



**Universidade do Estado do Rio de Janeiro**

Centro de Tecnologia e Ciências

Instituto de Física Armando Dias Tavares

Thiago Lemos Alvarenga

**Preparação, propriedades estruturais e fotoluminescência do**

*$Zn_2SnO_4 : Co^{2+}$*

Rio de Janeiro

2019

Thiago Lemos Alvarenga

**Preparação, propriedades estruturais e fotoluminescência do  $Zn_2SnO_4 : Co^{2+}$**



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.

Orientador: Dra. Lilian Pantoja Sosman  
Coorientador: Dra. Ada Petronila López Giménez

Rio de Janeiro

2019

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

A473p

Alvarenga, Thiago Lemos.  
Preparação, propriedades estruturais e  
fotoluminescência do  $Zn_2SnO_4 : Co^{2+}$  / Thiago Lemos  
Alvarenga. – 2019.  
60 f. : il.

Orientadora: Lilian Pantoja Sosman.  
Coorientadora: Ada Petronila López Giménez.  
Dissertação (mestrado) - Universidade do Estado do  
Rio de Janeiro, Instituto de Física Armando Dias Tavares.

1. Fotoluminescência – Teses. 2. Raio X - Difração –  
Teses. 3. Cobalto - Teses. 4. Estanato de zinco - Teses.  
I. Sosman, Lilian Pantoja. II. López Giménez, Ada Petronila.  
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

Thiago Lemos Alvarenga

**Preparação, propriedades estruturais e fotoluminescência do  $Zn_2SnO_4 : Co^{2+}$**

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 02 de Agosto de 2019.

Banca Examinadora:

---

Dra. Lilian Pantoja Sosman (Orientador)  
Instituto de Física Armando Dias Tavares - UERJ

---

Dra. Ada Petronila López Giménez (Coorientador)  
Instituto de Física Armando Dias Tavares - UERJ

---

Dra. Isabel Cristina dos Santos Carvalho  
Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro

---

Dr. Daniel Lorenzo Reyes López  
Instituto Militar de Engenharia

---

Dra. Sandra da Silva Pedro  
Instituto de Física Armando Dias Tavares - UERJ

---

Dr. Gabriel Burlandy Mota de Melo  
Instituto de Física Armando Dias Tavares - UERJ

Rio de Janeiro

2019

## DEDICATÓRIA

Aos meus pais. Sem eles jamais conseguiria chegar até aqui.

## AGRADECIMENTOS

Primeiramente, à toda a minha família;

Às minhas orientadoras Dra. Lilian Pantoja Sosman e Dra. Ada Petronila López Giménez, por toda a atenção, dedicação e orientação;

À professora Dra. Sandra da Silva Pedro pelo excelente curso de espectroscopia ministrado, que foi de grande ajuda na elaboração do texto;

Aos meus colegas de laboratório: Edinaldo Batista da Silva Junior e Nathália Dias da Cunha Santana. por toda a ajuda;

Aos meus colegas de pós graduação: Apóllo Vitalino Da Silva e Gabriel da Cruz Ferreira;

Aos profissionais do PPGF/UERJ;

À minha prima Letícia Tâmega pela enorme ajuda na elaboração das figuras;

Ao LIETA/UERJ pelas medidas de difração de raios X;

À FAPERJ, ao CNPq e à FINEP, que concederam auxílio financeiro para a compra dos equipamentos e material químico utilizados neste trabalho.

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

## RESUMO

ALVARENGA, T.L. *Preparação, propriedades estruturais e fotoluminescência do  $Zn_2SnO_4 : Co^{2+}$* . 2019. 59 f. Dissertação (Mestrado em Física) – Instituto de Física Armando Dias Tavares, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2019.

Esta dissertação teve como objetivo sintetizar, realizar a análise estrutural e estudar as propriedades ópticas de amostras compostas por uma rede cristalina de  $Zn_2SnO_4$  dopadas com 0,01% de cobalto divalente ( $Co^{2+}$ ). O composto foi sintetizado pelo método do estado sólido e foram utilizados os seguintes reagentes ultrapuros:  $ZnO$ ,  $SnO_2$ , e  $CoCO_3$ . As propriedades estruturais foram obtidas através da difração de raios X. Em relação à análise óptica, foram obtidos espectros, à temperatura ambiente e pressão atmosférica e ao nível do mar, de fotoluminescência e de excitação da amostra, também foram realizadas medidas de tempo de vida radiativo. Com base na teoria de Tanabe-Sugano as transições de energia foram encontradas e, com isso, o parâmetro de campo cristalino ( $Dq$ ) e os parâmetros de Racah ( $B$  e  $C$ ) foram determinados. Nos espectros de emissão foi encontrada uma banda larga na região de visível com baricentro em 694 nm atribuída à transição permitida por spin  ${}^4T_1({}^4P) \rightarrow {}^4A_2({}^4F)$  e uma banda na região do infravermelho centrada em 851 nm referente à transição, também permitida por spin,  ${}^4T_1({}^4P) \rightarrow {}^4T_2({}^4F)$ . A partir do espectros de emissão foram encontrados os parâmetros  $B = 783 \text{ cm}^{-1}$ ,  $Dq = 266 \text{ cm}^{-1}$ ,  $C = 3524 \text{ cm}^{-1}$  e  $Dq/B = 0,34$

Palavras-chave: Fotoluminescência.  $Zn_2SnO_4$ . Cobalto. Estado Sólido.

## ABSTRACT

ALVARENGA, T.L. *Synthesis, structural properties and photoluminescence of  $Zn_2SnO_4 : Co^{2+}$* . 2019. 59 f. Dissertação (Mestrado em Física) – Instituto de Física Armando Dias Tavares, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2019.

This dissertation aims to synthesize, perform the structural analyze, and study the optical properties of samples composed of a crystal lattice of  $Zn_2SnO_4$  doped with 0,01% of divalent cobalt ( $Co^{2+}$ ). This compound was synthesized by solid state reaction with ultrapure reagents  $ZnO$ ,  $SnO_2$  and  $CoCO_3$ . The structural properties were obtained by X-ray diffraction. Regarding optical analysis, the spectrum of photoluminescence and excitation were obtained at room temperature and atmospheric pressure. The decay time was measured as well. Based on the Tanabe-Sugano theory the energy transitions were found, therefore the crystalline field parameter ( $Dq$ ) and the Racah parameters ( $B$  and  $C$ ) were determined. Analyzing the emission spectrum, it was found a broadband in the visible region and one in the infrared region.

Keywords: Photoluminescence.  $Zn_2SnO_4$ . Cobalt. Solid State.



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1	- Orbitais eletrônicos . . . . .	17
Figura 2	- Simetria octaédrica . . . . .	19
Figura 3	- Desdobramento octaédrico . . . . .	20
Figura 4	- Desdobramento tetraédrico . . . . .	22
Figura 5	- Simetria tetraédrica . . . . .	23
Figura 6	- Comparação entre as geometria das simetrias . . . . .	24
Figura 7	- Comparação entre as simetrias . . . . .	25
Figura 8	- Diagrama de Tanabe-Sugano $d^3$ . . . . .	27
Figura 9	- Estrutura do $Zn_2SnO_4$ . . . . .	29
Figura 10	- Pastilhas depois de prensadas . . . . .	30
Figura 11	- Pastilhas após o tratamento térmico . . . . .	31
Figura 12	- Difração de raios X . . . . .	32
Figura 13	- QuantaMaster UV-VIS QM 300 PLUS . . . . .	34
Figura 14	- Representação esquemática do equipamento. . . . .	35
Figura 15	- Difratoograma de raios X da amostra $Zn_2SnO_4$ tratada à $900^\circ\text{C}$ . . . . .	38
Figura 16	- Difratoograma de raios X da amostra $Zn_2SnO_4$ tratada à $1270^\circ\text{C}$ . . . . .	40
Figura 17	- Difratoograma de raios X da amostra $Zn_2SnO_4$ tratada à $1300^\circ\text{C}$ . . . . .	42
Figura 18	- Evolução dos difratogramas de raios X da amostra $Zn_2SnO_4$ após os diferentes tratamentos térmicos. . . . .	44
Figura 19	- Espectro 1 de emissão do $Zn_2SnO_4 : Co^{2+}(0,1\%)$ . . . . .	46
Figura 20	- Intensidade integrada da luminescência no visível . . . . .	47
Figura 21	- Espectro 2 de emissão do $Zn_2SnO_4 : Co^{2+}(0,1\%)$ . . . . .	48
Figura 22	- Intensidade integrada da luminescência no infravermelho . . . . .	49
Figura 23	- Espectro de excitação do $Zn_2SnO_4 : Co^{2+}(0,1\%)$ . . . . .	50
Figura 24	- Medida de tempo de vida radiativo do $Zn_2SnO_4 : Co^{2+}(0,1\%)$ na região do visível . . . . .	53
Figura 25	- Medida de tempo de vida radiativo do $Zn_2SnO_4 : Co^{2+}(0,1\%)$ na região do infravermelho . . . . .	54

