 2.5.2. Campo Cristalino Tetraédrico

Em uma simetria tetraédrica os ligantes formam um tetraedro com o cátion ocupando o centro da simetria (Figura 9).

No complexo tetraédrico os quatro ligantes estão muito próximos aos lóbulos dos orbitais  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$  e  $d_{yz}$  ( $t_2$ ) resultando em uma maior repulsão eletrônica devido a maior proximidade entre os ligantes e os elétrons destes orbitais. Portanto, os níveis de energia dos orbitais  $t_2$  são superiores aos níveis de energia dos orbitais  $d_{x^2-y^2}$  e  $d_{z^2}$  ( $e$ ). Em contraste ao caso octaédrico, o nível de energia dos orbitais  $t_2$  é maior do que o nível de energia dos orbitais  $e$  (Figura 10).

Figura 9 – Simetria tetraédrica.



Legenda: Átomos em um complexo tetraédrico: (a) ligantes numerados de 1 a 4; (b) ligantes e cátion central com cores ilustrativas. Em azul estão representados os ligantes e em rosa o íon central.

Fonte: BERSUKER, 2010, p. 87 (a); SUN, 2014, p. 5 (b).

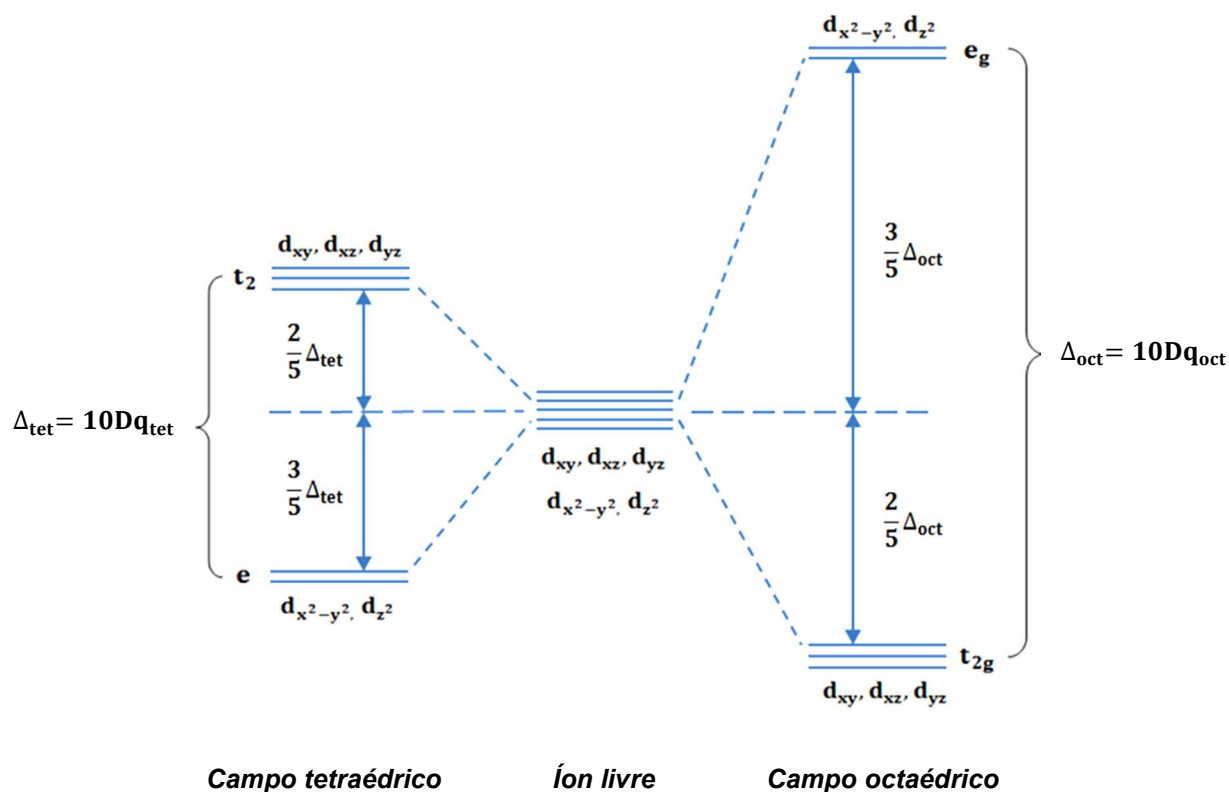
Os principais parâmetros da divisão dos termos  $d^n$  em campos octaédricos e tetraédricos é a diferença de níveis de energia entre os estados dos orbitais triplamente degenerados e duplamente degenerados que geralmente é denotado por  $\Delta = 10Dq$  (Figura 10). Os desdobramentos dos níveis de energia em um campo tetraédrico ( $\Delta_{tet} = 10Dq_{tet}$ ) são menores que em um campo octaédrico ( $\Delta_{oct} = 10Dq_{oct}$ ), isto porque na simetria tetraédrica há menos ligantes que na simetria octaédrica, diminuindo assim a intensidade da interação eletrostática entre os elétrons dos orbitais d e os ligantes (BERSUKER, 2010).

Na simetria octaédrica os orbitais  $e_g$  ( $d_{x^2-y^2}$  e  $d_{z^2}$ ) são repelidos com um parâmetro de campo cristalino de  $3/5\Delta_{oct}$ , em relação aos estados degenerados dos orbitais d do íon livre, enquanto que os orbitais  $t_{2g}$  ( $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$  e  $d_{yz}$ ) são repelidos com um parâmetro de  $2/5\Delta_{oct}$ , em relação aos estados degenerados dos orbitais d do íon livre (Figura 8) (HUHEEY et al., 1993). Ao comparar os dois orbitais nesta simetria, nota-se que o desdobramento dos orbitais  $e_g$  é superior aos dos orbitais  $t_{2g}$ , o que significa que a repulsão eletrostática dos orbitais  $e_g$  é maior que dos orbitais  $t_{2g}$ . Com isso pode-se afirmar que os orbitais  $e_g$  adquirem energia maior do que a energia dos orbitais d do íon livre, enquanto que os orbitais  $t_{2g}$  adquirem energia menor em relação aos orbitais d do íon livre. A diferença de energia entre os orbitais



$t_{2g}$  e  $e_g$  é igual a  $10Dq$ , onde  $Dq$  é o valor do parâmetro de energia do campo cristalino em simetria octaédrica ( $\Delta_{oct} = 10Dq_{oct}$ ). A diferença em energia entre os orbitais  $e_g$  do íon no campo cristalino e os orbitais d do íon livre é  $(3/5)\Delta_{oct}$  e a diferença em energia entre os orbitais  $t_{2g}$  e a energia dos orbitais d no íon livre é  $(2/5)\Delta_{oct}$ . Para a simetria tetraédrica os desdobramentos se invertem, isto é, os orbitais  $d_{x^2-y^2}$  e  $d_{z^2}$  ( $e$ ) passam a ter um nível inferior com relação ao íon livre  $(3/5)\Delta_{tet}$  e o desdobramento dos orbitais  $d_{xy}, d_{xz}$  e  $d_{yz}$  ( $t_2$ ) passam a ter um desdobramento superior em relação aos orbitais d do íon livre  $(2/5)\Delta_{tet}$ .

Figura 10 – Desdobramentos dos níveis de energia dos orbitais d em simetria tetraédrica e octaédrica.



Legenda: Desdobramentos dos níveis de energia para os orbitais d em simetria octaédrica e tetraédrica.

Fonte: HUHEEY et al., 1993, p. 398-403. Adaptado pela autora.

A relação entre os parâmetros de campo cristalino octaédrico e tetraédrico é definida por (BERSUKER, 2010; HUHEEY et al., 1993):

$$\Delta_{tet} = -\frac{4}{9}\Delta_{oct} \quad (10)$$

Onde  $\Delta_{tet}$  é o parâmetro de campo cristalino tetraédrico e  $\Delta_{oct}$  é o parâmetro de campo cristalino octaédrico e o sinal negativo indica inversão dos níveis de energia entre os parâmetros de campo tetraédrico e octaédrico.

## 2.6. Diagrama de Tanabe-Sugano

Os diagramas que representam a razão dos níveis de energia do cátion na presença do campo cristalino com o parâmetro de Racah B ( $E/B$ ) em função da razão do parâmetro de campo cristalino com o parâmetro de Racah B ( $Dq/B$ ) para todas as configurações do orbital  $d^n$  ( $n = 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7$  e  $8$ ), para simetrias octaédricas, foram construídos por Tanabe e Sugano (SUGANO; TANABE, 1970; TANABE; SUGANO, 1954a; TANABE; SUGANO, 1954b).

Os diagramas de Tanabe-Sugano (TS) fornecem informações completas sobre os desdobramentos dos níveis de energia de um íon livre inserido em um campo cristalino (BERSUKER, 2010). Os níveis de energia para cátions em simetria tetraédricos correspondem a seguinte relação geral entre diagramas de nível de energia tetraédrico e octaédrico (BURNS, 1993):

$$d_{tet}^n = d_{oct}^{10-n} \quad (11)$$

Onde  $n$  é o número de elétrons na camada d e 10 é o número máximo de elétrons na camada d.

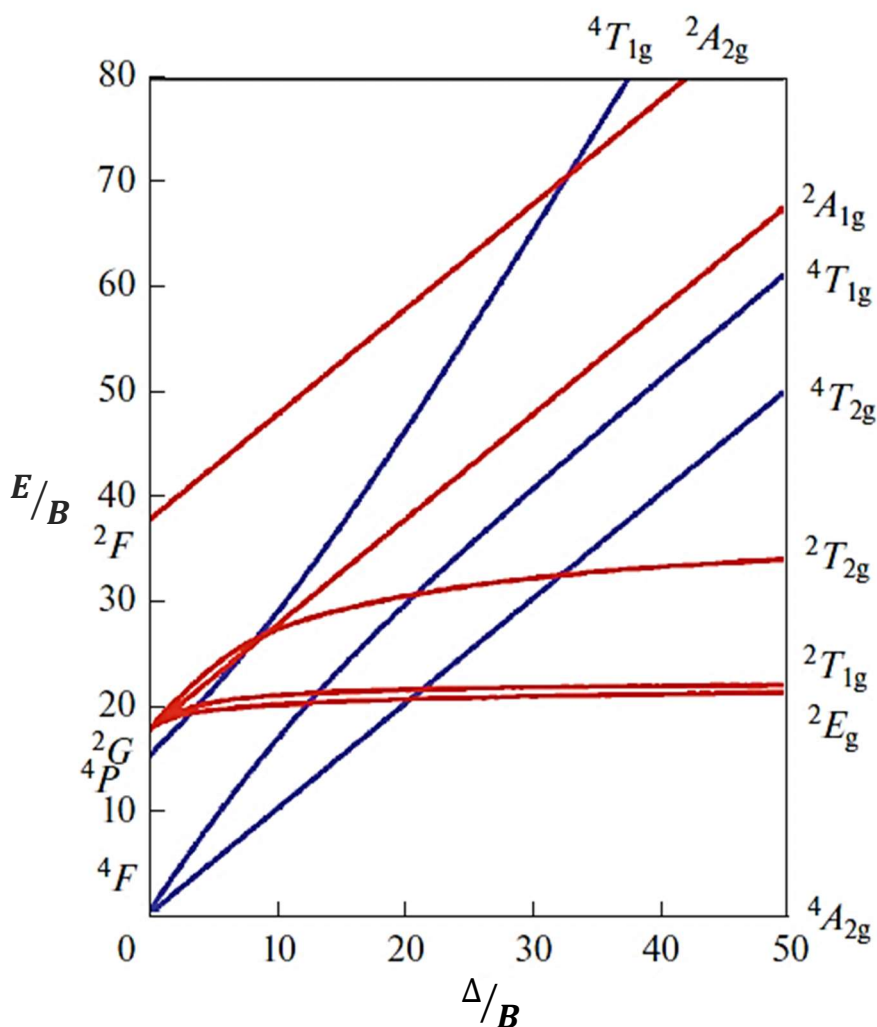
O íon  $Co^{2+}$  tem sete elétrons na última camada. É possível representar os desdobramentos dos níveis de energia do cátion  $Co^{2+}$  tetraédrico por meio do diagrama de TS para  $d_{oct}^3$ , o que pode ser justificado pela seguinte relação, derivada da Equação (11):

$$d_{tet}^7 = d_{oct}^3 \quad (12)$$

No eixo vertical, à esquerda, o diagrama de TS (Figura 11) informa os estados do íon livre, sendo o estado de mais baixa energia (o estado fundamental) representado por  $^4F$ . O íon livre no estado fundamental  $^4F$  quando inserido no campo cristalino irá se desdobrar para os estados de maior energia  $^4T_{2g}$  e  $^4T_{1g}$ .

Analogamente, se o íon livre estivesse no estado  ${}^2G$ , os desdobramentos de energia possíveis, ao ser inserido em um campo cristalino, seriam  ${}^2A_{1g}$ ,  ${}^2T_{2g}$ ,  ${}^2T_{1g}$  e  ${}^2E_g$ .

Figura 11 – Diagrama de Tanabe-Sugano para configuração  $d^3$  octaédrica.



Legenda: Diagrama de Tanabe-Sugano na configuração  $d^3$  octaédrica, equivalente a  $d^7$  tetraédrica. Fonte: BURKOV; ALYABYEVA, 2020, p. 669. Adaptado pela autora.

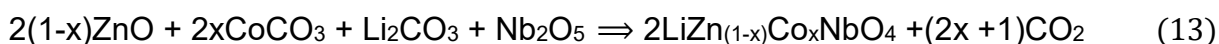
Através das transições de energia encontradas no diagrama de TS, identificadas por meio das bandas mais intensas apresentadas no espectro óptico de absorção e/ou de excitação torna-se possível estimar o valor do parâmetro de campo cristalino ( $Dq$ ) e dos parâmetros de repulsão inter-eletrônica  $B$  e  $C$  (parâmetros de Racah). Na seção 4.2.2 será tratado de forma detalhada o procedimento para obtenção dos parâmetros de energia através da análise do espectro óptico de excitação.

### 3. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

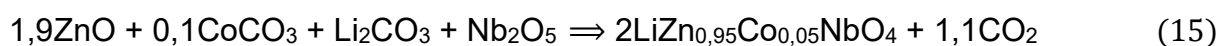
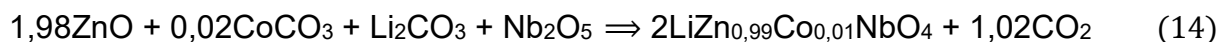
Neste capítulo será descrito o método de síntese das amostras cerâmicas  $\text{LiZnNbO}_4:\text{Co}^{2+}(1,0\%)$ ,  $\text{LiZnNbO}_4:\text{Co}^{2+}(5,0\%)$  e  $\text{LiZnNbO}_4:\text{Co}^{2+}(50,0\%)$ , assim como será abordado o método de análise da estrutura cristalográfica das amostras e a técnica de espectroscopia de fotoluminescência.

#### 3.1. Síntese das Amostras Cerâmicas

O procedimento necessário para a produção das amostras cerâmicas tem como primeira etapa o balanceamento da equação estequiométrica relacionada ao composto que se deseja produzir. Os reagentes utilizados para a produção da amostra cerâmica  $\text{LiZnNbO}_4:\text{Co}^{2+}$  correspondem aos compostos  $\text{ZnO}$  (óxido de zinco),  $\text{CoCO}_3$  (carbonato de cobalto),  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  (carbonato de lítio) e  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  (óxido de nióbio), como é mostrado no balanceamento descrito na Equação 13:



Na equação acima, o índice  $x$  indica a concentração do cátion  $\text{Co}^{2+}$ , obtido por meio do composto carbonato de cobalto ( $\text{CoCO}_3$ ). As concentrações escolhidas de  $\text{Co}^{2+}$  para produção das amostras foram de 1,0%, 5,0% e 50,0%, e que correspondem respectivamente a  $x = 0,01$ ,  $x = 0,05$  e  $x = 0,5$ , como é apresentado no balanceamento descrito nas Equações 14, 15 e 16:



O objetivo da produção de amostras de três concentrações distintas foi a verificação com relação a ocorrência de luminescência para cada uma das concentrações inseridas na cerâmica.

Foram obtidas as quantidades de massa dos reagentes de acordo com os cálculos estequiométricos para formação de dois gramas do composto cerâmico  $\text{LiZnNbO}_4:\text{Co}^{2+}$ . Em seguida, utilizamos uma balança eletrônica de precisão (*Precisa*, modelo XT 220A, *Switzerland*, com a precisão de quatro casas decimais), como ilustrada na Figura 12 (a), para obtenção das massas de cada reagente. As quantidades das massas que são utilizadas no preparo das amostras podem ser observadas na Tabela 1.

Tabela 1 – Massa dos reagentes.

| Concentração de $\text{Co}^{2+}$ (%) | $\text{CoCO}_3$ (g) | $\text{Li}_2\text{Co}_3$ (g) | $\text{Nb}_2\text{O}_5$ (g) | ZnO (g)  |
|--------------------------------------|---------------------|------------------------------|-----------------------------|----------|
| 1,0                                  | 0,012(4)            | 0,322(4)                     | 1,159(6)                    | 0,703(1) |
| 5,0                                  | 0,051(9)            | 0,321(8)                     | 1,161(2)                    | 0,675(5) |
| 50,0                                 | 0,526(2)            | 0,322(7)                     | 1,176(1)                    | 0,346(2) |

Legenda: Massas dos reagentes aferidas por meio da balança de precisão eletrônica (*Precisa*, modelo XT 220A, *Switzerland*), para produção de 2 g do composto  $\text{LiZnNbO}_4:\text{Co}^{2+}$  (1,0%),  $\text{LiZnNbO}_4:\text{Co}^{2+}$  (5,0%) e  $\text{LiZnNbO}_4:\text{Co}^{2+}$  (50,0%).

Fonte: A autora, 2021.

Os reagentes (óxidos e carbonatos de alta pureza) seguem as especificações de grau de pureza conforme listado na Tabela 2 a seguir.

Tabela 2 – Especificação do grau de pureza de cada um dos reagentes.

| Reagentes                                       | Grau de pureza fornecido pelo fabricante (%) | Fabricante        |
|-------------------------------------------------|----------------------------------------------|-------------------|
| Óxido de Zinco (ZnO)                            | 99,90                                        | Carlo Erba        |
| Carbonato de Cobalto ( $\text{CoCO}_3$ )        | 99,00                                        | Sigma & Aldrich   |
| Carbonato de Lítio ( $\text{Li}_2\text{Co}_3$ ) | 99,00                                        | Carlo Erba        |
| Óxido de Nióbio ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ )     | 99,99                                        | Coleman & Bell Co |

Legenda: Tabela com o grau de pureza dos reagentes de acordo com as especificações do fabricante.