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1	- Reagentes utilizados . . . . .	30
Tabela 2	- Tabela de comparação do resultado da DRX do composto $Zn_2SnO_4$ tratado à temperatura de 900°C com a base de dados ICSD . . . . .	39
Tabela 3	- Tabela de comparação do resultado da DRX do composto $Zn_2SnO_4$ tratado à temperatura de 1270°C com a base de dados ICSD . . . . .	41
Tabela 4	- Tabela de comparação do resultado da DRX do composto $Zn_2SnO_4$ tratado à temperatura de 1300°C com a base de dados ICSD . . . . .	43
Tabela 5	- Relação entre os níveis de energia . . . . .	49
Tabela 6	- Relação entre os níveis de energia . . . . .	52

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

TS	Tanabe-Sugano
DRX	Difração de raios X
IFADT	Instituto de Física Armando Dias Tavares
ICSD	Inorganic Crystal Structure Database

## SUMÁRIO

	<b>INTRODUÇÃO</b>	11
1	<b>TEORIA DO CAMPO CRISTALINO</b>	13
1.1	<b>Hamiltoniana de campo cristalino</b>	13
1.2	<b>Parâmetro de campo cristalino e parâmetros de Racah</b>	15
1.2.1	<u>Classificação do campo cristalino</u>	16
1.3	<b>Desdobramentos do níveis de energia do cátion inserido em campo cristalino</b>	16
1.3.1	<u>Campo cristalino com simetria octaédrica</u>	18
1.3.2	<u>Campo cristalino em simetria tetraédrica</u>	18
1.3.3	<u>Comparativo entre as simetrias tetraédrica e octaédrica</u>	21
1.4	<b>Diagramas de Tanabe-Sugano</b>	21
2	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b>	28
2.1	<b>O composto <math>Zn_2SnO_4</math></b>	28
2.2	<b>Preparação de amostras</b>	28
2.3	<b>Difração de Raios X</b>	31
2.4	<b>Fotoluminescência</b>	33
2.4.1	<u>Aparato experimental</u>	33
2.4.2	<u>Medidas de excitação</u>	33
2.4.3	<u>Medidas de emissão</u>	35
2.4.4	<u>Tempo de decaimento radiativo</u>	36
3	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES</b>	37
3.1	<b>Difração de raios X</b>	37
3.2	<b>Luminescência</b>	45
3.2.1	<u>Emissão</u>	45
3.2.2	<u>Excitação</u>	50
3.2.3	<u>Tempo de vida</u>	52
	<b>CONCLUSÃO</b>	56
	<b>REFERÊNCIAS</b>	57

## INTRODUÇÃO

Materiais dopados com metais de transição tem sido estudados amplamente por apresentarem propriedades ópticas interessantes, tais quais: alta refletância, ampla emissão e absorção em regiões do espectro visível e do infravermelho. Devido às bandas largas esses materiais emissores podem ser utilizados como fonte de radiação sintonizável à temperatura ambiente (SOSMAN et al., 2008).

Compostos cerâmicos luminescentes apresentam, além propriedades ópticas notáveis, uma longa vida útil (permanecendo com alta qualidade, eficiência radiativa, e estabilidade química, mesmo depois de mais de vinte anos), baixo custo e também são amigáveis ao meio ambiente (PEDRO et al., 2015).

Estes metais de transição, em sua forma iônica, assim como os lantanídeos, utilizados como dopantes, possuem diversas aplicações, como lasers do estado sólido, aplicações medicinais, além de sensoriamento e comunicações (PEDRO et al., 2015). O íon escolhido como dopante, o cobalto, é um elemento abundante na natureza (30ppm na crosta terrestre) e por esse motivo possui usos variados e interessantes (FRIEDFELD et al., 2013).

Este trabalho tem como objeto de estudo o composto cerâmico luminescente de  $Zn_2SnO_4$  dopado com o íon  $Co^{2+}$ . No primeiro capítulo deste trabalho, a Teoria do Campo Cristalino foi brevemente apresentada para descrever o comportamento de um íon impureza em rede cristalina. Foram definidos os parâmetros de Racah e de campo cristalino. Também foram discutidas as possíveis simetrias a qual o íon dopante poderia estar situado, e foram apresentados o diagrama e as matrizes de Tanabe-Sugano para a configuração eletrônica do  $Co^{2+}$ .

No capítulo 2, foi descrito detalhadamente o processo de preparação de amostras pelo método do estado sólido, foi explicitada a equação estequiométrica do composto e o valor da massa de cada reagente utilizado no processo. As técnicas experimentais foram brevemente descritas, o equipamento utilizado para a medida de difração de raios X foi apresentado, além de uma breve revisão da lei de Bragg. Por fim, o aparato experimental utilizado para as medidas de luminescência foi retratado e foram explicitadas as diferentes configurações possíveis para realização das medidas de excitação, emissão e tempo de vida radiativo.

No capítulo 3, foram expostos os diferentes resultados da difração de raios X, estes foram comparados com a base ICSD (*Inorganic Crystal Structure Database*) onde foi possível analisar o êxito do processo de preparação da amostra. As medidas de fotoluminescência foram apresentadas, as transições de energia foram atribuídas. De acordo com o diagrama de Tanabe-Sugano. A partir das matrizes de Tanabe-Sugano, foram calculados os parâmetros de Racah (**B** e **C**) e o parâmetro de campo cristalino (**Dq**), possibilitando caracterizar a simetria do sítio de ocupação do ion  $Co^{2+}$ . O tempo de vida radiativo foi obtido por meio de ajuste exponencial dos dados experimentais e o resultado foi comparado à literatura.

No ultimo capítulo, as conclusões foram apresentadas. Também foram realizadas previsões para futuros trabalhos, como, por exemplo, produzir amostras com diferentes concentrações do íon dopante  $Co^{2+}$  e realizar medidas à baixas temperaturas visando obter a eficiência quântica do composto.

## 1 TEORIA DO CAMPO CRISTALINO

Para descrever o processo de luminescência é preciso compreender o comportamento de um íon com camada incompleta imerso em rede cristalina, porém, este é um fenômeno de natureza bastante complexo que pode ser abordado de várias formas. Pode-se destacar a teoria do campo ligante, a teoria do orbital molecular e a teoria do campo cristalino.

A teoria do campo cristalino adequa-se bem às necessidades desse trabalho, por isso a mesma foi utilizada. O campo cristalino pode ser considerado como o potencial eletrostático criado no local do íon de camada incompleta, pelos ânions da rede denominados ligantes. Neste modelo o íon impureza (dopante) de carga positiva, situado no centro da rede cristalina (poliedro) é considerado ligado diretamente aos íons vizinhos de carga negativa, também chamados de ligantes. A simetria deste poliedro determina o desdobramento dos níveis energéticos deste íon imersos no campo cristalino (MARFUNIN, 1979).

### 1.1 Hamiltoniana de campo cristalino

Para compreender um sistema íon-rede é necessário definir a hamiltoniana do íon livre:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_{ee} + \hat{H}_{ls} \quad (1)$$

Onde:

$\hat{H}_0$  representa a energia cinética somada à interação eletrostática elétron-núcleo;

$\hat{H}_{ee}$  representa a interação eletrostática elétron-elétron;

$\hat{H}_{ls}$  representa o acoplamento spin-órbita.

Quando uma impureza, de maneira controlada, é inserida em um campo cristalino esta interage com o campo, acrescentando assim um termo na hamiltoniana do íon livre (equação 1), esta interação também pode ser tratada como perturbação (HENDERSON; BARTRAM, 2000):

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_{ee} + \hat{H}_{ls} + \hat{H}_{cc} \quad (2)$$

Onde:

$\hat{H}_0$  representa a energia cinética do  $i$ -ésimo elétron da camada incompleta  $\mathbf{d}$  do cátion somada a energia potencial de interação deste  $i$ -ésimo elétron em relação ao núcleo:

$$\hat{H}_0 = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^n \left[ \frac{\vec{p}_i^2}{2m} - \frac{Ze^2}{r_i} \right] \quad (3)$$

de forma que,  $n$ , no somatório, corresponde ao número de elétrons na camada incompleta do íon dopante,  $\vec{p}_i$  é o momento linear do  $i$ -ésimo elétron,  $m$  é a massa do elétron,  $e$  é a carga do elétron,  $Z$  é o número atômico do íon impureza e  $r_i$  é a distância entre o  $i$ -ésimo elétron e o seu núcleo.

$\hat{H}_{ee}$  é devida a interação entre o  $i$ -ésimo e o  $j$ -ésimo elétron do dopante, ou seja, a repulsão intereletrônica:

$$\hat{H}_{ee} = \frac{e^2}{2} \sum_{i=1}^n \sum_{j=12}^n \frac{1}{|r_i - r_j|} \quad (4)$$

onde,  $|r_i - r_j|$  é a distância média entre os elétrons  $i$  e  $j$ .

$\hat{H}_{ls}$  representa o acoplamento spin-órbita somado sobre os elétrons do dopante. Este é tratado como perturbação:

$$\hat{H}_{ls} = \sum_{i=1}^n \varepsilon(\vec{r}_i) l_i \cdot s_i \quad (5)$$

tal que:  $l_i$  e  $s_i$  são os momentos angulares orbital e de spin do  $i$ -ésimo elétron, e  $\varepsilon$  é o parâmetro de acoplamento spin-órbita do  $i$ -ésimo elétron.

$\hat{H}_{cc}$  é o termo do campo cristalino, considerado perturbação, ou seja, representa a interação eletrostática entre cada elétron do cátion central e o potencial eletrostático gerado pelos ligantes:

$$\hat{H}_{cc} = \sum_{i=1}^N eV_i(r_i, \Theta_i, \Phi_i) \quad (6)$$

onde,  $eV_i(r_i, \Theta_i, \Phi_i)$  representa a energia potencial criada pelos íons da rede na posição  $(r_i, \Theta_i, \Phi_i)$  em coordenadas esféricas, do  $i$ -ésimo elétron de valência do dopante.

A equação 2 pode ser expandida da seguinte forma, onde os termos de interação spin-orbita, elétron-elétron e de campo cristalino são tratados como perturbação:

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^n \left[ \frac{\vec{p}_i^2}{2m} - \frac{Ze^2}{r_i} + \frac{e^2}{2} \sum_{i \neq j}^n \frac{1}{|r_i - r_j|} + \varepsilon(\vec{r}_i) l_i \cdot s_i + eV_i(r_i, \Theta_i, \Phi_i) \right] \quad (7)$$



## 1.2 Parâmetro de campo cristalino e parâmetros de Racah

Os espectros ópticos de excitação e emissão referentes a íons de metais de transição inseridos na forma de impureza em rede cristalina podem ser interpretados a partir das soluções da hamiltoniana expressa na equação 7. Estas soluções podem ser obtidas a partir das matrizes de Tanabe-Sugano para cada configuração eletrônica de cátions  $3d^n$ . As soluções dessas matrizes fornecem o parâmetro de campo cristalino ( $Dq$ ), os parâmetros de Racah ( $A, B$  e  $C$ ) e o parâmetro de acoplamento spin-orbita ( $\varepsilon$ ) que são associados ao termos da hamiltoniana citada acima.

Os parâmetros estão relacionados com a hamiltoniana do sistema da seguinte forma:

$Dq$  é autovalor correspondente à  $\hat{H}_{cc}$ ;

$A, B$  e  $C$  são autovalores correspondente à  $\hat{H}_{ee}$ ;

$\varepsilon$  é autovalor correspondente à  $\hat{H}_{ls}$ .

Para o íon livre os parâmetros de Racah representam uma medida da repulsão elétron-elétron, mas em cristais, se tornam uma medida da covalência da ligação elétron-ligante, representando assim, um desvio empírico do modelo de cargas pontuais. Quanto maior for a covalência da ligação elétron-ligante menor será o valor de  $B$  no cristal em comparação com o valor do íon livre. É importante ressaltar que apenas  $B$  e  $C$  são relevantes do ponto de vista experimental, pois na presença de um campo cristalino os termos de energia dependem desses parâmetros, além do valor de  $Dq$ , a razão  $B/C$  também possui grande relevância e no geral fica em torno de 4 (HENDERSON; HENDERSON; IMBUSCH, 1989).

A intensidade do campo cristalino é determinada pela carga efetiva dos ligantes ( $Q$ ), o raio médio do orbital ( $r$ ) e pela distancia metal-ligante ( $R$ ):

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

De forma que:  $Q$  é a carga efetiva dos ligantes (representa todas as cargas dos ligantes em um único ponto do espaço, mas não é a soma delas),  $\langle r \rangle$  é o valor médio do raio orbital,  $R$  é a distância íon-ligante e  $k$  é a constante eletrostática.

A interação entre o momento angular orbital e o spin do íon é responsável por um pequeno desdobramento nas bandas de energia, que podem ser observados pelo acoplamento spin-órbita ( $\varepsilon$ ) para o caso de campo cristalino forte ou intermediário (caso dos metais de transição).

### 1.2.1 Classificação do campo cristalino

O campo cristalino pode ser definido por sua intensidade, sendo dividido em três classificações: fraco, médio e forte. O campo é denominado como fraco quando ocorre a seguinte condição:

$$\hat{H}_{ee} > \hat{H}_{ls} > \hat{H}_{cc} \quad (9)$$

Ou seja, sua interação elétron-elétron é menor que o acoplamento spin-órbita. Essa característica é observada nos lantanídeos, os terras-raras ( $4f^n$ ), devido ao fato de os orbitais de valência desses cátions se encontrarem em camadas mais internas, tendo assim uma menor interação com os ligantes por efeito de blindagem (HENDERSON; BARTRAM, 2000). Campos cristalinos fracos possuem desdobramento da ordem de  $50 - 400 \text{ cm}^{-1}$

O campo cristalino intermediário ocorre quando a interação do campo é maior que a interação spin-órbita, caso dos metais de transição ( $3d^n$ ):

$$\hat{H}_{ee} > \hat{H}_{cc} > \hat{H}_{ls} \quad (10)$$

Os orbitais de valência nesta classificação de campo são intensamente desdobrados, por serem os mais externos, com desdobramentos da ordem de  $10000 - 20000 \text{ cm}^{-1}$  (TANABE; SUGANO, 1954). Este trabalho tem como impureza o cátion  $Co^{2+}$ , que pertence à esse grupo. Por isso, para esta classificação, foi feita um maior aprofundamento na próxima sessão deste trabalho.

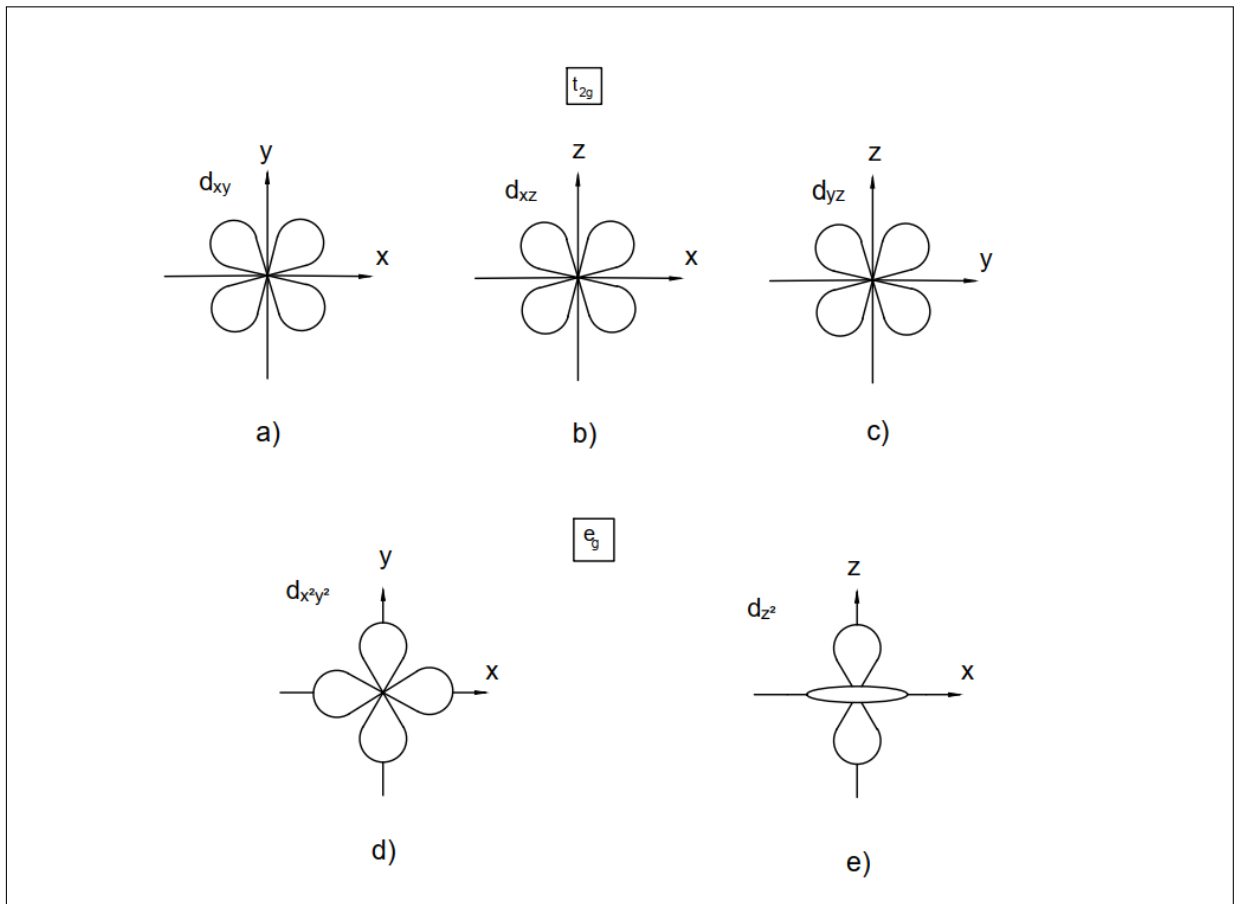
Quando a intensidade do campo cristalino é superior à interação elétron-elétron, tem-se o caso de campo cristalino forte, este possui desdobramentos superiores à  $20000 \text{ cm}^{-1}$  e é o caso dos íons dos grupos do Paládio ( $4d^n$ ) e da Platina ( $5d^n$ ).