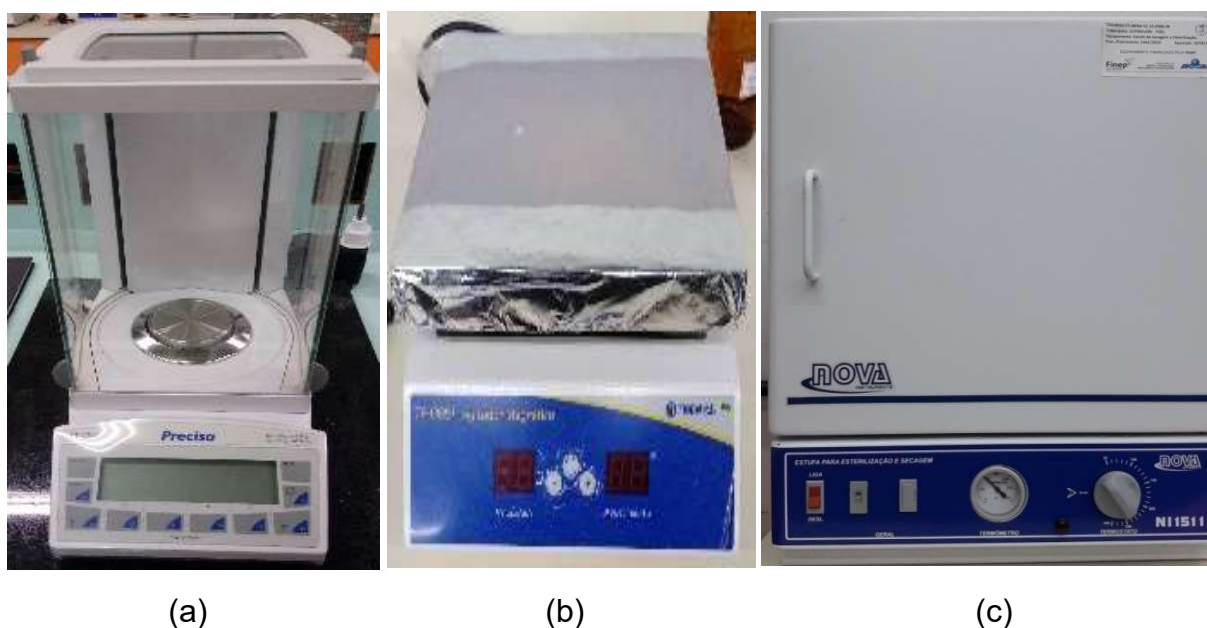
Fonte: A autora, 2021.

A síntese das amostras foi realizada pelo método do acetato (*wet chemical*) (LÓPEZ et al., 2013), no qual o principal objetivo é a homogeneização dos pós precursores. Neste método, utilizamos um béquer para misturar 5 ml de ácido acético glacial e 5 ml de água deionizada, em uma proporção de 50% cada,

formando uma solução. Como desejamos obter amostras cerâmicas dopadas com três concentrações distintas, utilizamos para o processo de síntese três béqueres de solução. Em seguida, foram adicionados à solução os reagentes aferidos por meio da balança de precisão, cujas quantidades e especificações estão disponíveis nas Tabelas 1 e 2. A mistura obtida em cada béquer foi levada a uma chapa aquecedora (*Tecnal TE-0854*, 400 W, 220 V, 50 – 350 °C), como ilustrado na Figura 12 (b), para que toda a solução evaporasse. Ao longo do processo de evaporação foi necessário estar sempre mexendo a mistura por meio um bastão de vidro até que toda a solução evaporasse, restando apenas a parte sólida.

Em seguida, inserimos os béqueres com os pós precursores das amostras em uma estufa (*Nova Instruments*, 500 W, 110 – 220 V, 50 / 60 Hz) a 100°C, como é ilustrado na Figura 12 (c), por aproximadamente 24 horas para secagem. O resultado obtido foi um pó compactado.

Figura 12 – Instrumento de medida, aquecimento e secagem de amostras.



Legenda: A imagem (a) se refere à balança eletrônica de precisão (*Precisa*, XT 220A, *Switzerland*); a imagem (b) corresponde à placa aquecedora (*Tecnal TE - 0854*, 400 W, 220 V, 50 - 350 °C) e a imagem (c) se refere à estufa (*Nova Instruments*, 500 W, 110 - 220 V, 50 / 60 Hz) a 100°C para secagem dos compostos  $\text{LiZnNbO}_4:\text{Co}^{2+}(1,0\%)$ ,  $\text{LiZnNbO}_4:\text{Co}^{2+}(5,0\%)$  e  $\text{LiZnNbO}_4:\text{Co}^{2+}(50,0\%)$ .

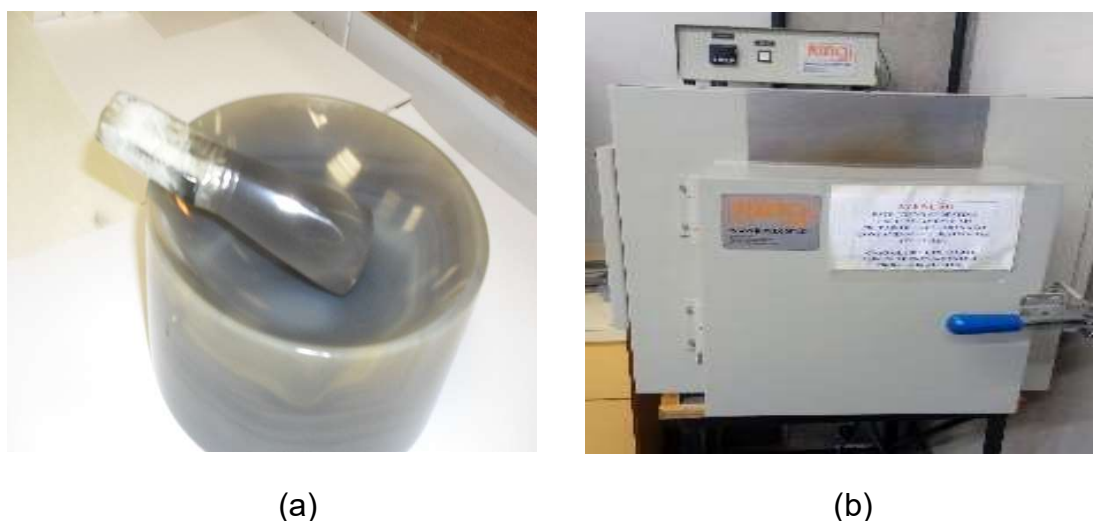
Fonte: A autora, 2021.

Após a retirada dos pós da estufa, iniciamos a fase de maceração de cada uma dessas misturas, separadamente, em um almofariz de ágata com pistilo (Figura

13 (a)), até que se transformassem em um pó fino. Em seguida as misturas foram colocadas separadamente em cadinhos de alumina.

Depois de acomodadas no cadinho de alumina, os compostos foram postos no forno do tipo *Mufla* (*Jung LF 2312*) a 700 °C (Figura 13 (b)), por 12 horas sob pressão atmosférica para realização de um tratamento térmico prévio a fim de eliminar o carbono.

Figura 13 – Almofariz de ágata e forno para tratamento térmico.



Legenda: A imagem (a) ilustra o almofariz de ágata com pistilo e a figura (b) ilustra o forno (*Mufla - Jung LF 2312*) para o tratamento térmico das amostras.

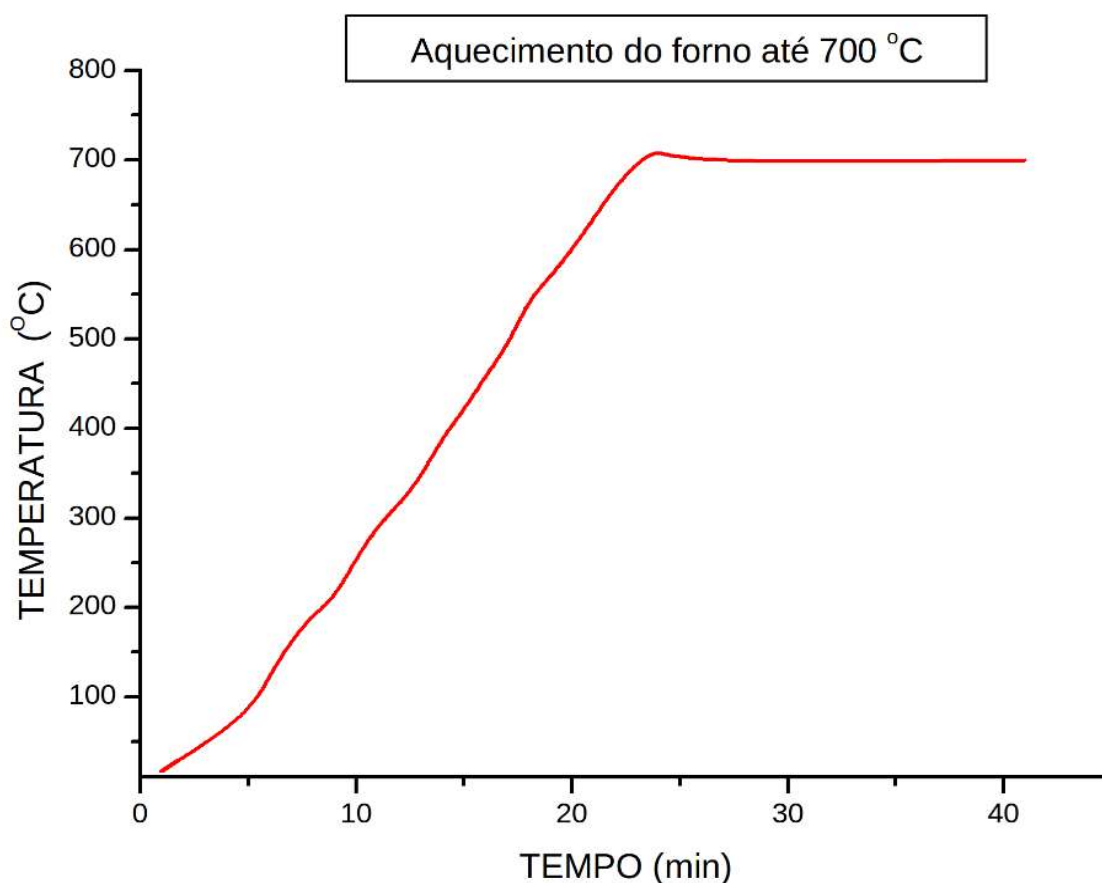
Fonte: A autora, 2021.

No processo do pré-tratamento térmico, obtivemos a curva de aquecimento do forno (Figura 14) para verificar se a amostra foi tratada na temperatura adequada e se não houve grandes variações de temperatura durante o processo de síntese.

Retiramos as misturas do forno e voltamos a macerá-las separadamente no almofariz de ágata com pistilo, por aproximadamente 30 minutos, apenas com o intuito de descompactar os pós devido ao processo de pré-tratamento térmico. Logo depois separamos o pó obtido de cada um dos três compostos ( $\text{LiZnNbO}_4:\text{Co}^{2+}(1,0\%)$ ,  $\text{LiZnNbO}_4:\text{Co}^{2+}(5,0\%)$  e  $\text{LiZnNbO}_4:\text{Co}^{2+}(50,0\%)$ ) em quatro partes iguais. Em seguida, colocamos 1/4 da amostra contendo 1,0% de  $\text{Co}^{2+}$  no pastilhador, inserindo o mesmo pastilhador na prensa hidráulica (CARVER). Uma primeira pastilha, de  $\text{LiZnNbO}_4:\text{Co}^{2+}(1,0\%)$  foi obtida com a pressão de 3,9 toneladas/cm<sup>2</sup>. Em seguida o processo foi repetido para as 3 partes da mistura de 1,0% de  $\text{Co}^{2+}$  restante e assim obtivemos mais 3 pastilhas dessa concentração.

O mesmo processo foi utilizado para obter as pastilhas de  $\text{LiZnNbO}_4:\text{Co}^{2+}(5,0\%)$ , pastilhada com  $3,5 \text{ toneladas/cm}^2$  e  $\text{LiZnNbO}_4:\text{Co}^{2+}(50,0\%)$ , pastilhada com  $3,0 \text{ toneladas/cm}^2$ , formando quatro pastilhas para cada composto.

Figura 14 – Pré-tratamento da amostra  $\text{LiZnNbO}_4:\text{Co}^{2+}$ .



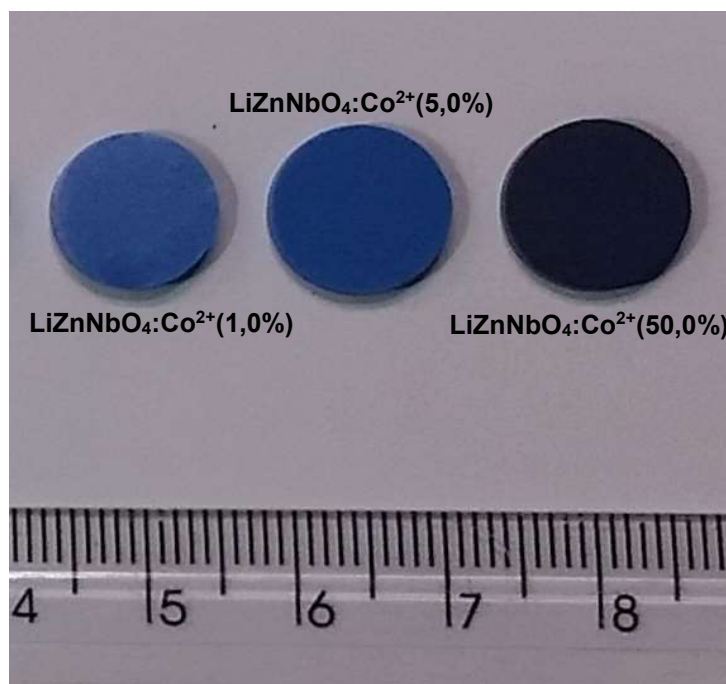
Legenda: Tratamento térmico prévio das amostras de  $\text{LiZnNbO}_4:\text{Co}^{2+}(1,0\%)$ ,  $\text{LiZnNbO}_4:\text{Co}^{2+}(5,0\%)$  e  $\text{LiZnNbO}_4:\text{Co}^{2+}(50,0\%)$ , a  $700 \text{ °C}$  por 12 horas.

Fonte: A autora, 2021.

As pastilhas obtidas foram colocadas em três cadinhos diferentes, um para cada concentração. Em seguida, os mesmos cadinhos foram colocados no forno a  $1200 \text{ °C}$  por 48 horas sob pressão atmosférica para finalizar a síntese do composto. Ao serem retiradas do forno, foi observado que todas as pastilhas apresentavam cores em tonalidades de azul e que a intensidade da coloração diferenciava-se de acordo com a concentração do íon dopante, como ilustrado na Figura 15.



Figura 15 – Amostras sintetizadas.



Legenda: Amostras após o tratamento térmico definitivo a 1200 °C, durante 48 h. A amostra, na extremidade esquerda, em azul mais claro, é constituída pelo composto LiZnNbO<sub>4</sub>:Co<sup>2+</sup>(1,0%). A amostra no centro da imagem, em tonalidade de azul mais intenso, constitui-se do composto LiZnNbO<sub>4</sub>:Co<sup>2+</sup>(5,0%) e a amostra, na extremidade direita, em azul mais escuro, refere-se ao composto LiZnNbO<sub>4</sub>:Co<sup>2+</sup>(50,0%).

Fonte: A autora, 2021.

Uma das pastilhas de cada concentração foi pulverizada para realização das medidas de difração de raios X a fim de verificar se ocorreu a formação do composto esperado.

### 3.2. Difração de Raios X

A difração de raios X é uma técnica não destrutiva para caracterizar materiais cristalinos. Este método fornece informações sobre a estrutura, as fases, orientações preferenciais do cristal, o tamanho médio dos grãos, cristalinidade, tensão e detecta defeitos no cristal (KOHLI; MITTAL, 2019).

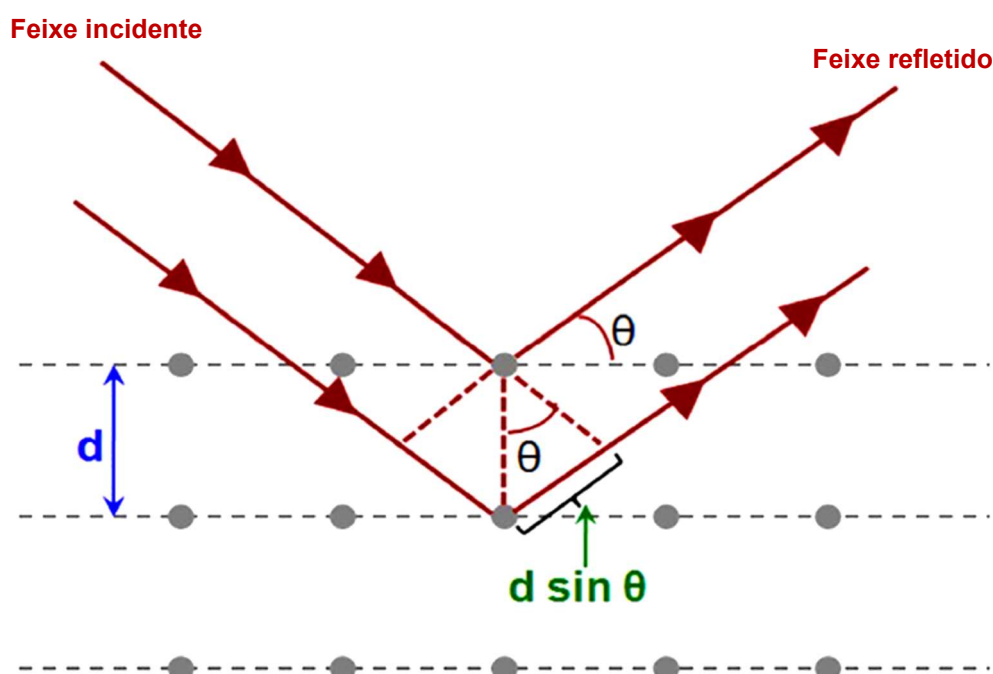
Quando um feixe de raios X incide em uma amostra cristalina, os raios são refletidos em todas as direções por uma família de planos cristalinos paralelos que contém arranjos regulares de átomos do cristal (Figura 16).

Um feixe monocromático de raios X pode ser espalhado em cada um dos planos da rede de um cristal e este espalhamento é representado por um ângulo  $\theta$ . Em algumas direções, as ondas espalhadas sofrem interferência destrutiva,

originando mínimos de intensidade, enquanto que em outras direções são produzidas interferências construtivas, formando máximos de intensidade. Os máximos (e os mínimos) de intensidade são determinados pelas posições atômicas dentro dos planos da rede (KOHLLI; MITTAL, 2019).

A Figura 16 ilustra três planos paralelos separados a uma distância  $d$ , nestes planos os feixes de raios X incidentes, possuem comprimento de onda  $\lambda$  e são refletidos. Em cada plano o ângulo de incidência e reflexão  $\theta$  é definido em relação ao plano refletor (HALLIDAY; WALKER; RESNICK, 2012).

Figura 16 – Lei de Bragg.



Legenda: Difração de raios X em estrutura cristalina. Segundo a Lei de Bragg, o ângulo de incidência e reflexão é representado por  $\theta$  e  $d$  corresponde a distância interplanar.  
Fonte: BASKARAN, 2010, p. 28.