### 1.3 **Desdobramentos dos níveis de energia do cátion inserido em campo cristalino**

O átomo consiste de um núcleo cercado pelos seus orbitais eletrônicos, que são regiões do espaço onde a probabilidade de se encontrar o elétron é não nula. Os orbitais eletrônicos são divididos em quatro tipos, chamados de subníveis de energia, sendo estes: **s**, **p**, **d** e **f**. O subnível **s** comporta até dois elétrons, o subnível **p** até seis elétrons, o subnível **d** até dez elétrons e o subnível **f** até catorze elétrons.

O cobalto que é o dopante utilizado neste trabalho, possui vinte e sete elétrons e

Figura 1 - Orbitais eletrônicos



Legenda: Orbitais eletrônicos dos átomos de configuração eletrônica d.

Fonte: O autor, 2019.

tem a seguinte distribuição eletrônica:

$$1s^2; 2s^2; 2p^6, 3s^2; 3p^6; 4s^2; 3d^7 \quad (11)$$

Porém, o que foi inserido no cristal, nesse trabalho, é o cobalto na sua forma divalente ( $Co^{2+}$ ), ou seja, com dois elétrons a menos, que são retirados da camada **4s** por esta ser a mais externa. Com isso, o cobalto assume a seguinte configuração eletrônica:

$$1s^2; 2s^2; 2p^6, 3s^2; 3p^6; 3d^7 \quad (12)$$

Nesta última configuração o nível mais energético é o **3d**, sendo preenchido parcialmente com sete elétrons, esta é a camada que sofre o efeito do campo cristalino, por isso é importante compreender o comportamento destes orbitais quando imersos em um campo cristalino. A geometria desses orbitais pode ser visualizada em uma representação bidimensional na figura 1.

Para o íon livre os cinco orbitais **d** figura 1 são degenerados, ou seja, possuem o mesmo nível energético. Porém quando o cátion é inserido no campo cristalino os orbitais interagem com os ligantes, com isso, são desdobrados dependendo da simetria da rede. Para os casos de simetria octaédrica e tetraédrica os orbitais são divididos em dois níveis de energia, um duplamente degenerado ( $e/e_g$ ) e outro triplamente degenerado ( $t_2/t_{2g}$ ) (SHRIVER; ATKINS, 2003). O deslocamento do nível energético desses orbitais desdobrados em relação ao nível fundamental do íon livre depende da simetria na qual a impureza está imersa. Estas serão apresentadas a seguir.

### 1.3.1 Campo cristalino com simetria octaédrica

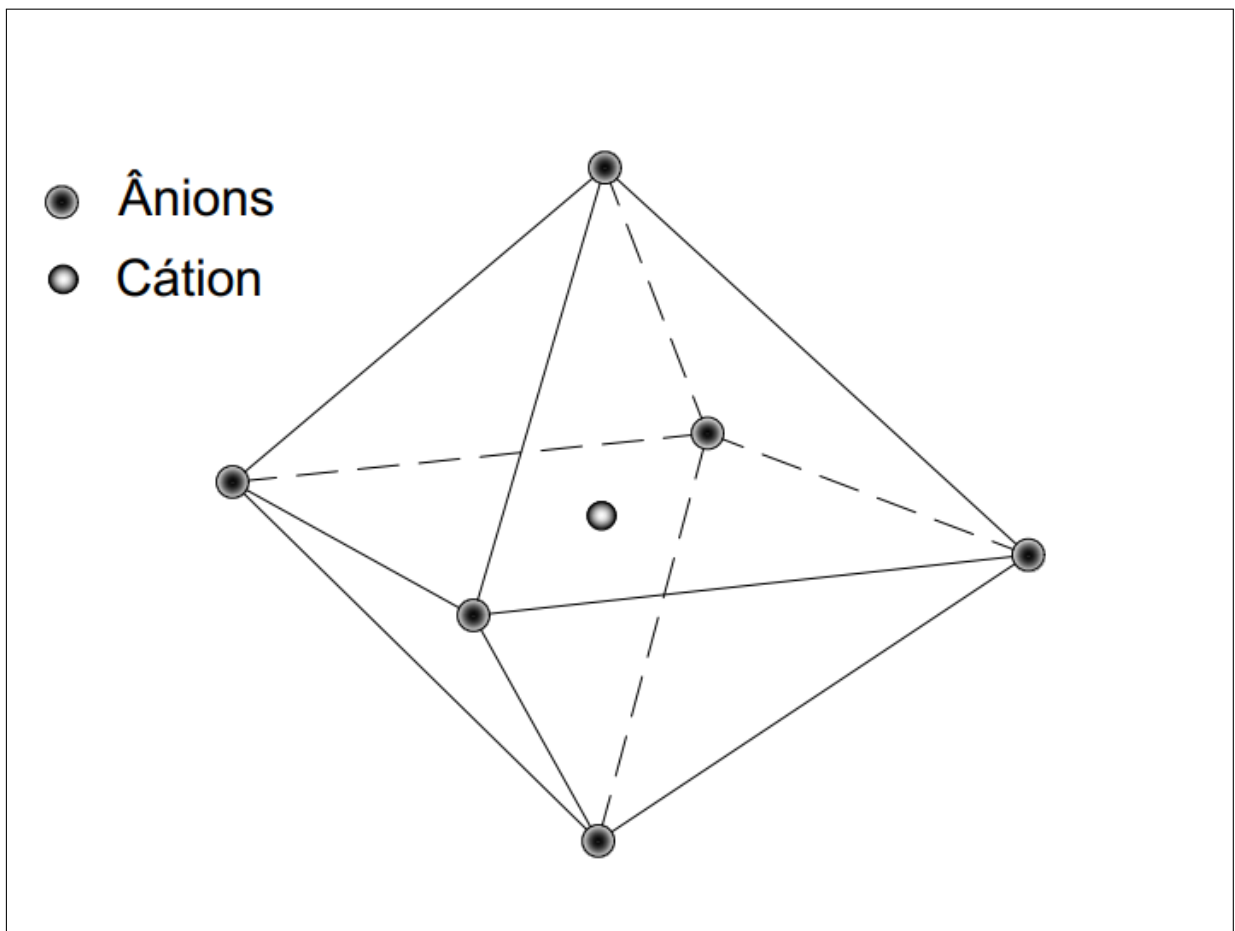
Em simetria octaédrica os ligante formam um octaedro ao redor do cátion dopante, conforme mostrado na figura 2. Devido aos diferentes arranjos dos orbitais eletrônicos, a interação eletrostática entre os ligantes e o cátion possui diferentes magnitudes. Considerando o cátion no centro de um sistema cartesiano com os seis ligantes sobre os eixos, pode-se fazer uma análise onde é possível perceber que os elétrons dos orbitais  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$  e  $d_{yz}$  (figura 1 (a), (b) e (c) ) localizados entres os eixos, estão mais distantes dos ligantes do que os elétrons dos orbitais  $d_{x^2-y^2}$  e  $d_{z^2}$  (figura 1 (d) e (e)), que estão localizados diretamente para os ligantes.

A diferença de distância entre os orbitais citadas acima, resulta em um desdobramento dos níveis de energia **d**, antes degenerados (íon livre) em dois níveis de energia, como pode ser visualizado na figura 3. Um nível inferior com degenerescência tripla ( $t_{2g}$ ), deslocado uma quantidade  $-4Dq$  em relação ao original ( $E_0$ ). O nível superior ( $e_g$ ) possui degenerescência dupla e é deslocado uma quantidade  $6Dq$  acima da energia  $E_0$  do íon livre.

### 1.3.2 Campo cristalino em simetria tetraédrica

Na simetria tetraédrica, os quatro ligantes ficam localizados nos vértices opostos de um cubo com o cátion dopante no centro, como pode ser visualizado na figura 5. Ao contrário da simetria octaédrica, os ligantes não apontam diretamente para nenhum orbital eletrônico **d**, mas se encontram mais próximos dos orbitais  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$  e  $d_{yz}$ . Com isso, a repulsão elétron ligante é maior para estes orbitais. Quando um íon é introduzido em simetria tetraédrica, seus cinco níveis degenerados se desdobram em dois níveis de energia (figura 4), de forma similar ao octaédrico, porém na ordem inversa. Ou seja, um nível inferior com degenerescência dupla ( $e$ ), deslocado de uma quantidade  $-4Dq$  em relação ao íon livre. De maneira análoga, um nível superior de degenerescência tripla