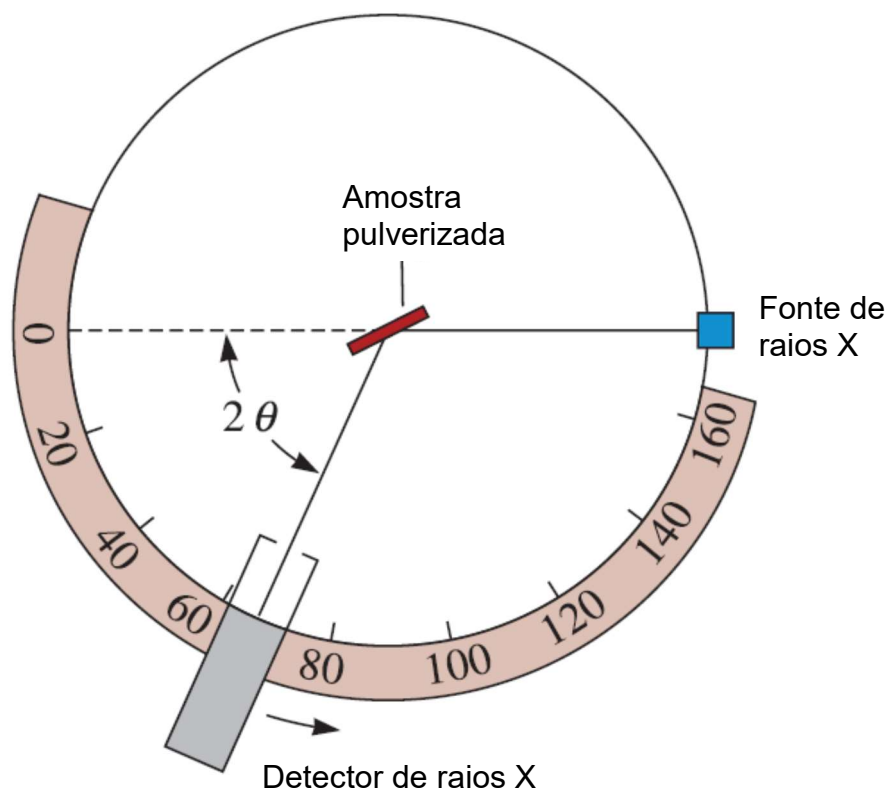
Segundo a Lei de Bragg, para que haja interferência construtiva e se obtenha um máximo de intensidade, é necessário que os raios refletidos pelos átomos nos planos adjacentes tenham uma diferença de caminho óptico percorrido ( $2d\sin\theta$ ) igual a um múltiplo inteiro ( $n$ ) do comprimento de onda incidente ( $\lambda$ ):

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (17)$$

A reflexão de Bragg só ocorre para comprimentos de onda incidentes correspondentes a  $\lambda \leq 2d$ , por este motivo a luz não pode ser usada para realizar a técnica de difração em sólidos cristalinos, pois o comprimento de onda da luz visível está entre 4000 Å a 7000 Å (KITTEL, 2006). Considera-se, para o máximo central, o valor inteiro de  $n$  igual a 1 e o comprimento de onda dos raios X com a mesma ordem de grandeza que a distância interplanar ( $d$ ), que é em torno da ordem de grandeza do átomo (1 Å).

A Lei de Bragg é uma consequência da periodicidade da rede e o padrão de intensidades obtido pela difração de raios X é a “impressão digital” de arranjos atômicos periódicos em um determinado material. Uma pesquisa *on-line* em bancos de dados para padrões de difração de pó de raios X, tais como o ICSD, permite a identificação rápida da fase de um composto para uma grande variedade de amostras (KOHLI; MITTAL, 2019). O instrumento utilizado para realização de difração de raios X em amostras cristalinas é denominado difratômetro (Figura 17).

Figura 17 – Esquema de um difratômetro.



Legenda: Imagem ilustrativa de um difratômetro.

Fonte: ASKELAND; FULAY; WRIGHT, 2010, p. 98. Adaptado pela autora.

O difratômetro é um equipamento com um detector de raios X móvel, que detecta o feixe difratado, apresentando como resultado, um padrão de difração característico para as fases apresentadas em uma amostra sólida pulverizada (ASKELAND; FULAY; WRIGTH, 2010). O padrão de difração é um gráfico da intensidade da radiação espalhada em função do ângulo de espalhamento ( $2\theta$ ). Este gráfico é conhecido como difratograma (ASKELAND; FULAY; WRIGTH, 2010).

Uma amostra de cada concentração foi pulverizada para realização das medidas de difração de raios X. As amostras em pó de  $\text{LiZnNbO}_4:\text{Co}^{2+}(1,0\%)$ ,  $\text{LiZnNbO}_4:\text{Co}^{2+}(5,0\%)$  e  $\text{LiZnNbO}_4:\text{Co}^{2+}(50,0\%)$  foram submetidas à difração de raios X no Laboratório de Instrumentação Eletrônica e Técnicas Analíticas (LIETA/UERJ), do Departamento de Física Aplicada e Termodinâmica da Universidade do Estado do Rio de Janeiro (UERJ). A difração de raios X foi realizada por meio do difratômetro Bruker D2 PHASER, com anodo de cobre, tensão de operação de 30 kV, corrente de 10 mA e comprimento de onda emitido da radiação  $\text{Cu-K}\alpha$  com  $\lambda = 1,54180 \text{ \AA}$  (linha  $\text{K}\alpha_1$ ) (ASKELAND; FULAY; WRIGTH, 2010).

O difratograma foi obtido em uma varredura de 10 a 80 graus, com passo de 0,01 grau. O resultado obtido foi comparado com as fichas obtidas no banco de dados do ICSD (*Inorganic Crystal Structure Database*), de números 075597 ( $\text{LiZnNbO}_4$ ) e 074469 ( $\text{LiNbO}_3$ ).

### 3.3. Espectroscopia de Fotoluminescência

A espectroscopia de fotoluminescência é um método não destrutivo utilizado para identificar as transições radiativas, níveis de impureza, defeitos e mecanismos de recombinação<sup>1</sup>. Nesta técnica a luz incide na amostra, onde será absorvida em um processo denominado fotoexcitação. Como resultado do excesso de energia causado pela fotoexcitação, os elétrons são promovidos para estados excitados (estados de maior energia) permitidos. A partir do estado excitado o elétron decai para estado(s) intermediário(s) através de decaimento radiativo (com emissão de luz) ou não-radiativo (sem emissão de luz), a partir desse(s) estado(s) intermediário(s), os elétrons decaem aos seus estados de equilíbrio (ou de menor

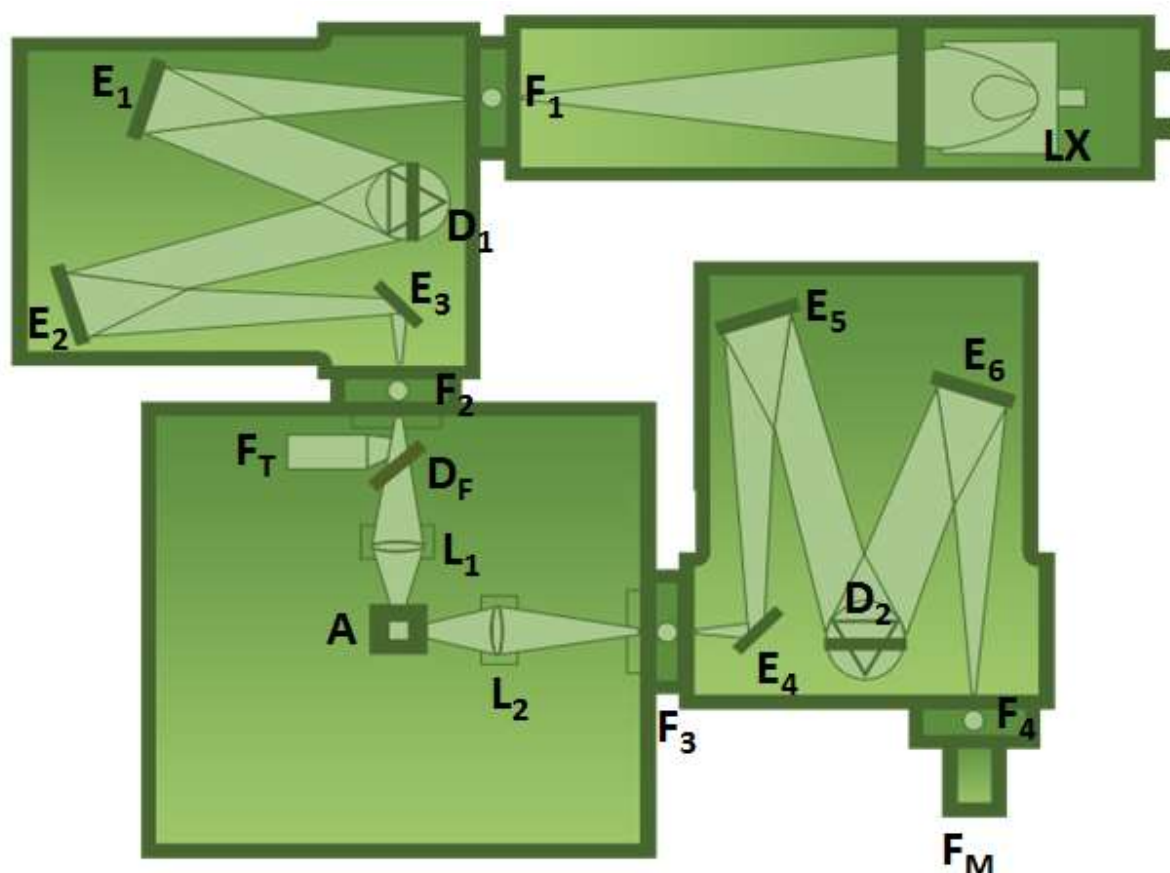
---

<sup>1</sup>Mecanismo de recombinação é a forma como um elétron em um estado excitado retorna para o estado fundamental. Neste processo podemos ter duas formas de decaimento, o radiativo e o não-radiativo.

energia). A luz emitida, mediante o decaimento radiativo, é coletada por um fotodetector através de um espectrômetro e como resultado obtém-se os espectros de fotoluminescência (RAZEGHI, 2018). Os espectros de fotoluminescência são gráficos de intensidade de luz emitida em função do comprimento de onda da emissão.

Para realizar as medidas de emissão e excitação foi utilizado um espectrofluorímetro (*PTI QuantaMaster UV-VIS QM 300 PLUS*) do Laboratório de Luminescência do IFADT da Universidade do Estado do Rio de Janeiro (UERJ). O equipamento foi usado com uma resolução espectral de 1 nm e uma fonte de excitação constituída de uma lâmpada de xenônio pulsada, com 75 W de potência. Por meio da ilustração representada na Figura 18 é possível descrever o funcionamento equipamento.

Figura 18 – Representação esquemática de um espectrofluorímetro do modelo *QuantaMaster UV-VIS QM 300 PLUS*.



Legenda: Espectrofluorímetro PTI *QuantaMaster 300 Plus*.  
Fonte: HORIBA, 2018, p.7.

A lâmpada de xenônio (LX), da cor branca, tem seus raios convergidos na fenda ajustável ( $F_1$ ) para em seguida refletir no primeiro espelho ( $E_1$ ) e ser encaminhado à rede de difração ( $D_1$ ). A rede de difração é controlada por um motor de passo, o qual é comandado pelo *software* Felix GX. A função da rede de difração é separar a luz branca incidente em diversos feixes aproximadamente monocromáticos, com cada cor sendo espalhada com um ângulo diferente, como ocorre em um prisma.

A rede de difração ( $D_1$ ) reflete o feixe de luz para mais dois espelhos ( $E_2$  e  $E_3$ ) realizando mais duas reflexões sucessivas, para que por fim, o feixe atinja a segunda fenda ajustável ( $F_2$ ). Após passar pela segunda fenda, o feixe segue para um divisor de feixes ( $D_F$ ), que tem como função orientar parte da luz para um fotodetector ( $F_T$ ) e outra parte para uma lente biconvexa ( $L_1$ ) que focalizará o feixe na amostra (A). O fotodetector ( $F_T$ ) fornecerá um espectro para a correção das medidas. Quando o feixe de luz for direcionado para a amostra, a mesma absorve parte da luz incidente e apresenta luminescência. Esta luminescência emitida é captada pela lente biconvexa ( $L_2$ ), e direcionada para a terceira fenda ajustável ( $F_3$ ), na qual se localiza um filtro que seleciona uma faixa de comprimentos de onda de interesse para o experimento. O feixe filtrado é encaminhado para o espelho ( $E_4$ ) sendo composto apenas dos comprimentos de onda emitidos pela amostra (A), isto é, sem nenhuma interferência de raios refletidos na cavidade óptica.

O espelho ( $E_4$ ) reflete o feixe emitido pela amostra para o espelho ( $E_5$ ), que por sua vez reflete para rede de difração ( $D_2$ ). A rede de difração reflete o feixe para os espelhos ( $E_6$ ), que reflete o feixe para a fenda ajustável ( $F_4$ ), para enfim chegar à fotomultiplicadora ( $F_M$ ), que detecta a intensidade luminosa emitida pela amostra e converte em sinais elétricos que são traduzidos pelo programa Felix GX e apresentado em forma de um espectro de emissão.

O caminho do feixe óptico para medidas de excitação e emissão é similar ao que foi descrito no funcionamento do espectrofluorímetro, entretanto, há uma pequena diferença entre os dois métodos de medida. Para as medidas de emissão fixou-se a primeira rede de difração para o comprimento de onda de excitação e a segunda rede tinha como função realizar a varredura em comprimentos de onda emitidos. Já para as medidas de excitação fixou-se a segunda rede de difração no comprimento de onda emitido e a primeira varreu comprimentos de onda de excitação.

Todos os dados de intensidade de luminescência obtidos pelas varreduras foram captados pela fotomultiplicadora ligada a um computador e estes dados foram tratados pelo *software* Felix GX. Os resultados para as medidas de emissão e excitação foram apresentados em forma de espectros.

### **3.4. Medidas de Tempo de Decaimento Radiativo**

As medidas de tempo de decaimento radiativo foram obtidas por meio do espectrofluorímetro *PTI QuantaMaster UV-VIS QM 300 PLUS*, à pressão atmosférica e temperatura ambiente. Para obter os dados experimentais de decaimento radiativo, fixou-se uma das redes de difração no comprimento de onda em que a luminescência fosse favorecida e a segunda rede de difração foi colocada em um comprimento de onda em que foi observado um máximo de emissão da amostra. O comprimento de onda de excitação corresponde a um valor em torno da faixa do espectro de excitação em que se verifica uma transição permitida por spin para o espectro de excitação. Assim, é possível investigar o decaimento da intensidade da luminescência nesta transição. Para o espectro de excitação obtido nesta dissertação, o comprimento de onda escolhido para a investigação do decaimento radiativo foi de 720 nm. O padrão de decaimento radiativo de cada amostra é expresso por meio de uma curva de decaimento exponencial e o tempo de vida radiativo é obtido por meio de ajuste exponencial da curva, como será discutido em detalhes na seção 4.3.

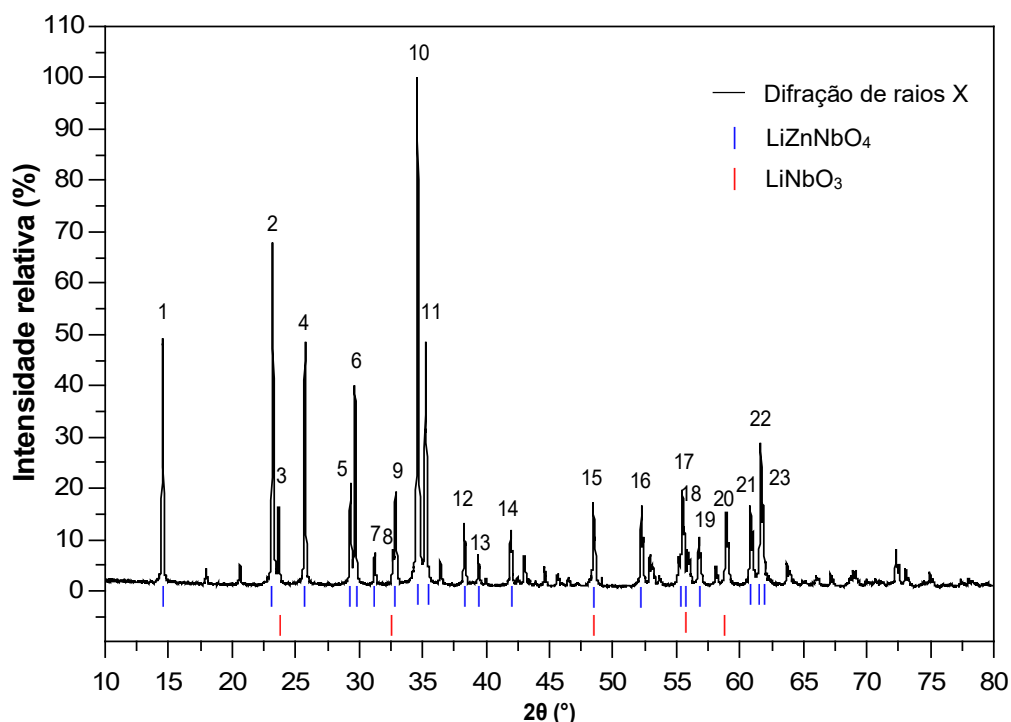
## 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo serão discutidos os resultados obtidos com os métodos de difração de raios X e de espectroscopia de fotoluminescência para as amostras sintetizadas, realizando as devidas considerações e interpretações dos dados.

### 4.1. Medidas de Difração de Raios X

As medidas de difração de raios X das amostras pulverizadas,  $\text{LiZnNbO}_4:\text{Co}^{2+}(1,0\%)$ ,  $\text{LiZnNbO}_4:\text{Co}^{2+}(5,0\%)$  e  $\text{LiZnNbO}_4:\text{Co}^{2+}(50,0\%)$  têm como objetivo verificar as fases formadas na síntese do composto. Nas Figuras 19, 20 e 21 são apresentados os difratogramas das amostras  $\text{LiZnNbO}_4:\text{Co}^{2+}(1,0\%)$ ,  $\text{LiZnNbO}_4:\text{Co}^{2+}(5,0\%)$  e  $\text{LiZnNbO}_4:\text{Co}^{2+}(50,0\%)$ , realizados no *software* QtiPlot.

Figura 19 – Difratograma da amostra  $\text{LiZnNbO}_4:\text{Co}^{2+}(1,0\%)$ .

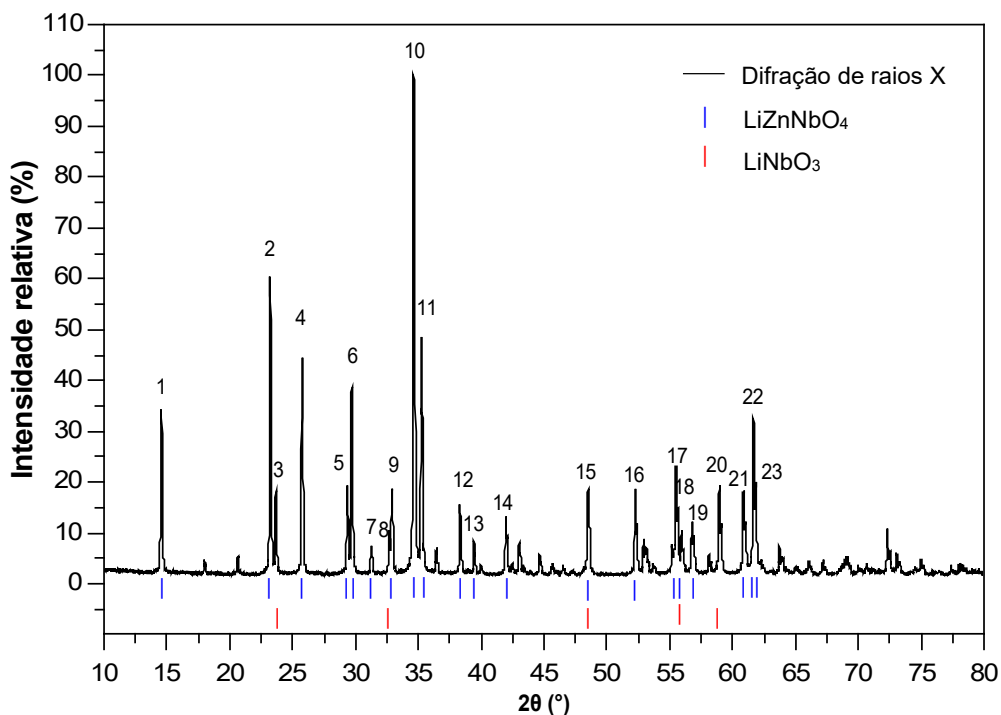


Legenda: Difratograma da amostra  $\text{LiZnNbO}_4:\text{Co}^{2+}(1,0\%)$  à pressão atmosférica e à temperatura ambiente. As barras azuis indicam a fase principal ( $\text{LiZnNbO}_4$ ) e as barras vermelhas indicam a fase secundária ( $\text{LiNbO}_3$ ).

Fonte A autora, 2021.



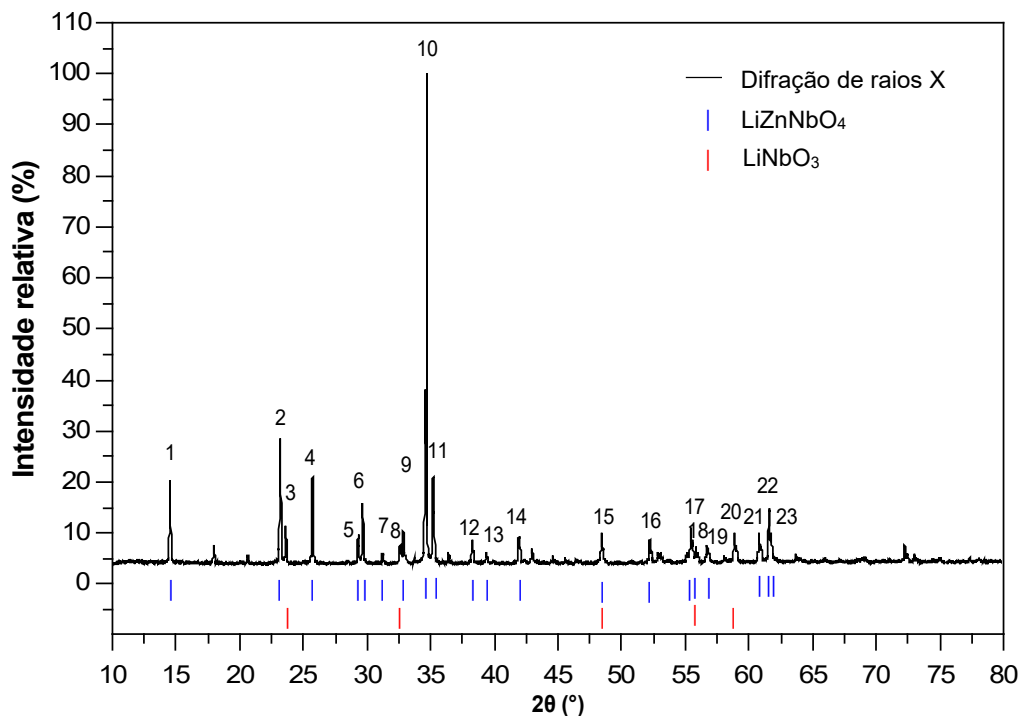
Figura 20 – Difratoograma da amostra  $\text{LiZnNbO}_4:\text{Co}^{2+}(5,0\%)$ .



Legenda: Difratoograma da amostra  $\text{LiZnNbO}_4:\text{Co}^{2+}(5,0\%)$  à pressão atmosférica e à temperatura ambiente. As barras azuis indicam a fase principal ( $\text{LiZnNbO}_4$ ) e as barras vermelhas indicam a fase secundária ( $\text{LiNbO}_3$ ).

Fonte: A autora, 2021.

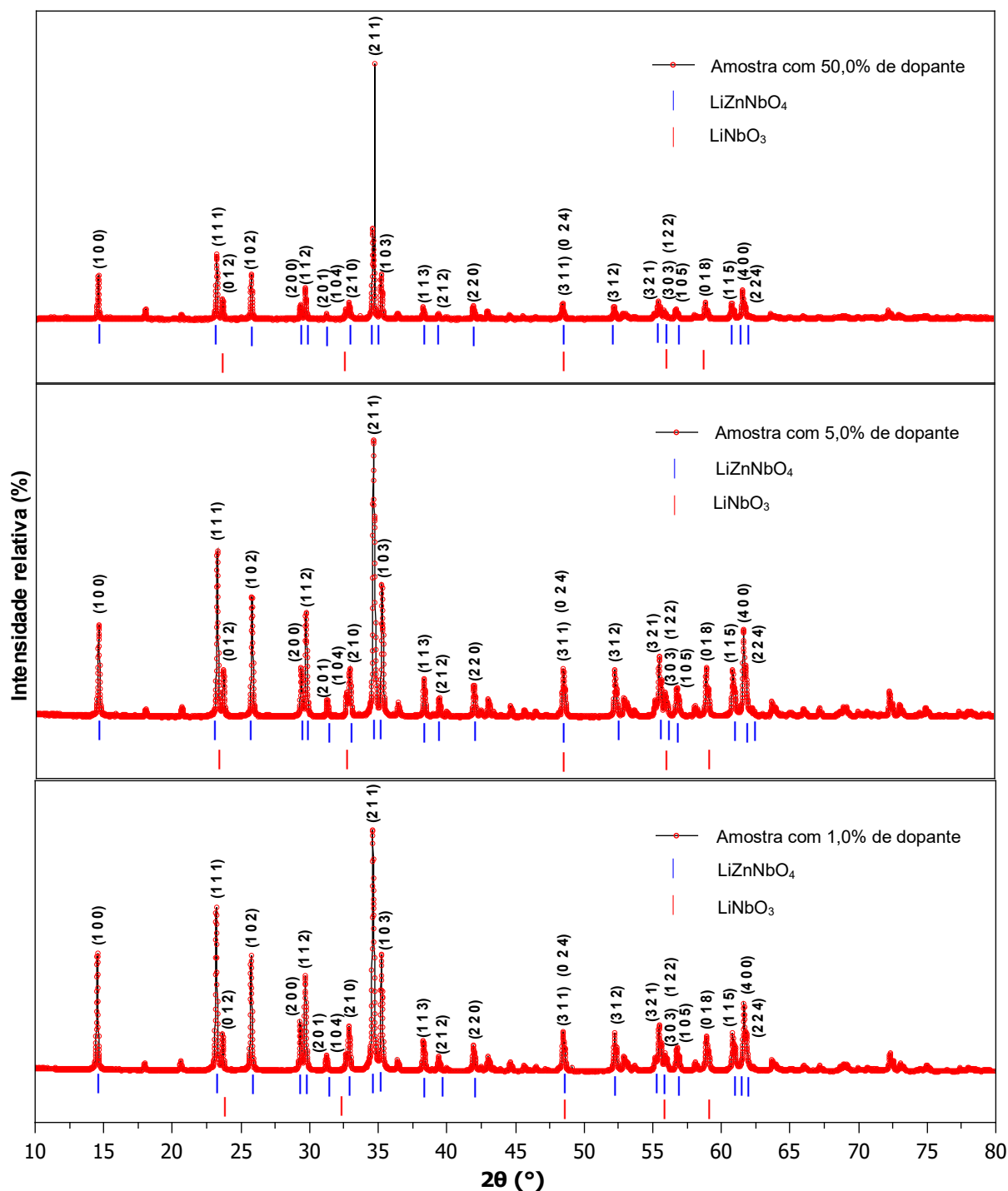
Figura 21 – Difratoograma da amostra  $\text{LiZnNbO}_4:\text{Co}^{2+}(50,0\%)$ .



Legenda: Difratoograma da amostra  $\text{LiZnNbO}_4:\text{Co}^{2+}(50,0\%)$  à pressão atmosférica e à temperatura ambiente. As barras azuis indicam a fase principal ( $\text{LiZnNbO}_4$ ) e as barras vermelhas indicam a fase secundária ( $\text{LiNbO}_3$ ).

Fonte A autora, 2021.

Figura 22 – Superposição dos difratogramas das amostras.



Legenda: Superposição dos difratogramas das amostras de LiZnNbO<sub>4</sub> dopadas com 1,0%, 5,0% e 50,0% de íon Co<sup>2+</sup> à pressão atmosférica e à temperatura ambiente.

Fonte A autora, 2021.

As linhas de difração de maior intensidade, numeradas nas Figuras 19, 20 e 21 estão disponibilizadas na Tabela 3 para a amostra LiZnNbO<sub>4</sub>:Co<sup>2+</sup>(1,0%), na Tabela 4 para a amostra LiZnNbO<sub>4</sub>:Co<sup>2+</sup>(5,0%) e na Tabela 5 para a amostra LiZnNbO<sub>4</sub>:Co<sup>2+</sup>(50,0%).

Tabela 3 – Difração de raios X para a amostra  $\text{LiZnNbO}_4:\text{Co}^{2+}(1,0\%)$ .

| Difração de raios X |                     |               |               | $\text{LiZnNbO}_4$<br>(ICSD 075597) |                     |                 |              | $\text{LiNbO}_3$<br>(ICSD 074469) |                |                     |                 |              |               |
|---------------------|---------------------|---------------|---------------|-------------------------------------|---------------------|-----------------|--------------|-----------------------------------|----------------|---------------------|-----------------|--------------|---------------|
| Picos               | $2\theta(^{\circ})$ | $d(\text{Å})$ | $I(\%)$       | (h k l)                             | $2\theta(^{\circ})$ | $d_0(\text{Å})$ | $E_d(\%)$    | $I(\%)$                           | (h k l)        | $2\theta(^{\circ})$ | $d_0(\text{Å})$ | $E_d(\%)$    | $I(\%)$       |
| 1                   | 14,54               | 6,092         | 49,23         | (1 0 0)                             | 14,55               | 6,088           | 0,066        | 46,50                             | –              | –                   | –               | –            | –             |
| 2                   | 23,20               | 3,834         | 67,96         | (1 1 1)                             | 23,21               | 3,832           | 0,052        | 68,70                             | –              | –                   | –               | –            | –             |
| <b>3</b>            | <b>23,66</b>        | <b>3,760</b>  | <b>16,44</b>  | –                                   | –                   | –               | –            | –                                 | <b>(0 1 2)</b> | <b>23,70</b>        | <b>3,754</b>    | <b>0,160</b> | <b>100,00</b> |
| 4                   | 25,74               | 3,461         | 48,47         | (1 0 2)                             | 25,75               | 3,460           | 0,029        | 45,50                             | –              | –                   | –               | –            | –             |
| 5                   | 29,31               | 3,047         | 21,10         | (2 0 0)                             | 29,34               | 3,044           | 0,098        | 17,90                             | –              | –                   | –               | –            | –             |
| 6                   | 29,68               | 3,010         | 40,03         | (1 1 2)                             | 29,70               | 3,010           | <0,001       | 40,60                             | –              | –                   | –               | –            | –             |
| 7                   | 31,22               | 2,865         | 7,41          | (2 0 1)                             | 31,25               | 2,863           | 0,070        | 53,00                             | –              | –                   | –               | –            | –             |
| 8                   | 32,64               | 2,743         | 7,37          | –                                   | –                   | –               | –            | –                                 | (1 0 4)        | 32,69               | 2,739           | 0,146        | 35,90         |
| 9                   | 32,87               | 2,725         | 19,53         | (2 1 0)                             | 32,90               | 2,722           | 0,110        | 19,50                             | –              | –                   | –               | –            | –             |
| <b>10</b>           | <b>34,60</b>        | <b>2,592</b>  | <b>100,00</b> | <b>(2 1 1)</b>                      | <b>34,63</b>        | <b>2,590</b>    | <b>0,077</b> | <b>100,00</b>                     | –              | –                   | –               | –            | –             |
| 11                  | 35,23               | 2,527         | 48,66         | (1 0 3)                             | 35,25               | 2,546           | 0,752        | 47,70                             | –              | –                   | –               | –            | –             |
| 12                  | 38,28               | 2,351         | 13,39         | (1 1 3)                             | 38,32               | 2,349           | 0,085        | 13,30                             | –              | –                   | –               | –            | –             |
| 13                  | 39,40               | 2,287         | 7,25          | (2 1 2)                             | 39,43               | 2,285           | 0,087        | 67,00                             | –              | –                   | –               | –            | –             |
| 14                  | 41,94               | 2,154         | 11,82         | (2 2 0)                             | 41,98               | 2,152           | 0,093        | 10,80                             | –              | –                   | –               | –            | –             |
| 15                  | 48,50               | 1,877         | 17,30         | (3 1 1)                             | 48,52               | 1,876           | 0,053        | 14,60                             | (0 2 4)        | 48,50               | 1,859           | 0,968        | 15,30         |
| 16                  | 52,24               | 1,751         | 16,78         | (3 1 2)                             | 52,27               | 1,750           | 0,057        | 15,20                             | –              | –                   | –               | –            | –             |
| 17                  | 55,47               | 1,656         | 19,72         | (3 2 1)                             | 55,52               | 1,655           | 0,060        | 20,20                             | –              | –                   | –               | –            | –             |
| 18                  | 55,90               | 1,645         | 8,36          | (3 0 3)                             | 55,94               | 1,644           | 0,061        | 59,00                             | (1 2 2)        | 56,10               | 1,639           | 0,366        | 11,90         |
| 19                  | 56,78               | 1,621         | 10,65         | (1 0 5)                             | 56,78               | 1,621           | <0,001       | 10,90                             | –              | –                   | –               | –            | –             |
| 20                  | 56,90               | 1,618         | 7,46          | –                                   | –                   | –               | –            | –                                 | (0 1 8)        | 56,96               | 1,617           | 0,062        | 65,00         |
| 21                  | 58,91               | 1,578         | 15,30         | (1 1 5)                             | 58,95               | 1,567           | 0,697        | 15,80                             | –              | –                   | –               | –            | –             |
| 22                  | 60,82               | 1,523         | 16,66         | (4 0 0)                             | 60,87               | 1,522           | 0,066        | 14,90                             | –              | –                   | –               | –            | –             |
| 23                  | 61,65               | 1,504         | 28,84         | (2 2 4)                             | 61,67               | 1,504           | <0,001       | 30,70                             | –              | –                   | –               | –            | –             |

Legenda: Dados experimentais da difração de raios X da amostra  $\text{LiZnNbO}_4:\text{Co}^{2+}(1,0\%)$ , comparados ao banco de dados do ICSD 075597 e ICSD 074469.

Fonte: A autora, 2021.

Tabela 4 – Difração de raios X para a amostra  $\text{LiZnNbO}_4:\text{Co}^{2+}(5,0\%)$ .

| Difração de raios X |                     |                 |               | $\text{LiZnNbO}_4$<br>(ICSD 075597) |                     |                   |              | $\text{LiNbO}_3$<br>(ICSD 074469) |                |                     |                   |              |               |
|---------------------|---------------------|-----------------|---------------|-------------------------------------|---------------------|-------------------|--------------|-----------------------------------|----------------|---------------------|-------------------|--------------|---------------|
| Picos               | $2\theta(^{\circ})$ | $d(\text{\AA})$ | $I(\%)$       | (h k l)                             | $2\theta(^{\circ})$ | $d_0(\text{\AA})$ | $E_d(\%)$    | $I(\%)$                           | (h k l)        | $2\theta(^{\circ})$ | $d_0(\text{\AA})$ | $E_d(\%)$    | $I(\%)$       |
| 1                   | 14,56               | 6,084           | 34,43         | (1 0 0)                             | 14,55               | 6,088             | 0,066        | 46,50                             | –              | –                   | –                 | –            | –             |
| 2                   | 23,22               | 3,831           | 60,56         | (1 1 1)                             | 23,21               | 3,832             | 0,026        | 68,70                             | –              | –                   | –                 | –            | –             |
| <b>3</b>            | <b>23,68</b>        | <b>3,757</b>    | <b>18,40</b>  | –                                   | –                   | –                 | –            | –                                 | <b>(0 1 2)</b> | <b>23,70</b>        | <b>3,754</b>      | <b>0,080</b> | <b>100,00</b> |
| 4                   | 25,78               | 3,456           | 44,41         | (1 0 2)                             | 25,75               | 3,460             | 0,116        | 45,50                             | –              | –                   | –                 | –            | –             |
| 5                   | 29,33               | 3,045           | 19,50         | (2 0 0)                             | 29,34               | 3,044             | 0,033        | 17,90                             | –              | –                   | –                 | –            | –             |
| 6                   | 29,70               | 3,008           | 38,67         | (1 1 2)                             | 29,70               | 3,008             | <0,001       | 40,60                             | –              | –                   | –                 | –            | –             |
| 7                   | 31,22               | 2,865           | 11,16         | (2 0 1)                             | 31,25               | 2,863             | 0,070        | 53,00                             | –              | –                   | –                 | –            | –             |
| 8                   | 32,68               | 2,740           | 10,29         | –                                   | –                   | –                 | –            | –                                 | (1 0 4)        | 32,69               | 2,739             | 0,037        | 35,90         |
| 9                   | 32,91               | 2,722           | 18,69         | (2 1 0)                             | 32,90               | 2,722             | <0,001       | 19,50                             | –              | –                   | –                 | –            | –             |
| <b>10</b>           | <b>34,60</b>        | <b>2,593</b>    | <b>100,00</b> | <b>(2 1 1)</b>                      | <b>34,63</b>        | <b>2,590</b>      | <b>0,116</b> | <b>100,00</b>                     | –              | –                   | –                 | –            | –             |
| 11                  | 35,25               | 2,546           | 48,61         | (1 0 3)                             | 35,25               | 2,546             | <0,001       | 47,70                             | –              | –                   | –                 | –            | –             |
| 12                  | 38,32               | 2,349           | 15,52         | (1 1 3)                             | 38,32               | 2,349             | <0,001       | 13,30                             | –              | –                   | –                 | –            | –             |
| 13                  | 39,44               | 2,285           | 8,45          | (2 1 2)                             | 39,43               | 2,285             | <0,001       | 67,00                             | –              | –                   | –                 | –            | –             |
| 14                  | 41,97               | 2,153           | 13,21         | (2 2 0)                             | 41,98               | 2,152             | 0,046        | 10,80                             | –              | –                   | –                 | –            | –             |
| 15                  | 48,51               | 1,877           | 18,79         | (3 1 1)                             | 48,52               | 1,876             | 0,053        | 14,60                             | (0 2 4)        | 48,50               | 1,859             | 0,968        | 15,30         |
| 16                  | 52,25               | 1,751           | 18,76         | (3 1 2)                             | 52,27               | 1,750             | <0,001       | 15,20                             | –              | –                   | –                 | –            | –             |
| 17                  | 55,49               | 1,656           | 23,25         | (3 2 1)                             | 55,52               | 1,655             | <0,001       | 20,20                             | –              | –                   | –                 | –            | –             |
| 18                  | 55,93               | 1,644           | 10,56         | (3 0 3)                             | 55,94               | 1,644             |              |                                   | (1 2 2)        | 56,10               | 1,639             | 0,305        | 11,90         |
| 19                  | 56,79               | 1,621           | 12,18         | (1 0 5)                             | 56,78               | 1,621             | <0,001       | 10,90                             | –              | –                   | –                 | –            | –             |
| 20                  | 56,92               | 1,617           | 8,98          | –                                   | –                   | –                 | –            | –                                 | (0 1 8)        | 56,96               | 1,617             | <0,001       | 65,00         |
| 21                  | 58,96               | 1,567           | 19,02         | (1 1 5)                             | 58,95               | 1,567             | <0,001       | 15,80                             | –              | –                   | –                 | –            | –             |
| 22                  | 60,87               | 1,522           | 18,47         | (4 0 0)                             | 60,87               | 1,522             | <0,001       | 14,90                             | –              | –                   | –                 | –            | –             |
| 23                  | 61,70               | 1,504           | 32,71         | (2 2 4)                             | 61,67               | 1,504             | <0,001       | 30,70                             | –              | –                   | –                 | –            | –             |

Legenda: Dados experimentais da difração de raios X da amostra  $\text{LiZnNbO}_4:\text{Co}^{2+}(5,0\%)$ , comparados ao banco de dados do ICSD 075597 e ICSD 074469.