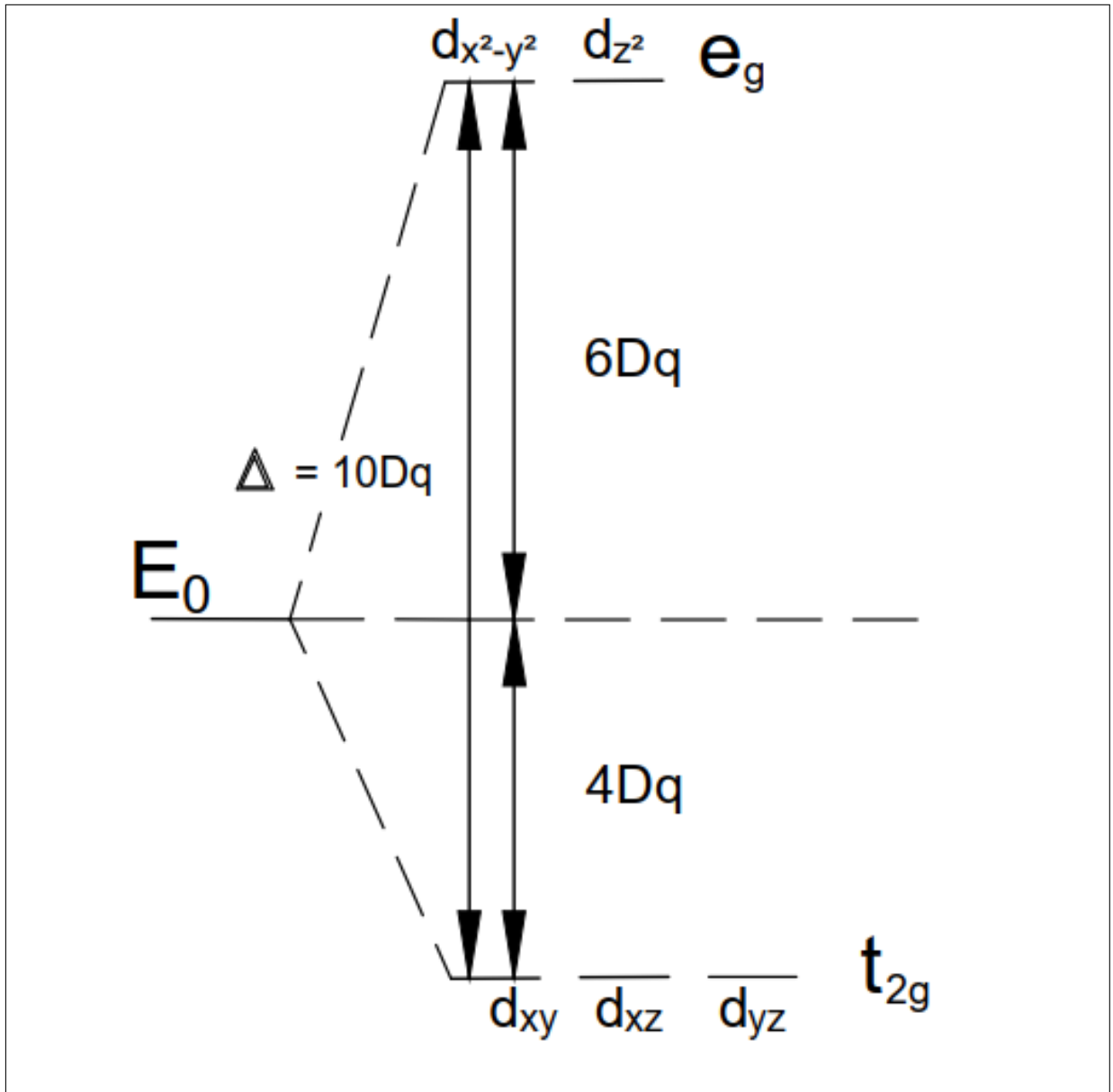
Figura 2 - Simetria octaédrica



Legenda: Arranjo atômico da simetria octaédrica com o cátion no centro.

Fonte: O autor, 2019.

Figura 3 - Desdobramento octaédrico



Legenda: Representação esquemática do desdobramento dos níveis de energia d em simetria octaédrica, onde  $E_0$  é o nível fundamental de íon livre.

Fonte: O autor, 2019.

( $t_2$ ) deslocado de uma quantidade  $6Dq$  em relação ao nível original. Nota-se que para a simetria tetraédrica o termo "g" é omitido pois a mesma não apresenta simetria de inversão (MARFUNIN, 1979).

### 1.3.3 Comparativo entre as simetrias tetraédrica e octaédrica

Compostos que possuem simetria tetraédrica apresentam menores desdobramentos dos níveis de energia do que os compostos octaédricos. Esta diferença pode ser explicada por dois fatores principais. O primeiro é o fato de que um composto tetraédrico possui quatro ligantes, enquanto o octaédrico possui seis ligantes. Outro fator a ser considerado é a distância dos ligantes ao cátion, que é maior em um sistema tetraédrico para arranjos de tamanho similar, conforme poder ser visualizado na figura 6 (TILLEY, 2010).

Desta forma, o parâmetro de campo cristalino tetraédrico é dado pela relação a seguir (TILLEY, 2010):

$$\Delta_{Tet} = -\frac{4}{9}\Delta_{Oct} \quad (13)$$

Onde  $\Delta_{Tet}$  e  $\Delta_{Oct}$  são respectivamente os desdobramentos de campo cristalino tetraédrico e octaédrico, representados na Figura 7.

## 1.4 Diagramas de Tanabe-Sugano

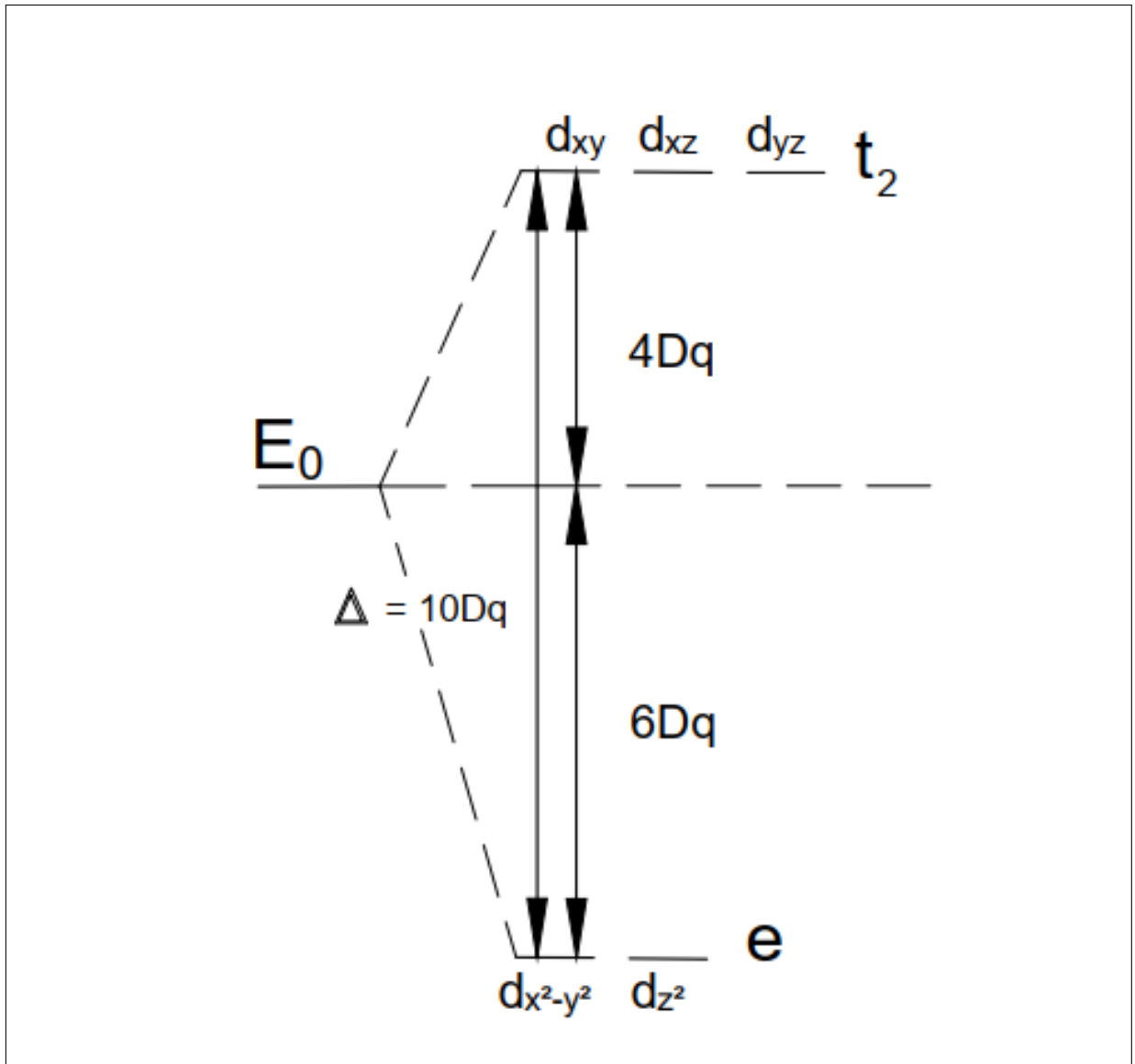
Os diagramas de Tanabe-Sugano (TANABE; SUGANO, 1954) demonstram a dependência da energia para o íon inserido em campo cristalino, em termos do parâmetro de campo cristalino  $Dq$  e do parâmetro de Racah  $B$  (Figura 8). Onde, no eixo vertical tem-se a razão  $E/B$  e no horizontal a razão  $Dq/B$ , resultando assim em um diagrama adimensional. Essa representação é utilizada para prever transições ópticas de emissão e absorção de metais de transição em simetrias octaédricas e tetraédricas. Inicialmente, foram elaborados para a simetria octaédrica, mas toda a teoria desenvolvida pode ser usada para a simetria tetraédrica utilizando a expressão abaixo:

$$d_{Tet}^n = d_{Oct}^{10-n} \quad (14)$$

Tal que  $n$  é o número de elétrons na camada incompleta do íon dopante e 10 é o número máximo de elétrons na camada  $d$ .

O íon deste trabalho é o  $Co^{2+}$ , que possui configuração  $d^7$ , inserido em simetria

Figura 4 - Desdobramento tetraédrico

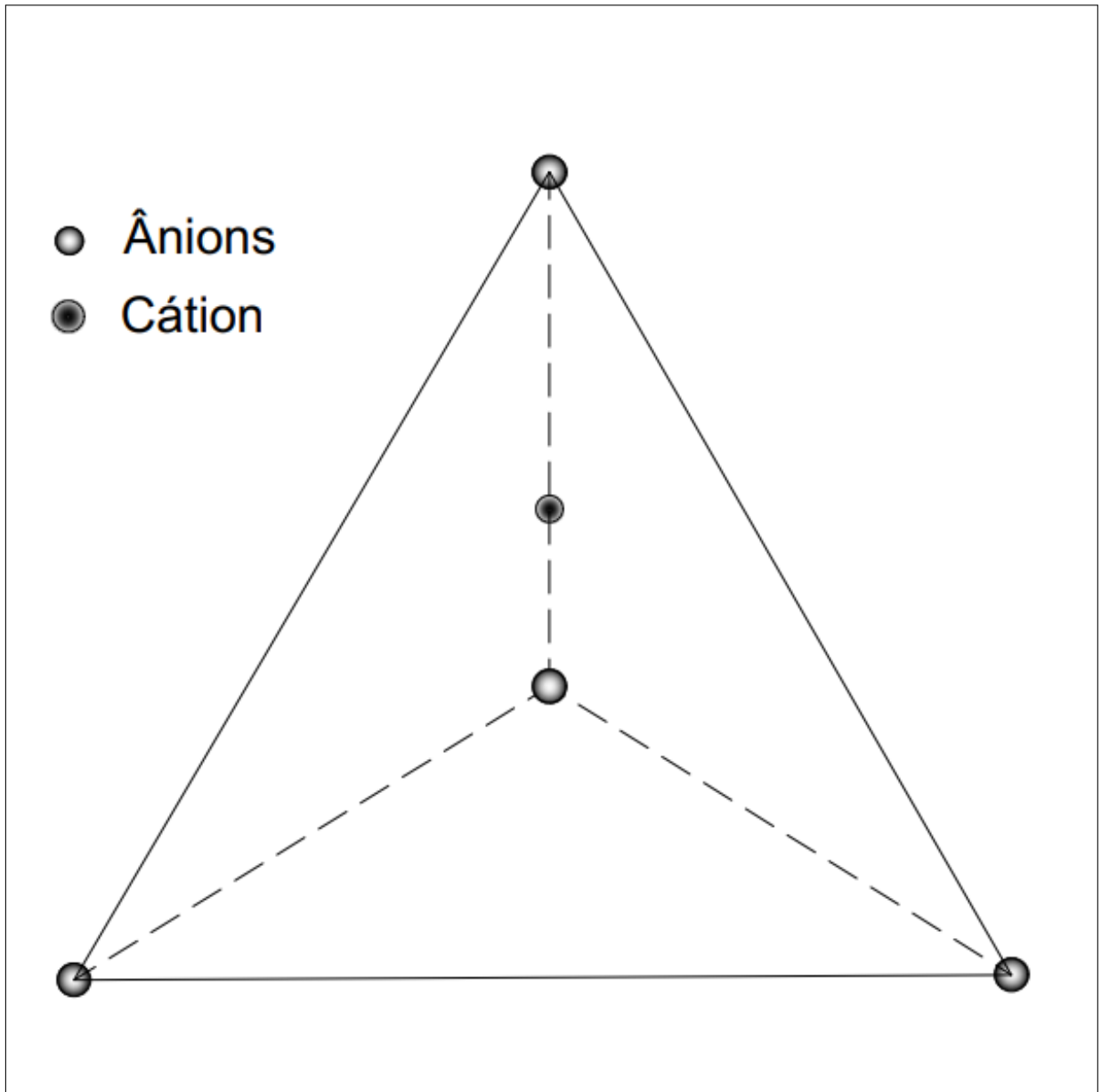


Legenda: Representação esquemática do desdobramento dos níveis de energia d em simetria tetraédrica, onde  $E_0$  é a energia de íon livre.

Fonte: O autor, 2019.



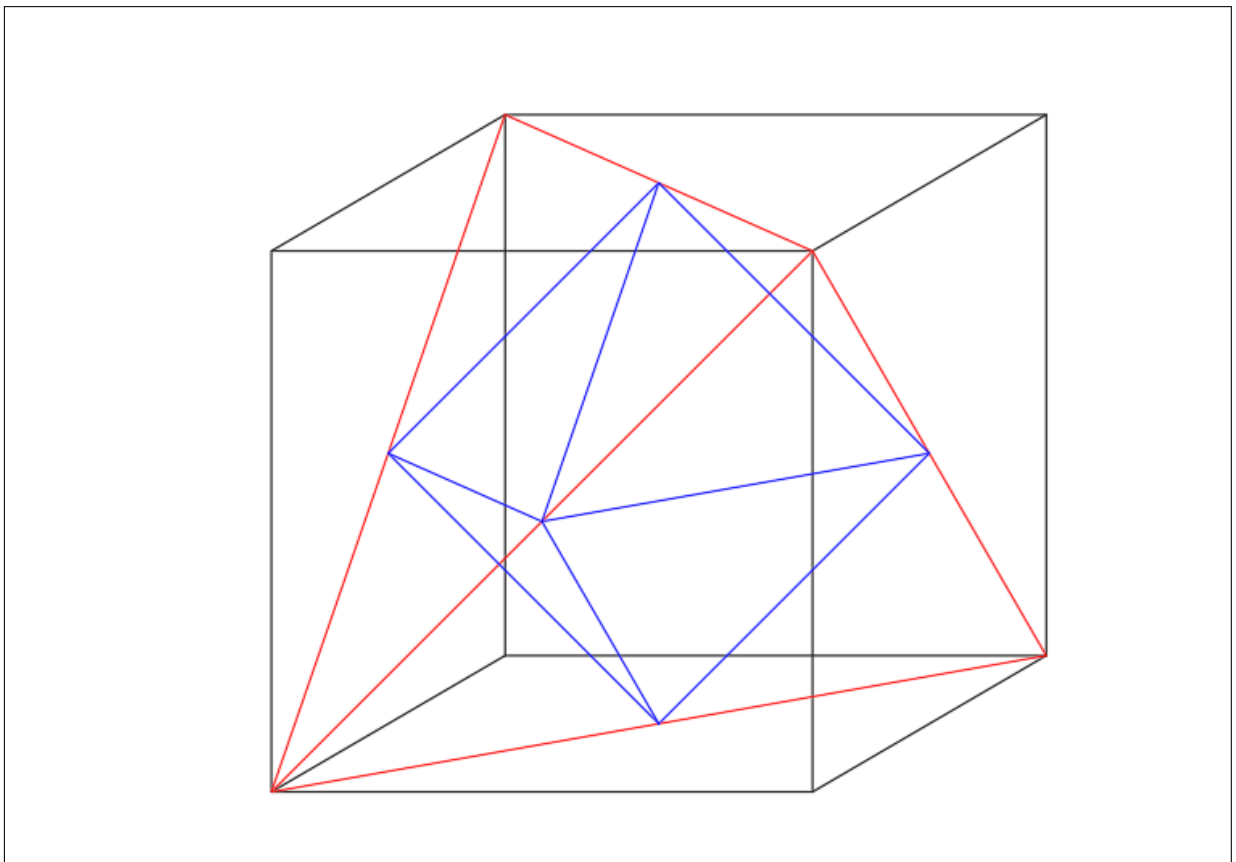
Figura 5 - Simetria tetraédrica



Legenda: Arranjo atômico da simetria tetraédrica com o cátion no centro.

Fonte: O autor, 2019.