Fonte: A autora, 2021.

Tabela 5 – Difração de raios X para a amostra  $\text{LiZnNbO}_4:\text{Co}^{2+}(50,0\%)$ .

| Difração de raios X |                     |               |               | $\text{LiZnNbO}_4$<br>(ICSD 075597) |                     |                 |              | $\text{LiNbO}_3$<br>(ICSD 074469) |                |                     |                 |              |            |
|---------------------|---------------------|---------------|---------------|-------------------------------------|---------------------|-----------------|--------------|-----------------------------------|----------------|---------------------|-----------------|--------------|------------|
| Picos               | $2\theta(^{\circ})$ | $d(\text{Å})$ | $I(\%)$       | (h k l)                             | $2\theta(^{\circ})$ | $d_0(\text{Å})$ | $E_d(\%)$    | $I(\%)$                           | (h k l)        | $2\theta(^{\circ})$ | $d_0(\text{Å})$ | $E_d(\%)$    | $I(\%)$    |
| 1                   | 14,54               | 6,090         | 20,35         | (1 0 0)                             | 14,55               | 6,088           | 0,032        | 46,50                             | –              | –                   | –               | –            | –          |
| 2                   | 17,98               | 4,932         | 7,75          | (1 0 1)                             | 17,99               | 4,931           | 0,028        | 20,00                             | –              | –                   | –               | –            | –          |
| <b>3</b>            | <b>23,99</b>        | <b>3,708</b>  | <b>4,56</b>   | –                                   | –                   | –               | –            | –                                 | <b>(0 1 2)</b> | <b>23,70</b>        | <b>3,754</b>    | <b>1,238</b> | <b>100</b> |
| 4                   | 25,72               | 3,464         | 21,08         | (1 0 2)                             | 25,75               | 3,460           | 0,115        | 45,50                             | –              | –                   | –               | –            | –          |
| 5                   | 29,31               | 3,047         | 9,71          | (2 0 0)                             | 29,34               | 3,044           | 0,108        | 17,90                             | –              | –                   | –               | –            | –          |
| 6                   | 29,65               | 3,013         | 15,81         | (1 1 2)                             | 29,70               | 3,008           | 0,164        | 40,60                             | –              | –                   | –               | –            | –          |
| 7                   | 31,20               | 2,867         | 6,08          | (2 0 1)                             | 31,25               | 2,863           | 0,133        | 53,00                             | –              | –                   | –               | –            | –          |
| 8                   | 32,61               | 2,746         | 7,69          | –                                   | –                   | –               | –            | –                                 | (1 0 4)        | 32,69               | 2,739           | 0,261        | 35,90      |
| 9                   | 32,85               | 2,727         | 10,33         | (2 0 1)                             | 32,90               | 2,722           | 0,167        | 19,50                             | –              | –                   | –               | –            | –          |
| <b>10</b>           | <b>34,74</b>        | <b>2,582</b>  | <b>100,00</b> | <b>(2 1 1)</b>                      | <b>34,63</b>        | <b>2,590</b>    | <b>0,295</b> | <b>100,00</b>                     | –              | –                   | –               | –            | –          |
| 11                  | 35,20               | 2,549         | 21,10         | (1 0 3)                             | 35,25               | 2,546           | 0,137        | 47,70                             | –              | –                   | –               | –            | –          |
| 12                  | 38,26               | 2,352         | 8,68          | (1 1 3)                             | 38,32               | 2,349           | 0,149        | 13,30                             | –              | –                   | –               | –            | –          |
| 13                  | 39,35               | 2,289         | 6,13          | (2 1 2)                             | 39,43               | 2,285           | 0,195        | 67,00                             | –              | –                   | –               | –            | –          |
| 14                  | 41,93               | 2,155         | 9,24          | (2 2 0)                             | 41,98               | 2,152           | 0,123        | 10,80                             | –              | –                   | –               | –            | –          |
| 15                  | 48,43               | 1,880         | 9,47          | (3 1 1)                             | 48,52               | 1,876           | 0,196        | 14,60                             | (0 2 4)        | 48,50               | 1,877           | 0,145        | 15,30      |
| 16                  | 52,21               | 1,752         | 8,53          | (3 1 2)                             | 52,27               | 1,750           | 0,119        | 15,20                             | –              | –                   | –               | –            | –          |
| 17                  | 55,41               | 1,658         | 10,14         | (3 2 1)                             | 55,52               | 1,655           | 0,182        | 20,20                             | –              | –                   | –               | –            | –          |
| 18                  | 55,86               | 1,646         | 7,03          | –                                   | –                   | –               | –            | –                                 | (0 2 4)        | 48,50               | 1,639           | 0,421        | 11,90      |
| 19                  | 56,71               | 1,623         | 7,69          | (1 0 5)                             | 56,78               | 1,621           | 0,132        | 10,90                             | –              | –                   | –               | –            | –          |
| 20                  | 56,88               | 1,619         | 6,09          | –                                   | –                   | –               | –            | –                                 | (1 2 2)        | 56,10               | 1,617           | 0,103        | 65,00      |
| 21                  | 58,84               | 1,569         | 8,88          | (1 1 5)                             | 58,95               | 1,567           | 0,147        | 15,80                             | –              | –                   | –               | –            | –          |
| 22                  | 60,80               | 1,523         | 9,82          | (4 0 0)                             | 60,87               | 1,522           | 0,086        | 14,90                             | –              | –                   | –               | –            | –          |
| 23                  | 61,59               | 1,506         | 14,56         | (2 2 4)                             | 61,67               | 1,504           | 0,118        | 30,70                             | –              | –                   | –               | –            | –          |

Legenda: Dados experimentais da difração de raios X da amostra  $\text{LiZnNbO}_4:\text{Co}^{2+}(50,0\%)$ , comparados ao banco de dados do ICSD 075597 e ICSD 074469.

Fonte: A autora, 2021.

Nestas Tabelas, se relacionam as intensidades relativas ( $I\%$ ) com as distâncias interplanares ( $d$ ). Para uma dada fase, a intensidade relativa é obtida por meio da razão de todas as intensidades numeradas, pela maior intensidade observada (pico mais intenso entre as linhas de difração), multiplicando, ao final, o valor por 100. A linha de difração mais intensa corresponde à intensidade relativa de 100%. As distâncias interplanares ( $d$ ) foram calculadas utilizando a Lei de Bragg

(Equação 17) e estão disponíveis na Tabela 3, 4 e 5. A Figura 22 apresenta a superposição dos picos de difração.

Foram comparados os padrões das linhas de difração, assim como os valores das distâncias interplanares ( $d$ ) e das intensidades relativas ( $I$  %), com a base de dados ICSD (*Inorganic Crystal Structure Database*) para a fase  $\text{LiZnNbO}_4$  (ICSD 075597) e  $\text{LiNbO}_3$  (ICSD 074469), como mostrado nas Tabelas 3, 4 e 5.

Observando as Figuras 19, 20 e 21, assim como as Tabelas 3, 4 e 5, é possível perceber que para os compostos  $\text{LiZnNbO}_4:\text{Co}^{2+}(1,0\%)$ ,  $\text{LiZnNbO}_4:\text{Co}^{2+}(5,0\%)$  e  $\text{LiZnNbO}_4:\text{Co}^{2+}(50,0\%)$  as linhas de difração da fase principal correspondem as linhas numeradas 1, 2, 4, 5, 6, 7, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 16, 17, 19, 21, 22, 23 e da fase secundária, as linhas de numeração 3, 8, 15, 18 e 20. Conclui-se por meio das Figuras 19, 20 e 21 e das Tabelas 3, 4 e 5 que a fase  $\text{LiZnNbO}_4$  é principal (predominante), com intensidade relativa de 100% (linha de difração 10), enquanto que a fase  $\text{LiNbO}_3$  tem menor quantidade nas amostras e por isso é chamada de fase secundária.

Nas Tabelas 3, 4 e 5 é expresso o erro relativo da distância interplanar ( $E_d(\%)$ ). O  $E_d$  tem um significado mais amplo, pois informa a deformação da rede provocada pelo íon dopante, ao ser inserido na rede cristalina. Esta deformação altera o valor da distância interplanar ( $d$ ). Os valores de  $E_d(\%)$  foram calculados utilizando a relação (CULLITY, 2001):

$$E_d = \left| \frac{d - d_0}{d_0} \right| \quad (18)$$

$$E_d(\%) = \left| \frac{d - d_0}{d_0} \right| \times 100 \quad (19)$$

Onde  $d$  corresponde a distância interplanar após a deformação da rede e  $d_0$  é a distância interplanar de referência, isto é, a distância interplanar obtida nos dados do ICSD.

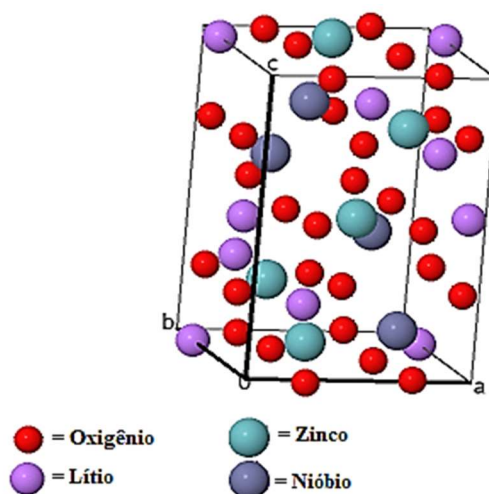
O objetivo em apresentar os valores de  $E_d(\%)$  neste trabalho está em expressar a diferença mínima entre os resultados experimentais obtidos com a difração de raios X e os presentes na base de dados do ICSD, confirmando a formação do composto desejado. Mas, além disso, o valor calculado,  $E_d$ , indica a deformação da rede devido à inserção do íon dopante  $\text{Co}^{2+}$ . Ao observar as tabelas

3, 4 e 5, nota-se que os valores de  $E_d(\%)$  da amostra de  $\text{LiZnNbO}_4$ , com 50,0% de  $\text{Co}^{2+}$ , aumentou significativamente, se comparado aos das amostras de 1,0% e 5,0% de concentração de íon dopante. O aumento da concentração  $\text{Co}^{2+}$  para 50,0% gerou uma maior deformação na rede cristalina, alterando o valor da distância interplanar (d), interferindo no arranjo atômico da rede (OSÓRIO, 2009). A diminuição da intensidade dos picos de difração para a amostra de 50,0% de íon de  $\text{Co}^{2+}$  pode indicar o aumento da desordem na estrutura cristalina do composto formado (SILVA; SILVA, 2012).

Na Figura 22, os picos de difração de maior intensidade diminuíram para a amostra com 50,0% de  $\text{Co}^{2+}$ , tanto para a fase primária, quanto para fase secundária, isto se deve a mudança da orientação preferencial dos cristalitos no material quando a concentração foi alterada para 50,0%.

Os dados cristalográficos (Tabela 6), obtidos pela difração de raios X, demonstram que a fase do composto desejado foi efetivamente formada. A análise dos dados cristalográficos revela que o composto relacionado à fase principal,  $\text{LiZnNbO}_4$ , integra o sistema cristalino tetragonal ( $P4_122$ ), com parâmetros de rede  $a = b = 6,084 \text{ \AA}$  e  $c = 8,405 \text{ \AA}$  e  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ . A Figura 23 mostra a estrutura de rede da amostra  $\text{LiZnNbO}_4$ . Nesta fase os íons de  $\text{Zn}^{2+}$  ocupam sítios tetraédricos. A fase secundária,  $\text{LiNbO}_3$ , com parâmetros de rede  $a = b = 5,158 \text{ \AA}$  e  $c = 13,870 \text{ \AA}$  e  $\alpha = \beta = 90^\circ$  e  $\gamma = 120^\circ$  demonstra que este composto faz parte do grupo espacial trigonal ( $R3c$ ) e sua estrutura compõe uma simetria octaédrica.

Figura 23 – Rede do composto  $\text{LiZnNbO}_4$ .



Legenda: Estrutura de rede da amostra  $\text{LiZnNbO}_4$ .

Fonte: INORGANIC CRYSTAL STRUCTURE DATABASE, 2021a.

Tabela 6 – Parâmetros cristalográficos.

| <b>Fases</b>                         | <b>LiZnNbO<sub>4</sub></b> | <b>LiNbO<sub>3</sub></b> |
|--------------------------------------|----------------------------|--------------------------|
| Grupo espacial                       | P4 <sub>1</sub> 22         | R3c                      |
| <b>Parâmetros de célula unitária</b> |                            |                          |
| a(Å)                                 | 6,084                      | 5,158                    |
| b(Å)                                 | 6,084                      | 5,158                    |
| c(Å)                                 | 8,405                      | 13,870                   |
| α(°)                                 | 90                         | 90                       |
| β(°)                                 | 90                         | 90                       |
| γ(°)                                 | 90                         | 120                      |

Legenda: Características cristalográficas das fases do composto LiZnNbO<sub>4</sub> e LiNbO<sub>3</sub>.

Fonte: INORGANIC CRYSTAL STRUCTURE DATABASE, ICSD 075597, 2021b; INORGANIC CRYSTAL STRUCTURE DATABASE, ICSD 074469, 2021c.

Para que um íon seja inserido por substituição em uma rede cristalina, três características são cruciais: a valência, os raios iônicos dos íons inseridos e substituídos e a simetria do campo cristalino. Quando dois íons possuem a mesma valência ou valores de raios iônicos próximos, a substituição de um íon da rede cristalina pelo íon dopante se torna mais provável. Os íons de cobalto (Co) e zinco (Zn) possuem ambos a valência +2, enquanto as valências dos outros cátions da rede são +1 para o Lítio (Li) e +5 para o Nióbio (Nb). Portanto, pelo critério de valência, a maior probabilidade de substituição para o Co<sup>2+</sup> seria no sítio do Zn<sup>2+</sup>. Além disso, verifica-se que os raios iônicos dos cátions Zn<sup>2+</sup> e Co<sup>2+</sup>, em coordenação tetraédrica possuem valores 0,60 Å e 0,58 Å, respectivamente (SHANNON, 1976). Portanto, pela valência comum aos íons zinco e cobalto e pela proximidade do valor do raio iônico, há grande probabilidade do íon de impureza Co<sup>2+</sup> substituir o Zn<sup>2+</sup> na rede hospedeira da fase principal (LiZnNbO<sub>4</sub>).

Além da valência e raio iônico, a simetria é outro fator relevante para que ocorra a dopagem. O íon Co<sup>2+</sup> possui maior tendência em ocupar simetrias tetraédricas. Os íons Zn<sup>2+</sup> localizam-se em sítios tetraédricos, o que indica maior probabilidade do íon Co<sup>2+</sup> ocupar a posição do Zn<sup>2+</sup> na rede hospedeira (ARDIT et al., 2012), fato este que é corroborado com a coloração azul da amostra, que indica a substituição do íon Zn<sup>2+</sup> pelo Co<sup>2+</sup> nos sítios tetraédricos da rede. De acordo com os resultados bibliográficos, no composto LiNbO<sub>3</sub>, os íons Li<sup>+</sup> e Nb<sup>5+</sup> ocupam sítios de simetria octaédrica, outro fato, além da grande diferença entre as valências, que torna menos provável a substituição dos mesmos pelo íon Co<sup>2+</sup> (CHANG et al., 1993;



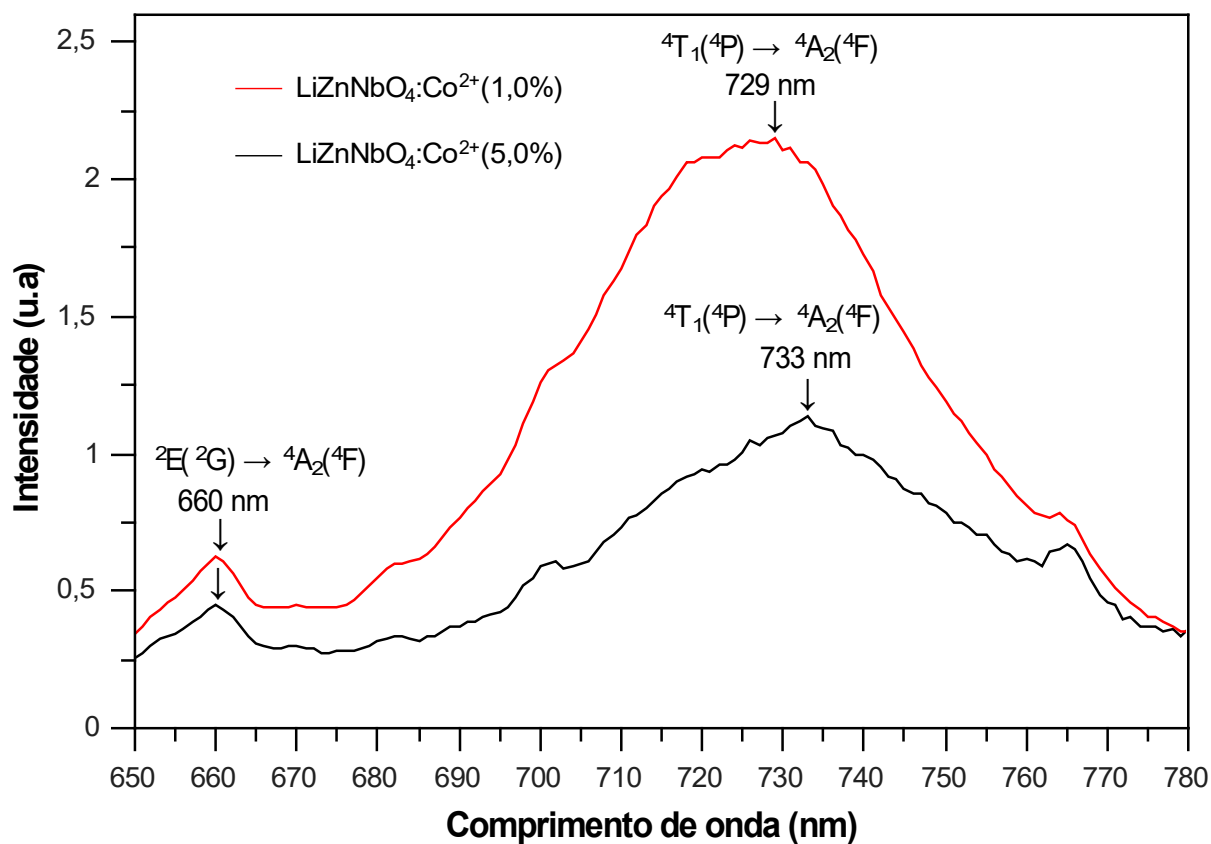
SANNA; SCHMIDT, 2017). Portanto, há maior possibilidade que o cobalto divalente ocupe apenas sítios tetraédricos da fase principal  $\text{LiZnNbO}_4$ .

## 4.2. Medidas de Fotoluminescência

### 4.2.1. Espectro de Emissão

Medidas de emissão foram obtidas utilizando o espectrofluorímetro PTI *QuantaMaster* 300, com resolução de 1 nm, usando como fonte excitadora uma lâmpada de Xenônio, com potência de 75 W. O comprimento de onda utilizado para a excitação da luminescência foi em 600 nm, modulado em amplitude a 200 Hz. As medidas ópticas para gerar o espectro de emissão foram realizadas no Laboratório de Luminescência, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro (UERJ).

Figura 24 – Espectros de emissão.



Legenda: Espectro de emissão das amostras  $\text{LiZnNbO}_4:\text{Co}^{2+}(1,0\%)$  e  $\text{LiZnNbO}_4:\text{Co}^{2+}(5,0\%)$ , excitadas com comprimento de onda de 600 nm, à temperatura ambiente e à pressão atmosférica.

Fonte: A autora, 2021.

Os espectros de emissão das amostras de  $\text{LiZnNbO}_4:\text{Co}^{2+}(1,0\%)$  e  $\text{LiZnNbO}_4:\text{Co}^{2+}(5,0\%)$  (Figura 24) apresentam uma banda larga de 600 nm até 780 nm, com um máximo de intensidade em 729 nm para a amostra  $\text{LiZnNbO}_4:\text{Co}^{2+}(1,0\%)$  e em 733 nm para a amostra de  $\text{LiZnNbO}_4:\text{Co}^{2+}(5,0\%)$ .

O baricentro (máximo de intensidade) para as concentrações de 1,0% e 5,0% estão deslocados, efeito que está relacionado com o aumento da concentração de íon dopante na amostra. Cada dopagem estabelece uma relação íon-rede distinta, com isto, a energia da transição entre os estados excitados e o fundamental também apresenta diferença para cada concentração, o que é refletido no deslocamento do baricentro. Observa-se que as bandas largas mais intensas estão localizadas na faixa do vermelho e próximo ao infravermelho.

Por meio do diagrama de Tanabe-Sugano para a configuração  $d^3$  octaédrica (Figura 11) as transições de energia foram identificadas no espectro de emissão. Para as amostras de  $\text{LiZnNbO}_4:\text{Co}^{2+}(1,0\%)$  e  $\text{LiZnNbO}_4:\text{Co}^{2+}(5,0\%)$ , foi observado um pico menos intenso e estreito, em 660 nm. O pico em 660 nm, por ser pouco intenso, pode ser associado à transição entre níveis de energia de multiplicidades de spin diferentes, e por ser estreito é associado à transição entre estados de energia que não dependem ou que dependem fracamente da intensidade do campo cristalino (SOSMAN et al., 2008; SOSMAN et al., 1992). Nesse caso, a transição mais apropriada para a atribuição desse pico é a  ${}^2E({}^2G) \rightarrow {}^4A_2({}^4F)$  do íon  $\text{Co}^{2+}$  em sítio tetraédrico.

Os espectros de emissão obtidos apresentam bandas intensas, o que caracteriza transições entre estados de energia com mesma multiplicidade de spin. As bandas largas são associadas com transições entre níveis de energia que, dependem fortemente da intensidade do campo cristalino (SANTOS, et al., 2017; SOSMAN et al., 2008; SOSMAN et al., 1992). As bandas com baricentro em 729 nm e 733 nm são atribuídas à transição eletrônica permitida por spin e por serem largas, são atribuídas às transições entre níveis que dependem fortemente do campo cristalino. Por isso, estas bandas, citadas nesse trabalho, são atribuídas à transição  ${}^4T_1({}^4P) \rightarrow {}^4A_2({}^4F)$  do íon  $\text{Co}^{2+}$  em sítio tetraédrico. Os resultados obtidos neste trabalho são similares a alguns que constam na literatura (ARDIT et al., 2012; MALYAREVICH et al., 2002; SOSMAN et al., 1994).

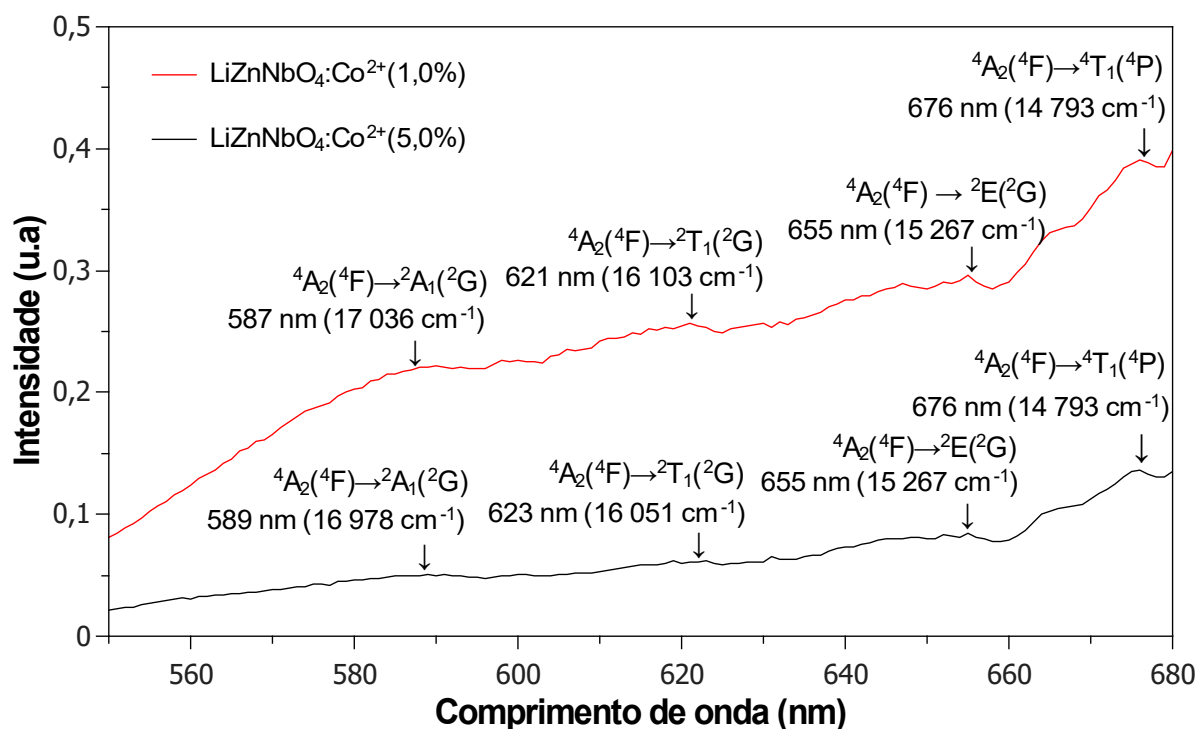
As bandas em torno de 765 nm e 700 nm não foram identificadas como transições do íon de cobalto em sítio tetraédrico, segundo as referências

bibliográficas adotadas, portanto, não foi possível identificar a qual transição óptica se refere. Para determinar uma possível transição seriam necessárias novas medidas, utilizando outras técnicas, como por exemplo, fluorescência de raios X para verificar se há alguma impureza indesejável nas amostras.

#### 4.2.2. Espectro de Excitação

As medidas de excitação foram realizadas com o Espectrofluorímetro PTI *QuantaMaster* 300, usando como fonte óptica uma lâmpada de Xenônio, com potência de 75 W com emissão de comprimento de onda variável, modulada em amplitude com frequência de 200 Hz. Assim como as medidas de emissão, as medidas de excitação foram realizadas no Laboratório de Luminescência da Universidade do Estado do Rio de Janeiro (UERJ).

Figura 25 – Espectros de excitação.



Legenda: Espectro de excitação das amostras  $\text{LiZnNbO}_4:\text{Co}^{2+}(1,0\%)$  e  $\text{LiZnNbO}_4:\text{Co}^{2+}(5,0\%)$  à temperatura ambiente e à pressão atmosférica.

Fonte: A autora, 2021.

Os espectros de excitação das amostras  $\text{LiZnNbO}_4:\text{Co}^{2+}(1,0\%)$  e  $\text{LiZnNbO}_4:\text{Co}^{2+}(5,0\%)$  (Figura 25) à temperatura ambiente e à pressão atmosférica apresentaram bandas características do íon de  $\text{Co}^{2+}$  em campo cristalino tetraédrico

(ARDIT et al., 2012; CHEN et al., 2011; KRSMANOVIĆ et al., 2011; SOSMAN et al., 2008; SOSMAN; ABRITTA, 1992). Os espectros de excitação foram obtidos com o monitoramento do comprimento de onda de 720 nm da banda de emissão para a amostra com 1,0% e 5,0 % de  $\text{Co}^{2+}$ . A excitação foi medida até 680 nm para que não houvesse sobreposição com a banda de emissão.

Segundo o diagrama de Tanabe-Sugano para configuração  $d^3$  em simetria octaédrica (equivalente ao  $d^7$  em simetria tetraédrica), o nível de energia fundamental corresponde ao estado  ${}^4A_2({}^4F)$  e os níveis de energia excitados são os estados  ${}^2A_1({}^2G)$ ,  ${}^2T_1({}^2G)$ ,  ${}^2E({}^2G)$  e  ${}^4T_1({}^4P)$ . Para a amostra de  $\text{LiZnNbO}_4:\text{Co}^{2+}(1,0\%)$ , o estado excitado  ${}^2A_1({}^2G)$  foi atribuído ao pico cujo comprimento de onda equivale a 587 nm ( $17.036 \text{ cm}^{-1}$ ),  ${}^2T_1({}^2G)$  a 621 nm ( $16.103 \text{ cm}^{-1}$ ),  ${}^2E({}^2G)$  a 655 nm ( $15.267 \text{ cm}^{-1}$ ) e  ${}^4T_1({}^4P)$  a 676 nm ( $14.793 \text{ cm}^{-1}$ ).

Para a amostra de  $\text{LiZnNbO}_4:\text{Co}^{2+}(5,0\%)$  o estado excitado  ${}^2A_1({}^2G)$  foi associado ao comprimento de onda equivale a 589 nm ( $16.978 \text{ cm}^{-1}$ ),  ${}^2T_1({}^2G)$  a 623 nm ( $16.051 \text{ cm}^{-1}$ ),  ${}^2E({}^2G)$  a 655 nm ( $15.267 \text{ cm}^{-1}$ ) e  ${}^4T_1({}^4P)$  a 676 nm ( $14.793 \text{ cm}^{-1}$ ). As Tabelas 8 e 9 expressam para cada comprimento de onda ( $\lambda$ ), o estado de energia correspondente à transição e o valor da energia (E) associado.

Para cada comprimento de onda identificado, foram calculados os parâmetros de campo cristalino Dq e B. Para isto, utilizou-se o método abordado em SOSMAN *et al.* (2008), que determina a razão entre dois níveis de energia ( $E_n$ ) subsequentes no diagrama de Tanabe-Sugano e as transições observadas no espectro de excitação.

De acordo com os espectro de excitação foram obtidas as seguintes razões entre os dois níveis de energia consecutivos:

$$\frac{E_1}{E_2} = 1,06 \quad (20)$$

$$\frac{E_2}{E_3} = 1,05 \quad (21)$$

$$\frac{E_3}{E_4} = 1,03 \quad (22)$$

Por meio do diagrama de Tanabe-Sugano, para configuração  $d^3$ , foram identificadas duas transições consecutivas de energia, cuja razão admitia um valor aproximado da razão obtida por meio do espectro de excitação, como constam os

cálculos acima. No diagrama de Tanabe-Sugano as razões entre níveis de energias estimadas foram:

$$\frac{{}^2A_1({}^2G)}{{}^2T_1({}^2G)} = 1,07 \quad (23)$$

$$\frac{{}^2T_1({}^2G)}{{}^2E({}^2G)} = 1,04 \quad (24)$$

$$\frac{{}^2E({}^2G)}{{}^4T_1({}^4P)} = 1,02 \quad (25)$$

Os resultados das Equações (20), (21), (22), (23), (24) e (25) estão disponíveis na Tabela 7. Os comprimentos de onda que indicam as transições de energia no espectro de excitação para as amostras de  $\text{LiZnNbO}_4:\text{Co}^{2+}(1,0\%)$  e  $\text{LiZnNbO}_4:\text{Co}^{2+}(5,0\%)$  possuem valores muito aproximados, logo a razão entre as duas transições de energia subseqüentes, analisadas no diagrama de Tanabe-Sugano, resultou em valores praticamente iguais, com variações apenas entre a terceira e a quarta casa decimal. Estes resultados podem ser observados na Tabela 7.

Tabela 7 – Relação entre níveis de energia.

| Níveis de energia               | Valor obtido | Valor esperado |
|---------------------------------|--------------|----------------|
| ${}^2A_1({}^2G)/{}^2T_1({}^2G)$ | 1,06         | 1,07           |
| ${}^2T_1({}^2G)/{}^2E({}^2G)$   | 1,05         | 1,04           |
| ${}^2E({}^2G)/{}^4T_1({}^4P)$   | 1,03         | 1,02           |

Legenda: Relação de níveis de energia para as amostras de  $\text{LiZnNbO}_4:\text{Co}^{2+}(1,0\%)$  e  $\text{LiZnNbO}_4:\text{Co}^{2+}(5,0\%)$ .

Fonte: A autora, 2021.

O valor obtido, na Tabela 7, indica a razão entre os níveis de energia do espectro de excitação, enquanto que o valor esperado indica a razão entre dois níveis de energia consecutivos no diagrama de Tanabe-Sugano. A proximidade entre os valores obtidos e esperados determinam as transições de níveis de energia. Pode-se observar que as transições encontradas corroboram com as transições

disponíveis na literatura para espectros de excitação do íon  $\text{Co}^{2+}$  em sítio tetraédrico (ARDIT et al., 2012; MALYAREVICH et al., 2002; SOSMAN et al., 1994).

Os valores de  $E/B$ , para cada transição, são aferidos diretamente do diagrama de Tanabe-Sugano. Obtemos,  $E_1/B_1 = {}^2A_1(2G)/B_1 = 21,22$ ;  $E_2/B_2 = {}^2T_1(2G)/B_2 = 19,92$ ;  $E_3/B_3 = {}^2E_2(2G)/B_3 = 19,23$  e  $E_4/B_4 = {}^2T_1(4P)/B_4 = 18,81$ . Por meio da relação de  $E/B$  são obtidos os valores para  $B$  de cada transição da amostra de 1,0% de íon dopante:

$$\frac{E_1}{B_1} = \frac{{}^2A_1(2G)}{B_1} \Rightarrow 21,22 = \frac{17.036}{B_1} \Rightarrow B_1 = \frac{17.036}{21,22} = 802,83 \text{ cm}^{-1} \quad (26)$$

$$\frac{E_2}{B_2} = \frac{{}^2T_1(2G)}{B_2} \Rightarrow 19,92 = \frac{16.103}{B_2} \Rightarrow B_2 = \frac{16.103}{19,92} = 808,38 \text{ cm}^{-1} \quad (27)$$

$$\frac{E_3}{B_3} = \frac{{}^2E_2(2G)}{B_3} \Rightarrow 19,23 = \frac{15.267}{B_3} \Rightarrow B_3 = \frac{15.267}{19,23} = 793,92 \text{ cm}^{-1} \quad (28)$$

$$\frac{E_4}{B_4} = \frac{{}^4T_1(4P)}{B_4} \Rightarrow 18,81 = \frac{14.793}{B_4} \Rightarrow B_4 = \frac{14.793}{18,81} = 786,44 \text{ cm}^{-1} \quad (29)$$

Os cálculos acima foram reproduzidos para as amostras de 5,0% de íon dopante. Os resultados para a amostra de 1,0% estão disponíveis na Tabela 8 e para amostra de 5,0% na Tabela 9.

Tabela 8 – Transições de energia da amostra  $\text{LiZnNbO}_4:\text{Co}^{2+}(1,0\%)$ .

| Número de transições (n) | Transições                            | $\lambda$ (nm) | $E_n(\text{cm}^{-1})$ | $E_n/B_n$ | $B_n$  |
|--------------------------|---------------------------------------|----------------|-----------------------|-----------|--------|
| 1                        | ${}^4A_2(4F) \rightarrow {}^2A_1(2G)$ | 587            | 17.036                | 21,22     | 802,83 |
| 2                        | ${}^4A_2(4F) \rightarrow {}^2T_1(2G)$ | 621            | 16.103                | 19,92     | 808,38 |
| 3                        | ${}^4A_2(4F) \rightarrow {}^2E(2G)$   | 655            | 15.267                | 19,23     | 793,92 |
| 4                        | ${}^4A_2(4F) \rightarrow {}^4T_1(4P)$ | 676            | 14.793                | 18,81     | 786,44 |

$$\bar{B} = 797,89 \text{ cm}^{-1}; \quad Dq = 199,50 \text{ cm}^{-1}; \quad C = 3.590,51 \text{ cm}^{-1}; \quad Dq/B = 0,25$$

Legenda: Transições de níveis de energia observados no espectro de excitação para as amostras de  $\text{LiZnNbO}_4:\text{Co}^{2+}(1,0\%)$ .

Fonte: A autora, 2021.

Tabela 9 – Transições de energia da amostra LiZnNbO<sub>4</sub>:Co<sup>2+</sup>(5,0%).

| Número de transições (n) | Transições                          | $\lambda$ (nm) | $E_n$ (cm <sup>-1</sup> ) | $E_n/B_n$ | $B_n$  |
|--------------------------|-------------------------------------|----------------|---------------------------|-----------|--------|
| 1                        | $^4A_2(^4F) \rightarrow ^2A_1(^2G)$ | 589            | 16.978                    | 21,22     | 800,09 |
| 2                        | $^4A_2(^4F) \rightarrow ^2T_1(^2G)$ | 623            | 16.051                    | 19,92     | 805,77 |
| 3                        | $^4A_2(^4F) \rightarrow ^2E(^2G)$   | 655            | 15.267                    | 19,23     | 793,92 |
| 4                        | $^4A_2(^4F) \rightarrow ^4T_1(^4P)$ | 676            | 14.793                    | 18,81     | 786,44 |

$\bar{B} = 796,56$  cm<sup>-1</sup>;     $Dq = 199,14$  cm<sup>-1</sup>;     $C = 3.584,52$  cm<sup>-1</sup>;     $Dq/B = 0,25$

Legenda: Transições de níveis de energia observados no espectro de excitação para as amostras de LiZnNbO<sub>4</sub>:Co<sup>2+</sup>(5,0%).