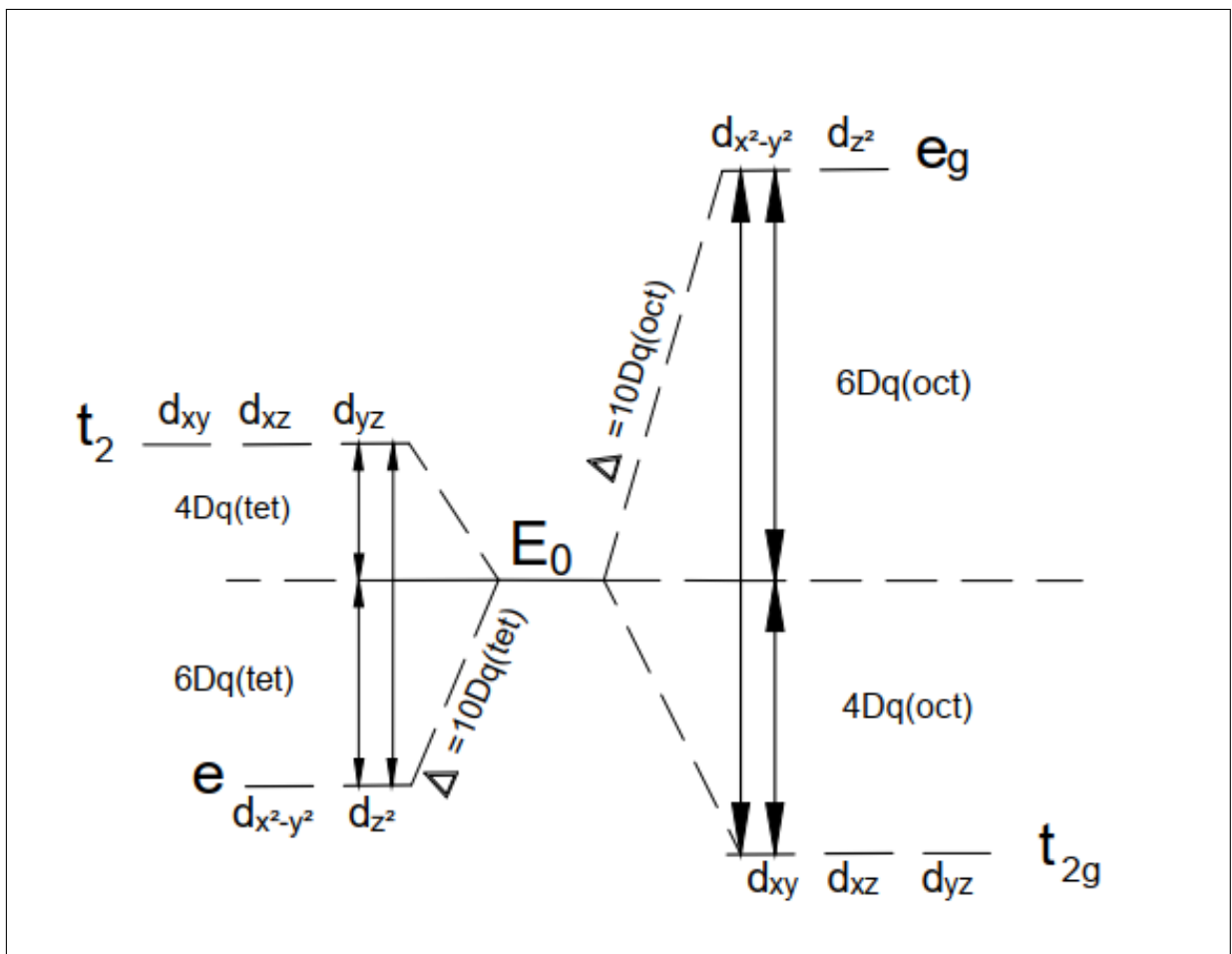
Figura 6 - Comparação entre as geometria das simetrias



Legenda: Representação da proporção entre as geometrias das simetrias octaédrica e tetraédrica.

Fonte: O autor, 2019.

Figura 7 - Comparação entre as simetrias



Legenda: Representação da proporção entre as simetrias octaédrica e tetraédrica.

Fonte: O autor, 2019.

tetraédrica, portanto o diagrama utilizado será o diagrama  $d^3$  para simetria octaédrica (figura 8).

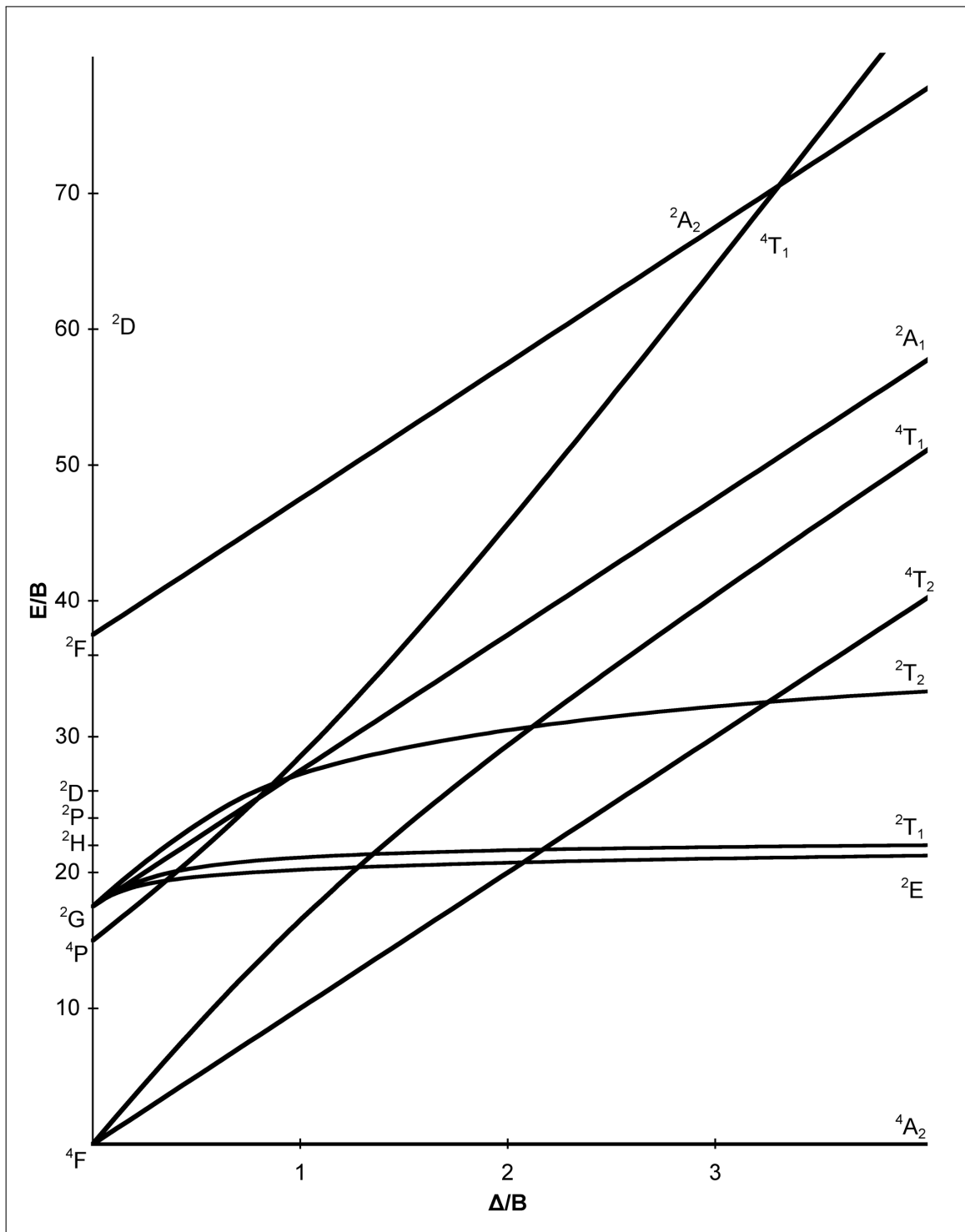
Pode-se observar no diagrama (figura 8), que o termo do íon livre ( $Dq = 0$ ), situado à esquerda, consiste de um estado fundamental  $^4F$ , além de três estados excitados,  $^4P$ ,  $^2G$ , e  $^2F$ . Porém para valores de  $Dq$  diferentes de zero (íon imerso em campo cristalino), estes níveis são desdobrados. O estado fundamental,  $^4F$ , será desdobrado em três estados:  $^4A_2$ ,  $^4T_2$  e  $^4T_1$ . O primeiro estado excitado,  $^4P$ , é transformado para o estado  $^4T_1(^4P)$ , e o estado  $^2G$  se desdobra nos estados  $^2A_1$ ,  $^2T_2$ ,  $^2T_1$  e  $2E$ . Outros processos de desdobramento podem ser observados no diagrama. A partir da análise dos espectros ópticos, em conjunto com o diagrama é possível obter os parâmetros de campos cristalino e de Racah (**B** e **C**) citados na sessão 2.3 deste trabalho. Outra forma de se obter esses parâmetros é a partir das matrizes de Tanabe-Sugano (TANABE; SUGANO, 1954). O método consiste em se obter os parâmetros através da solução do sistema resultante da diferença entre as matrizes referentes a cada transição, onde essa diferença é igualada à energia do máximo de intensidade da banda obtida a partir das medidas de luminescência e excitação. Sendo as matrizes para um sistema  $d^7$  tetraédrico as seguintes (TANABE; SUGANO, 1954):

$${}^4\mathbf{T}_1({}^4\mathbf{P}) = \begin{pmatrix} (-2Dq - 3B) & 6B \\ 6B & (-2Dq - 12B) \end{pmatrix} \quad (15)$$

$${}^4_{\mathbf{A}_2}({}^4\mathbf{F}) = \begin{pmatrix} (-12Dq - 15B) & 0 \\ 0 & (-12Dq - 15B) \end{pmatrix} \quad (16)$$

$${}^4\mathbf{T}_2({}^4\mathbf{F}) = \begin{pmatrix} (-2Dq - 15B) & 0 \\ 0 & (-2Dq - 15B) \end{pmatrix} \quad (17)$$

$$C = 4B \quad (18)$$

Figura 8 - Diagrama de Tanabe-Sugano  $d^3$ 

Legenda: Diagrama de Tanabe-Sugano  $d^3$  para a simetria octaédrica, equivalente ao  $d^7$  para a simetria tetraédrica.