Fonte: A autora, 2021.

O parâmetro de Racah médio obtido para LiZnNbO<sub>4</sub>Co<sup>2+</sup>(1,0%) foi de  $\bar{B} = 797,89$  cm<sup>-1</sup> e para LiZnNbO<sub>4</sub>Co<sup>2+</sup>(5,0%) foi de  $\bar{B} = 796,56$  cm<sup>-1</sup>. Por meio destes parâmetros ( $\bar{B}$ ), utilizando a relação  $Dq/B = 0,25$ , foi determinado o valor de Dq. Para LiZnNbO<sub>4</sub>Co<sup>2+</sup>(1,0%) foi encontrado um parâmetro  $Dq = 199,50$  cm<sup>-1</sup> e para LiZnNbO<sub>4</sub>Co<sup>2+</sup>(5,0%), foi encontrado  $Dq = 199,14$  cm<sup>-1</sup>. O parâmetro  $C = 4,5B$ , para LiZnNbO<sub>4</sub>Co<sup>2+</sup>(1,0%) consistiu em  $C = 3.590,51$ cm<sup>-1</sup> e para LiZnNbO<sub>4</sub>Co<sup>2+</sup>(5,0%) em  $C = 3.584,52$  cm<sup>-1</sup>.

Os resultados dos parâmetros de Racah B, C e Dq, obtidos para as amostras de LiZnNbO<sub>4</sub>Co<sup>2+</sup>(1,0%) e LiZnNbO<sub>4</sub>Co<sup>2+</sup>(5,0%), estão em conformidade com os valores dos parâmetros disponíveis na literatura para íons de Co<sup>2+</sup> como impureza substitucional em sítios tetraédricos (CHEN et al., 2011; KRSMANOVIĆ et al., 2011; SOSMAN et al., 2008; SOSMAN; ABRITTA, 1992). Quanto aos valores obtidos para o parâmetro Dq, os mesmos mostram que o Co<sup>2+</sup> está submetido à um campo cristalino fraco.

Para o íon livre de cobalto divalente (Co<sup>2+</sup>), o parâmetro B é estimado em 971 cm<sup>-1</sup> (BERSUKER, 2010). É possível observar, pelas Tabelas 8 e 9, que o valor médio de repulsão inter-eletrônica obtido para as amostras tratadas neste trabalho ( $\bar{B} = 797,89$  cm<sup>-1</sup> para LiZnNbO<sub>4</sub>(1,0%) e  $\bar{B} = 796,56$  cm<sup>-1</sup> para LiZnNbO<sub>4</sub>(5,0%)) é inferior ao parâmetro de repulsão inter-eletrônica (B) disponível na literatura. Isto indica que a repulsão entre os elétrons do íon Co<sup>2+</sup> é menor, quando inserido em

sítio tetraédrico na rede cristalina do  $\text{LiZnNbO}_4$ , o que caracteriza uma ligação com maior grau de covalência.

A amostra de  $\text{LiZnNbO}_4:\text{Co}^{2+}(50,0\%)$  não apresentou luminescência e, portanto, os espectros de emissão e excitação não foram abordados, assim como os parâmetros de Racah para a referida amostra. A ausência da luminescência no composto  $\text{LiZnNbO}_4:\text{Co}^{2+}(50,0\%)$  está associada com o aumento excessivo da concentração de dopante. O íon  $\text{Co}^{2+}$  para cada transição radiativa vem “acompanhado” de diversas perdas, oriundas de transições não-radiativas, como o relaxamento vibracional, por exemplo. Portanto, dopantes em excesso configuram maiores perdas de energia, levando a extinção da luminescência na amostra.

Na tabela 5 podemos observar que há uma deformação muito maior da rede de 50% (observando os valores do  $E_d(\%)$ ) do que nas amostras de 1,0% e 5,0%, o que poderia estar associado ao surgimento de outra fase na amostra de 50,0%. Para afirmar estas hipóteses seria necessário a realização de um refinamento dos dados de difração de raios X, a fim de investigar se houve a formação de uma fase não identificada. Para verificar se o  $\text{Co}^{2+}$  foi inserido na rede em outro tipo de sítio (como por exemplo, um sítio octaédrico) serão necessárias novas medidas de fotoluminescência.

### 4.3. Tempo de Decaimento Radiativo

Quando uma fonte proporciona uma excitação óptica estacionária em uma amostra, a transição para o estado de nível excitado é igual à taxa de decaimento para o estado fundamental, e por consequência, a intensidade de luminescência emitida permanece constante ao longo do tempo. No entanto, fontes pulsadas ou moduladas em amplitude com uma frequência fixa promovem estados excitados não estacionários nos centros ópticos. Esses centros excitados decaem para o estado fundamental por processos radiativos (emissores de luz) e não-radiativos. Em geral, no decaimento radiativo a intensidade da emissão depende exponencialmente do tempo (SOLÉ; BAUSÁ; JAQUE, 2005).

O tempo de decaimento total ( $1/\tau_t$ ) da luminescência emitida por uma amostra é a soma do tempo de decaimento radiativo ( $1/\tau$ ) com o tempo de decaimento não-radiativo ( $1/\tau_{nr}$ ) (MOHANTA et al., 2009):



$$\frac{1}{\tau_t} = \frac{1}{\tau} + \frac{1}{\tau_{nr}} \quad (30)$$

Em decaimentos predominantemente radiativos, podemos suprimir o tempo de decaimento não radiativo e expressar a intensidade da luminescência emitida, por meio de uma função exponencial que decai em 1/e de uma intensidade inicial  $I_0$  (SCHLEGEL et al., 2002):

$$I(t) = I_0 e^{-t/\tau} \quad (31)$$

Onde  $I(t)$  é a intensidade no instante  $t$ ,  $I_0$  é a intensidade inicial de emissão dos centros ópticos no instante em que o estado excitado inicia o decaimento (considerado em  $t = 0$ ) e  $\tau$  é o tempo de decaimento radiativo, ou tempo de vida radiativo.

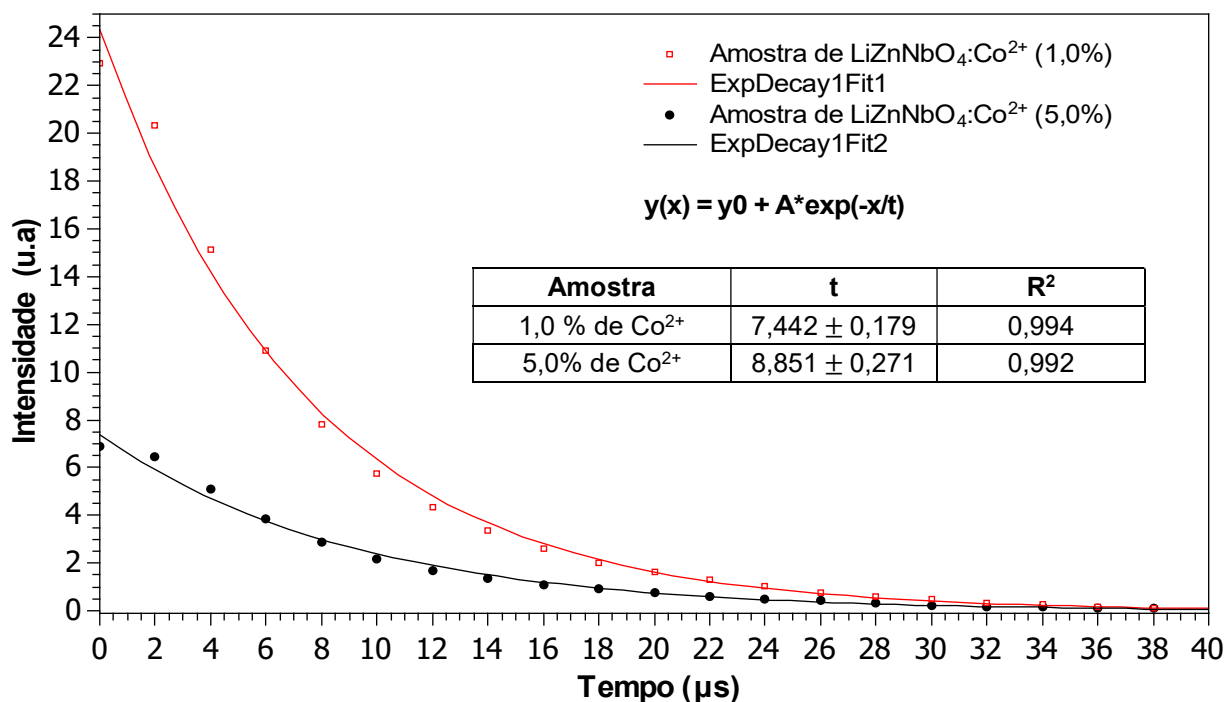
Quando  $t = \tau$ , a intensidade da luminescência da amostra excitada por uma fonte pulsada, emite uma luminescência  $I(\tau)$ , que decai em  $I_0/e$ . Este comportamento pode ser interpretado por meio de uma curva, obtida por ajuste exponencial das medidas de tempo de decaimento da luminescência (SOLÉ; BAUSÁ; JAQUE, 2005).

Para este trabalho a curva de decaimento (Figura 26) foi obtida à temperatura ambiente e à pressão atmosférica, com emissão em 720 nm, excitada com 600 nm e modulada em 200 Hz.

A curva apresentada na Figura 26 foi obtida por meio de um ajuste exponencial da curva, de acordo com a Equação (31). O ajuste demonstra que o tempo de decaimento radiativo para amostra de  $\text{LiZnNbO}_4\text{Co}^{2+}(1,0\%)$  foi de aproximadamente  $7\mu\text{s}$  e para amostra de  $\text{LiZnNbO}_4\text{Co}^{2+}(5,0\%)$  foi de aproximadamente  $9\mu\text{s}$ , o que está de acordo com os valores de tempo de decaimento observados em transições eletrônicas com mesma multiplicidade de spin para o íon  $\text{Co}^{2+}$ , em sítios de simetria tetraédrica (SANTOS et al., 2017; ESPINOZA et al., 2017; SOSMAN; ABRITTA, 1992).

Para amostras com tempo de vida curtos, próximos da ordem  $10^{-6}$  s, o termo de decaimento é comparado a transições com mesma multiplicidade de spin, isto é, transições que são radiativas, enquanto que decaimentos mais longos são comparados a transições com diferente multiplicidade de spin, ou seja, comparadas a transições não-radiativas.

Figura 26 – Tempo de decaimento radiativo.



Legenda: Tempo de decaimento radiativo das amostras de LiZnNbO<sub>4</sub>:Co<sup>2+</sup>(1,0%) e LiZnNbO<sub>4</sub>:Co<sup>2+</sup>(5,0%), obtidas à pressão atmosférica e temperatura ambiente.

Fonte: A autora, 2021.

A curva e o valor do tempo de vida demonstram que o decaimento é predominantemente radiativo, confirmando a atribuição da transição permitida por spin  ${}^4T_1({}^4P) \rightarrow {}^4A_2({}^4F)$ , feita anteriormente para a banda de emissão, em torno de 729 nm para a amostra de 1,0 % de íon dopante e em 733 nm para a amostra de 5,0% de íon dopante.

## CONCLUSÃO

As amostras cerâmicas avançadas de  $\text{LiZnNbO}_4$ , dopadas com concentrações de 1,0%, 5,0% e 50,0% de  $\text{Co}^{2+}$  foram produzidas pelo método do acetato (*wet chemical*) apresentando uma coloração azul, característica do íon de cobalto em sítios de simetria tetraédrica. A amostra com 1,0% apresentou uma coloração mais clara, a amostra de 5,0% uma coloração em azul escuro, enquanto que a de 50,0% obteve a coloração azul mais intensa entre as demais.

As medidas de difração de raios X das amostras demonstraram que para as três concentrações testadas foram formadas duas fases. Pelo difratograma analisado, as linhas de difração demonstraram a formação em maior quantidade do composto  $\text{LiZnNbO}_4$ , o qual representou a fase principal das amostras, além de uma fase secundária em menor quantidade, constituída pelo composto  $\text{LiNbO}_3$ . Na fase secundária, em menor quantidade, há a predominância de sítios octaédricos, o que torna menor a possibilidade da luminescência observada ser proveniente da substituição do íon de  $\text{Co}^{2+}$  em  $\text{LiNbO}_3$ , visto que o cobalto divalente tende a ocupar simetrias tetraédricas. Assim, podemos aferir que a luminescência observada está associada à substituição do íon  $\text{Co}^{2+}$  em sítios tetraédricos da fase principal,  $\text{LiZnNbO}_4$ , para as três concentrações analisadas.

Os espectros de emissão apresentaram uma banda larga entre 650 nm a 780 nm, com baricentro em 729 nm para a amostra de 1,0% de  $\text{Co}^{2+}$  e 733 nm para a amostra de 5,0% de  $\text{Co}^{2+}$ , ambas atribuídas à transição permitida por spin  ${}^4T_1(4P) \rightarrow {}^4A_2(4F)$ . O espectro de emissão ainda apresentou uma transição não permitida por spin  ${}^2E(2G) \rightarrow {}^4A_2(4F)$ , em torno de 660 nm, para as amostras de 1,0% e 5,0% de  $\text{Co}^{2+}$ . As bandas largas de emissão observadas na região do vermelho-infravermelho próximo indicam que os materiais de concentrações de 1,0% e 5,0% de  $\text{Co}^{2+}$  são promissores para serem utilizados como fontes de radiação sintonizável à temperatura ambiente.

O espectro de excitação para amostra de  $\text{LiZnNbO}_4$  com concentração de 1,0% de íon dopante apresentou bandas em torno de 587 nm, 621 nm, 655 nm e 676 nm, associadas, respectivamente, as transições  ${}^4A_2(4F) \rightarrow {}^2A_1(2G)$ ,  ${}^4A_2(4F) \rightarrow {}^2T_1(2G)$ ,  ${}^4A_2(4F) \rightarrow {}^2E(2G)$ ,  ${}^4A_2(4F) \rightarrow {}^4T_1(4P)$ . O espectro de excitação para a amostra de  $\text{LiZnNbO}_4$  com concentração de 5,0% de íon dopante apresentou bandas em torno de 589 nm, 623 nm, 655 nm e 676 nm, associadas as transições

${}^4A_2(4F) \rightarrow {}^2A_1(2G)$ ,  ${}^4A_2(4F) \rightarrow {}^2T_1(2G)$ ,  ${}^4A_2(4F) \rightarrow {}^2E(2G)$ ,  ${}^4A_2(4F) \rightarrow {}^4T_1(4P)$ , respectivamente. Os parâmetros de energia médios, determinados através das transições observadas para amostra de 1,0 % de  $Co^{2+}$ , correspondem a  $B = 797,89 \text{ cm}^{-1}$ ,  $Dq = 199,50 \text{ cm}^{-1}$  e  $C = 3.590,51 \text{ cm}^{-1}$ . Foi obtido, para a amostra de 5,0 % de  $Co^{2+}$ , os parâmetros de energia  $B = 796,56 \text{ cm}^{-1}$ ,  $Dq = 199,14 \text{ cm}^{-1}$  e  $C = 3.584,52 \text{ cm}^{-1}$ . Os valores obtidos são característicos de íons de  $Co^{2+}$  em sítios tetraédricos. Com relação aos aspectos introdutórios discutidos no capítulo 2, acerca dos parâmetros de campo cristalino, o campo identificado neste trabalho configura-se como fraco (entre  $50 - 400 \text{ cm}^{-1}$ ), este resultado implica em pouca repulsão dos ligantes sobre os elétrons do íon dopante central.

Os espectros de emissão e excitação da amostra de  $LiZnNbO_4$  com 50,0% de íon dopante não foram discutidos, visto que a amostra não apresentou luminescência. A extinção de luminescência da amostra de 50,0% pode estar associada ao aumento excessivo da concentração de íon dopante na rede.

O tempo de vida radiativo para a amostra de  $LiZnNbO_4:Co^{2+}(1,0\%)$  e  $LiZnNbO_4:Co^{2+}(5,0\%)$  excitadas com 600 nm e monitoradas em 720 nm, foi de aproximadamente  $7\mu s$  e  $9\mu s$ , respectivamente, o que confirma que a transição é permitida por spin e que corresponde a uma transição característica do íon de cobalto divalente em sítio tetraédrico.

A sugestão para trabalhos futuros consiste na investigação das bandas de emissão em torno de 765 nm e 700 nm a fim de analisar qual a origem destes comprimentos de onda, se os mesmos podem ser derivados de contaminação com outros íons no processo de síntese da amostra ou se a mesma deriva de outra transição óptica não conhecida. Outra proposta para trabalhos posteriores consiste na investigação da extinção da luminescência da amostra de 50,0%, por meio do refinamento de Rietveld dos dados de difração de raios X, para confirmar a formação de novas fases além das identificadas.

## REFERÊNCIAS

- ADAMS, A. E.; MACKENZIE, W. S. *A colour Atlas of carbonate sediments and rocks under the microscope*. 1. ed. [S.I.]: John Wiley & Sons, 1998.
- ALBERTIN, R.; ARRIBAS, M. A. G.; BASTOS, E. L.; RÖPKE, S.; SAKAI, P. N.; SANCHES, A. M. M.; STEVANI, C. V.; UMEZU, I. S.; YU, J.; BAADER, W. J. Quimiluminescência orgânica: alguns experimentos de demonstração para a sala de aula. *Química Nova*, [S.I.], v. 21, n.6. p. 772–779, 1998.
- ARDIT, M.; CRUCIANI, G.; DONDI, M. Structural relaxation in tetrahedrally coordinated  $\text{Co}^{2+}$  along the gahnite-Co-aluminate spinel solid solution. *American Mineralogist*, [S.I.], v. 97, p. 1394–1401, 2012.
- ASKELAND, D. R.; FULAY, P. P.; WRIGHT, W. J. *The Science and Engineering of Materials*. 6. ed. [S.I.]: Cengage Learning, 2010.
- ATKINS, P.; PAULA, J., *Físico-Química*. v.1. 8. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2008.
- BAKLAUSHEV, V. P.; KILPELÄINEN, A.; PETKOV, S.; ABAKUMOV, M. A.; GRINENKO, N. F.; YUSUBALIEVA, G. M.; LATANOVA, A. A.; GUBSKIY, I. L.; ZABOZLAEV, F. G.; STARODUBOVA, E. S. ; ABAKUMOVA, T. O.; ISAGULIANTS, M. G.; CHEKHONIN, V. P. Luciferase Expression Allows Bioluminescence Imaging But Imposes Limitations on the Orthotopic Mouse (4T1) Model of Breast Cancer. *Scientific Reports – Nature*, [S.I.], v. 7, n.1, p. 7715, 2017.
- BASKARAN, S. *Structure and regulation of yeast glycogen synthase*. 2010. Thesis (Doctorate of Philosophy) - Department of Biochemistry and Molecular Biology, Indiana University, [Bloomington], 2010.
- BERSUKER; I. B. *Crystal Field Theory Electronic Structure and Properties of Transition Metal Compounds*, 2.ed. [S.I.]: John Wiley & Sons, 2010.
- BOS, A. J. J. Thermoluminescence as a Research Tool to Investigate Luminescence Mechanisms. *Materials*, [S.I.], v. 10, n.12, p.1357, 2017.
- BRASIL FATOR. Luminol nacional tem novas aplicações criminais e clínicas. *Portal Brasil Fator*, 17 de ago. de 2007. Disponível em: <https://www.revistafatorbrasil.com.br/imprimir.php?not=16888>. Acesso em: 2 nov. 2021.
- BROWN, T. L; LEMAY, H. E.; BURSTEN, B. E. *Química: a ciência central*. 9. ed. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2005.

BULL, R. K. Thermoluminescence and its applications: an introduction. *International Journal of Radiation Applications and Instrumentation. Part D. Nuclear Tracks and Radiation Measurements*, [S.I.], v. 11, n. 1–2, p. 105–113, 1986.

BURNS, R. G. *Mineralogical applications of crystal field theory*. 2. ed. New York: Cambridge University Press, 1993.

BURKOV, V. I.; ALYABYEVA, L. N. Optical Spectroscopy of Disordered Langasites Doped with Transition Metal Ions. *Inorganic Materials*, [S.I.], v. 56, n. 7, p. 699–718, 2020.

CULLITY, B. D. *Elements of X-ray Diffraction*. [S.I.]: Addison-Wesley Publishing, 2001.

CHANG, Y. M., YEOM, T. H., YEUNG, Y. Y.; RUDOWICZ, C. Superposition model and crystal-field analysis of the  $^4A_2$  and  $^2E_g$  states of  $Cr^{3+}$  ions at  $C_3$  sites in  $LiNbO_3$ . *Journal of Physics: Condensed Matter*, [S.I.], v. 5, n. 34, p.6221–6230, 1993.

CHEN, L. et al. Spectroscopic properties of  $Co^{2+}$  ions in  $La_2O_3$ – $MgO$ – $Al_2O_3$ – $SiO_2$  glass-ceramics. *Journal of Non-Crystalline Solids*, [S.I.] v. 357, n. 19, p. 3486–3489, 2011.

CHEN, G.; YANG, Y. Low-temperature sintering and microwave dielectric properties of  $Li_2TiO_3$  based ceramics. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, [S.I.], v. 24. n.3, p.1012–1017, 2013.

COSTA, R. K. S. *Investigação e propriedades estruturais e ópticas do mofdato de cobalto dopado com Európio*. 2019. 113 f. Dissertação (Pós-Graduação em Química) – Instituto de Ciências Exatas e Biológicas, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2019.

CRICHTON, R. R. *Biological Inorganic Chemistry - A New Introduction to Molecular Structure and Function*. 2. ed. [S.I.]: Elsevier, 2012.

SANTOS, R. D.; PEDRO, S. S.; LÓPEZ, A.; SOSMAN, L. P. Preparation, structural properties and tunable photoluminescence of  $LiZnNbO_4:Co^{2+}$ . *Journal of Luminescence*, [S.I.], v.185, p.55–60, 2017.

DELUCA, J. A. An Introduction to Luminescence in Inorganic Solids. *Journal of Chemical Education*, [S.I.], v. 57, n. 8, p. 541–545, 1980.

DODEIGNE, C.; THUNUS, L.; LEJEUNE, R. Chemiluminescence as diagnostic tool. *Talanta*, [S.I.], v. 51, n. 3, p. 415–439, 2000.

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.

FENG A.; SMET, P. F. A. review of mechanoluminescence in inorganic solids: Compounds, mechanisms, models and applications. *Materials*, [S.l.], v. 11, n.4, p. 484, 2018.

FEREJA, T. H.; HYMETE, A.; GUNASEKARAN, T. A. Recent Review on Chemiluminescence Reaction, Principle and Application on Pharmaceutical Analysis. *ISRN Spectroscopy*. [S.l.], p.1–12, 2013.

FERREIRA, E. C., ROSSI. A. V. A. quimiluminescência como ferramenta analítica: do mecanismo a aplicações da reação do luminol em métodos cinéticos de análise. *Química Nova*, São Paulo, v. 25, n.6, p. 1003–1011, 2002.

FRAZÃO, M.; SILVA, J. A.; LOBATO, K.; SERRA, J. M. Electroluminescence of silicon solar cells using a consumer grade digital camera, *Measurement*, [S.l.], v. 99, p. 7–12, 2016.

GASPAROTTO, G. *Luminescência e propriedades estruturais de LiTaO<sub>3</sub> nanoestruturado dopado com Európio(III) ou Európio(III) e Magnésio*. 2007. 120 f. Tese (Doutorado em química) - Programa de Pós Graduação em Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2007.

HALLIDAY, D.; RESNICK, R. *Fundamentos da Física, v. 4: Óptica e Física Moderna*. 9. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2012.

HALPERN, J. 3D Representation of Orbitals. *Blog LibreTexts*. Califórnia, USA, 13 Jun. 2021. Disponível em: [https://chem.libretexts.org/Bookshelves/General\\_Chemistry/Map%3A\\_Chemistry\\_-\\_The\\_Central\\_Science\\_\(Brown\\_et\\_al.\)/06.\\_Electronic\\_Structure\\_of\\_Atoms/6.6%3A\\_3D\\_Representation\\_of\\_Orbitals](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/General_Chemistry/Map%3A_Chemistry_-_The_Central_Science_(Brown_et_al.)/06._Electronic_Structure_of_Atoms/6.6%3A_3D_Representation_of_Orbitals). Acesso em: 05 ago. 2021.

HENDERSON, B.; BARTRAM, R. H. *Crystal-Field Engineering of Solid State Laser Materials*. [S.l.]: Cambridge University Press, 2000.

HENDERSON, B.; IMBUSCH, G. F. *Optical spectroscopy of inorganic solids*. New York: Oxford University Press, 1989.

HILL, R. W; WYSE, G. A; ANDERSON, M. *Animal physiology*. 3. ed. [S.l.]: Sinauer Associates, 2012.

HORIBA, PTI QuantaMaster Plus 300. [s.d]. Disponível em: <https://www.horiba.com>

/fileadmin/uploads/Scientific/Fluorescence/Downloads/QuantaMaster\_New.pdf.  
Acesso em: 20 jun. 2021.

HUHEEY, J. E.; KEITER, E. A.; KEITER, R. L. *Inorganic Chemistry: principles of structure and reactivity*. 4. ed. New York: Harper Collins College Publishers, 1993.

HUANG, M. H.; LIN, M. H.; FANG, T. H.; CHANG, C. W. Photoluminescent properties of Eu-doped ZnLiNbO<sub>4</sub>. *Materials Research Express*, [S.I.], v. 5, n. 4, 2018.

HURTUBISE, R. *Phosphorimetry: Theory, Instrumentation, and Applications*. New York: VCH Publishers, 1990.

INORGANIC CRYSTAL STRUCTURE DATABASE. Disponível em: <https://icsd.products.fiz-karlsruhe.de/>. Acesso em: 15 dez. 2021a.

INORGANIC CRYSTAL STRUCTURE DATABASE, ICSD 075597. Disponível em: <https://icsd.products.fiz-karlsruhe.de/>. Acesso em: 24 abr. 2021b.

INORGANIC CRYSTAL STRUCTURE DATABASE, ICSD 074469. Disponível em: <https://icsd.products.fiz-karlsruhe.de/>. Acesso em: 24 abr. 2021c.

JHA, P.; KHARE, A.; SINGH, P. K.; CHANDRA, V. K.; SONWANE, V. D. Ball impact induced elástico-mechanoluminescence for impact sensor. *Journal of Luminescence*, [S.I.], v. 195, p. 40–43, 2018.

KEPPLER, H. *Crystal Field Theory. Geochemistry. Encyclopedia of Earth Scienc.* [S.I.]: Springer, 1998.

KIRSH, Y. Kinetic analysis of thermoluminescence. *Physica status solidi (a)*, Wiley-VCH, [S.I.], v. 129, n. 1, p. 15–48, 1992.

KITTEL, C. *Introdução à Física do Estado Sólido*. 8.ed. Rio de Janeiro: LTC, 2006.

KOHLI, R.; MITTAL, K.L. *Developments surface contamination and cleaning*. 1. ed. [S.I.]: Elsevier, v. 12, p. 23-105, 2019.

KRSMANOVIĆ, R. M.; ANTIĆ, Ž.; MITRIĆ, M.; DRAMIĆANIN, M. D.; BRIK, M. G. Structural, spectroscopic and crystal field analyses of Ni<sup>2+</sup> and Co<sup>2+</sup> doped Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> powders. *Applied Physics A*, [S.I.], v. 104, n. 1, p. 483–492, 2011.

LAKOWICZ, J. R. *Principles of Fluorescence Spectroscopy*. 3. ed., New York: Springer, 2006.



LÓPEZ, A.; MENDES, G.; HONORATO, A.; MASCIMENTO, M. P.; FONTES, M. Novo método de fabricação do supercondutor de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  para aplicação na divulgação em ensino de Física. *Notas Técnicas*, [S.I.], v. 3, n. 3, p. 24–28, 2013.

MALYAREVICH, A. M.; DENISOV, I. A.; VOLK, Y. V.; YUMASHEV, K. V.; DYMSHITS, O. S.; ZHILIN A. A; Nanosized glass-ceramics doped with transition metal ions: nonlinear spectroscopy and possible laser application. *Journal of Alloys and Compounds*, [S.I.], v. 341, p. 247–250, 2002.

MARIN, S. J., O'KEEFFE, M.; PARTIN, D. E. Structures and Crystal Chemistry of Ordered Spinel:  $\text{LiFe}_5\text{O}_8$ ,  $\text{LiZnNbO}_4$ , and  $\text{Zn}_2\text{TiO}_4$ . *Journal of Solid State Chemistry*, [S.I.], v.113, n.2, p.413–419, 1994.

MELLO, H. A.; BIASI, R. S. *Introdução à Física dos Semicondutores*. São Paulo: Edgard Blücher, 1975.

MOHANTA, D.; NARAYANAN, S. S.; PAL, S. K.; RAYCHAUDHURI, A. K. Time-resolved photoluminescence decay characteristics of bovine serum albumin-conjugated semiconductor nanocrystallites. *Journal of Experimental Nanoscience*, [S.I.], v. 4, n. 2, p.177–191, 2009.

MONETTE, Z.; KASAR, A. K.; MENEZES, P. L. Advances in triboluminescence and mechanoluminescence. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, [S.I.], 2019.

MORETTI,C.; TAO, X.; KOEHL, L.; KONCAR, V. Electrochromic textile displays for personal communication. *Smart Textiles and their Applications*. p. 539–568, 2016.

MARFUNIN, Arnold S. *Spectroscopy, Luminescence and Radiation Centers in Minerals*. Berlim: Springer, 1979.

NOWOGRODZKI, A. First fluorescent frog found. *Nature*, [S.I.], v. 543, p. 297, 2017.

OHMAGARI S., KOIZUMI H., TSUBOUCHI N., BARJON J., HAENEN K.; PERNOT, J..Doping and semiconductor characterizations. *Power Electronics Device Applications of Diamond Semiconductors*, ed S Koizumi, H Umezawa, J Pernot and M Suzuki. Cambridge: Woodhead Publishing, [S.I.], p. 99–189, 2018.

OLIVEIRA, H. P. M.; COSSIELLO, R. F.; ATVARS, T. D. Z.; AKCELRUD, L. Dispositivos poliméricos eletroluminescentes. *Química Nova*, [S.I.], v.29, n.2, 2006.

ORERA V. M.; MERINO, R. I. Ceramics with photonic and optical applications. *Boletín dela Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, [S.I.] v. 54, n.1, p. 1–10, 2015.

PAGEL, M.; BARBIN, V.; BLANC, P.; OHNENSTETTER, D. Cathodoluminescence in geosciences: an introduction. In: \_\_\_\_\_. *Cathodoluminescence in geosciences*. Berlin: Springer, 2000.

OSÓRIO, A. G. *In-situ study of mechanical properties using xray and neutron diffraction*. 2009. Dissertação (Ciência dos Materiais) - Università Degli Studi di Torino, Torino, 2009.

PANG, L. X.; ZHOU, D. A low-firing microwave dielectric material in  $\text{Li}_2\text{O}-\text{ZnO}-\text{Nb}_2\text{O}_5$  system. *Materials Letters*, [S.l.], v. 64, n. 22, p. 2413-2415, 2010.

PENG, H.; SUN, X.; WENG, W.; FANG, X. Electronic Polymer Composite. *Polymer Materials for Energy and Electronic Applications*, [S.l.], p. 107-149, 2017.

RAZEGHI, M. *Fundamentals of Solid State Engineering*. 4. ed. [S.l.]: Springer, 2018.

REHEMTULLA, A.; STEGMAN, L. D.; CARDOZO, S. J.; GUPTA, S.; HALL, D. E.; CONTAG, C. H.; ROSS, B. D. Rapid and Quantitative Assessment of Cancer Treatment Response Using *In Vivo* Bioluminescence Imaging. *Neoplasia*, [S.l.], v. 2, n. 6, p. 491-495, 2000.

RODRIGUES, A. G.; GALZERANI, J. C. Espectroscopias de infravermelho, Raman e de fotoluminescência: potencialidades e complementaridades. *Revista Brasileira de Ensino de Física*, [S.l.], v. 34, n. 4, p. 4309-4315, 2012.

ROPP, R. C. *Luminescence and the Solid State*. 2. ed. [S.l.]: Elsevier Science, 2004.

SANTOS, C. M. C.; CARVALHO, M, N; LIMA, N. S. *Química geral*. 1. ed. Rio de Janeiro: Lexikon, 2015.

SANTOS R. D.; PEDRO S. S.; LOPEZ, A.; SOSMAN, L. P. Preparation, structural properties and tunable photoluminescence of  $\text{LiZnNbO}_4:\text{Co}^{2+}$ , *Journal of Luminescence*, [S.l.], v.185, p. 55-60, 2017.

SANNA, S.; SCHMIDT, W. G.  $\text{LiNbO}_3$  surfaces from a microscopic perspective. *Journal of Physics: Condensed Matter*, [S.l.], v. 29, n. 41, 2017.

SCHARMANN, A. History. In: OBERHOFER, M.; SHCARMANN, A. (Eds.). *Thermoluminescence Dosimetry*. Bristol: Adam Hilger, 1981. Lectures of a Course held at Ispra, Italy.

SCHLEGEL, G.; BOHNENBERGER, J.; POTAPOVA, I.; MEWS, A. Fluorescence Decay Time of Single Semiconductor Nanocrystals. *Physical Review Letters*, [S.I.], v. 88, n. 13, p.137401-1–137401-4, 2002.

SHANNON, R. D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallographica a Section A*, [S.I.], v. 32, n. 5, p. 751–767, 1976.

SILVA, F. D.; SILVA, D. L. Síntese e caracterização de óxidos de vanádio ( $V_2O_5.n_xH_2O$ ) dopados com cobalto ( $Co^+$ ). *Encontro da Pós-Graduação*, Universidade Federal de Pelotas, 2012.

SKOOG, D. A.; HOOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. *Principles of instrumental analysis*. 7. ed. Boston: Cengage Learning, 2017.

SOLE, J. G.; BAUSÁ, L. E.; JAQUE, D. *An introduction to the optical spectroscopy of inorganic solids*, [S.I.], Wiley, 2005.

SOSMAN, L.P.; ABRITTA, T. Optical spectroscopy of  $MgGa_2O_4:Co^{2+}$ . *Solid State Communications*, [S.I.], v. 82, n. 10, p. 801 – 803, 1992.

SOSMAN, L. P.; T. ABRITTA; A. C. PEREIRA; H. Photoacoustic spectroscopy of  $Co^{2+}$  in  $ZnGa_2O_4$  and  $MgGa_2O_4$ . *Chemical Physics Letters*, [S.I.], v. 227, n. 4, p. 485–489, 1994.

SOSMAN, L. P.; TAVARES JR., D.; FONSECA, R. J. M. D. A.; PAPA, A. R. R. Dependence of  $MgGa_2O_4:Co^{2+}$  photoluminescence on temperature and impurity concentration. *Journal of Optics A: Pure and Applied Optics*, [S.I.], v. 10, n. 10, p. 104025, 2008.

SOTOMAYOR, M. D. P. T.; DIAS, I. L. T.; LANZA, M. R. V.; MOREIRA, A. B.; KUBOTA, L. T. Aplicação e avanços da espectroscopia de luminescência em análises farmacêuticas. *Química Nova*, [S.I.], v. 31, n. 7, 2008.

SUGANO, S.; TANABE, Y. *Multiplets of Transition Metal Ions in Crystals*, [S.I.]: Academic Press, New York, 1970.

SUN, Y.; *Yttrium iron garnet nano films: epitaxial growth, damping, spin pumping, and magnetic proximity effect*. Thesis (Ph.D.) – Department of Physics, Colorado State University, [Fort Collins], 2014.

TANABE, Y.; SUGANO, S. On the absorption spectra of complex ions. *Journal of the Physical Society of Japan*, [S.I.], v. 9, n. 5, p. 753–766, 1954a.

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, 1954b.

VASCONCELLOS, F. A.; PAULA, W. S. Aplicação Forense do Luminol – uma Revisão. *Revista Criminalística e Medicina Legal*, [S.l.], v.1, n.2, p. 28-36, 2017.

XIE, Y.; LI, Z. Triboluminescence: Recalling Interest and New Aspects. *Chem*, [S.l.], v. 4, n.5, p. 1–29, 2018.

WANG, X.; ZHANG, H.; YU, R.; DONG, L.; PENG, D.; ZHANG, A.; ZHANG, Y.; LIU, H.; PAN, C.; WANG, Z. L. Dynamic Pressure Mapping of Personalized Handwriting by a Flexible Sensor Matrix Based on the Mechanoluminescence Process. *Advanced Materials*, [S.l.], v. 27, n. 14, p.2324–2331, 2015.

WANG, Z.; WANG, F. *Triboluminescence: Materials, Properties, and Applications, Luminescence - OLED Technology and Applications*, Sergei Pyshkin, Intech Open, [S.l.: s.n.], 2018.

WIDDER, E. A. Bioluminescence in the Ocean: Origins of Biological, Chemical, and Ecological Diversity. *Science*, [S.l.], v. 328, p. 704–708, 2010.

WILLIAMS, F. E.; EYRING, H. The Mechanism of the Luminescence of Solids. *The Journal of Chemical Physics*, [S.l.], v.15, n.5, p. 289–304, 1947.

WITHERS, P. C. *Comparative Animal Physiology*. 1. ed. [S.l.]: College Publishing, 1992.

YEN, W. M.; SHIONOYA, S.; YAMAMOTO, H. *Practical Applications of Phosphors*. CRC Press Taylor & Francis Group, 2006.

ZHOU, H.; GONG, J.; FAN, G.; CHEN, X. Enhanced sintering ability and microwave dielectric properties of LiZnNbO<sub>4</sub> ceramics with pretreatment of raw materials. *Journal of Alloys and Compounds*, [S.l.], v. 665, p.113 – 118, 2016.