Fonte: O autor, 2019.

## 2 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo será apresentado o detalhamento de todo o processo de síntese, caracterização estrutural e obtenção das mediadas ópticas do composto  $Zn_2SnO_4 : Co^{2+}$ . Sendo estes a difração de raios X (DRX), e as medidas ópticas de excitação, emissão e tempo de decaimento radiativo.

### 2.1 O composto $Zn_2SnO_4$

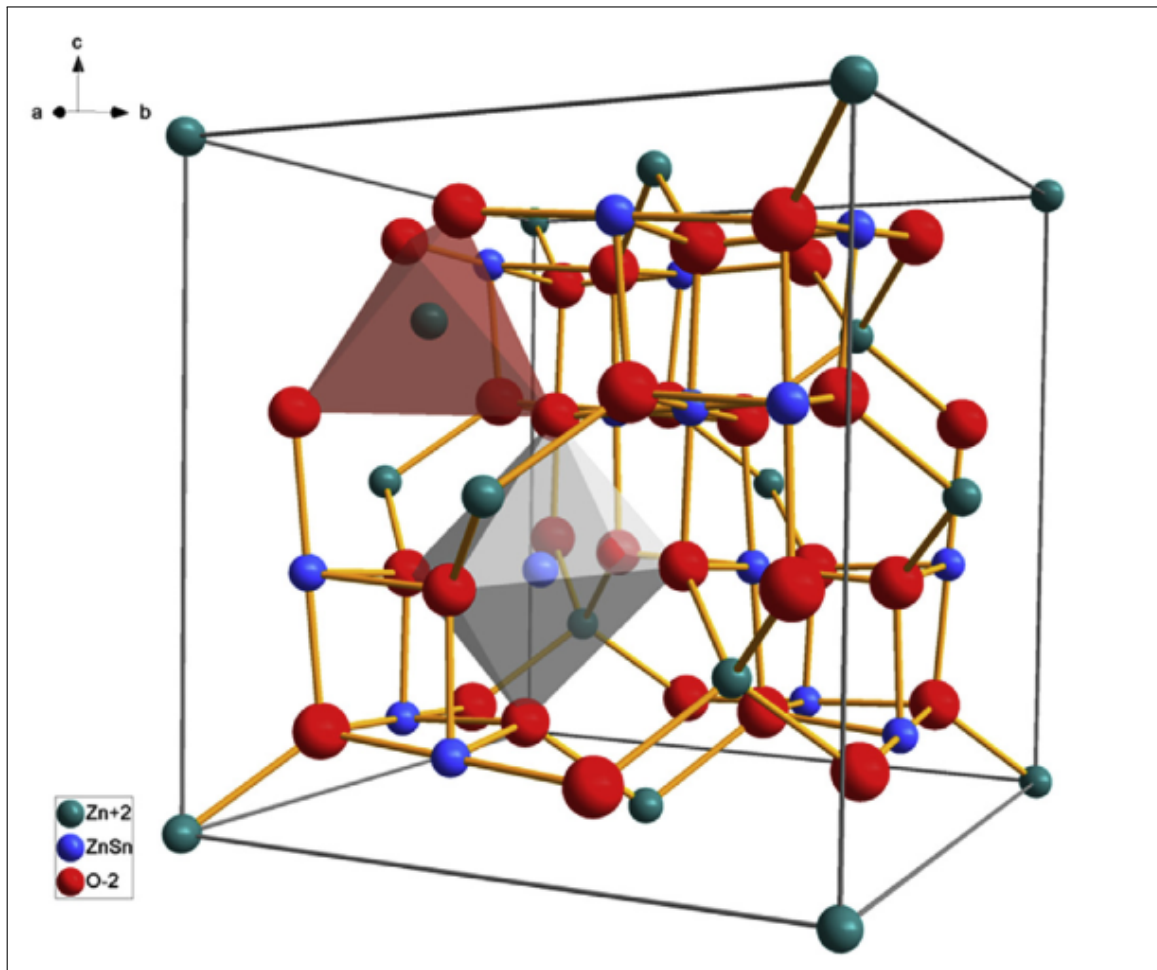
O composto cerâmico deste trabalho é conhecido como espinélio reverso Estanato de Zinco ( $Zn_2SnO_4$ ). Espinélios são óxidos de composição  $AB_2O_4$ , sendo os espinélios inversos de fórmula  $A_2BO_4$  (SICKAFUS; WILLS; GRIMES, ), onde, em geral, o elemento A representa um íon divalente e o B um íon trivalente ou tetravalente (ZHANG et al., 2016). Estes possuem propriedades ópticas, magnéticas e elétricas que possibilitam diversas aplicações, como materiais magnéticos, semicondutores e pigmentos cerâmicos (KEMEI et al., 2013)(KOSEOGLU et al., 2012)(FOLETTTO et al., 2013)(FOLETTTO; JAHN; MOREIRA, 2009). Além de possuir as coordenações tetraédricas e octaédricas. O  $Zn_2SnO_4$  é um semicondutor que apresenta a estrutura de um espinélio inverso onde o zinco ocupa ambos os sítios e o estanho apenas os sítios octaédricos, como pode ser visualizado na figura 9.

O estanato de zinco pode ser sintetizado por diferentes métodos, de acordo com a literatura (HASHEMI et al., 1990) (LOU et al., 2006) (FU et al., 2002). O método utilizado nesse trabalho é conhecido como o método do estado sólido, similar ao descrito em (ZHANG et al., 2016), onde este será melhor descrito na próxima seção desta dissertação.

Em relação a luminescência, o  $Zn_2SnO_4$  já foi utilizado em outros trabalhos como rede hospedeira para o íon de Európio ( $Eu^{3+}$ ) (DIMITRIEVSKA et al., 2016) (CHEN et al., 2011), ou em situações onde a rede cristalina foi dopada com mais de um elemento como (ZHANG et al., 2016), onde a dopagem foi realizada com Európio e Cromo  $Cr^{3+}$ . Neste trabalho o estanato de zinco será dopado pela primeira vez com o cobalto divalente ( $Co^{2+}$ ) ocupando os sítios tetraédricos do composto.

### 2.2 Preparação de amostras

Para a preparação de 2 gramas do composto  $Zn_2SnO_4 : Co^{2+}$  foram utilizados os seguintes reagentes ultrapuros:  $ZnO$ ,  $SnO_2$ , e  $CoCO_3$ . Tendo  $(Zn_{(2-2x)}Co_{2x})SnO_4$  como a fórmula geral do composto. Para uma dopagem de 0,1% tem-se  $x = 0,001$ , com isso, é

Figura 9 - Estrutura do  $Zn_2SnO_4$ 

Legenda: Representação esquemática do composto  $Zn_2SnO_4$ , onde é possível visualizar as simetrias tetraédrica e octaédrica.

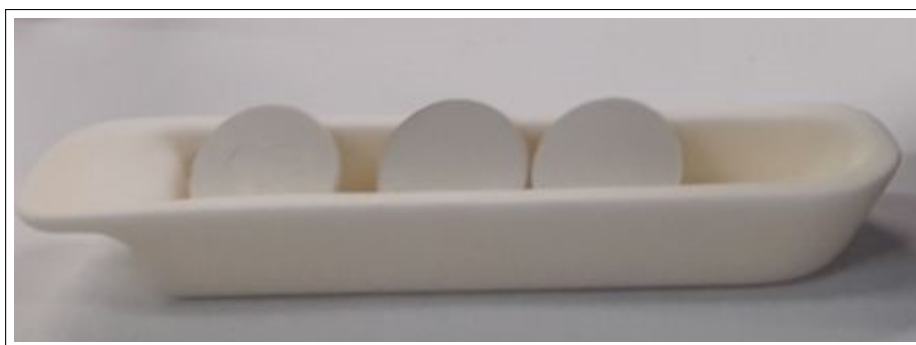
Fonte: ZHANG et al, 2016, p. 407.

Tabela 1 - Reagentes utilizados

Reagente	Massa (g)	Pureza (%)	Fabricante
<i>ZnO</i>	1,0374	99,5	Carlo Erba
<i>SnO<sub>2</sub></i>	0,9621	99,9	Aldrich Chemistry
<i>CoCO<sub>3</sub></i>	0,0015	99,0	Colleman & Bell Co.

Fonte: O autor, 2019.

Figura 10 - Pastilhas depois de prensadas



Legenda: Pastilhas na coloração branca antes do tratamento térmico.

Fonte: O autor, 2019.

possível definir a equação estequiométrica.



Na Tabela 1 são apresentadas as quantidades em gramas de cada reagente utilizado para a preparação do composto:

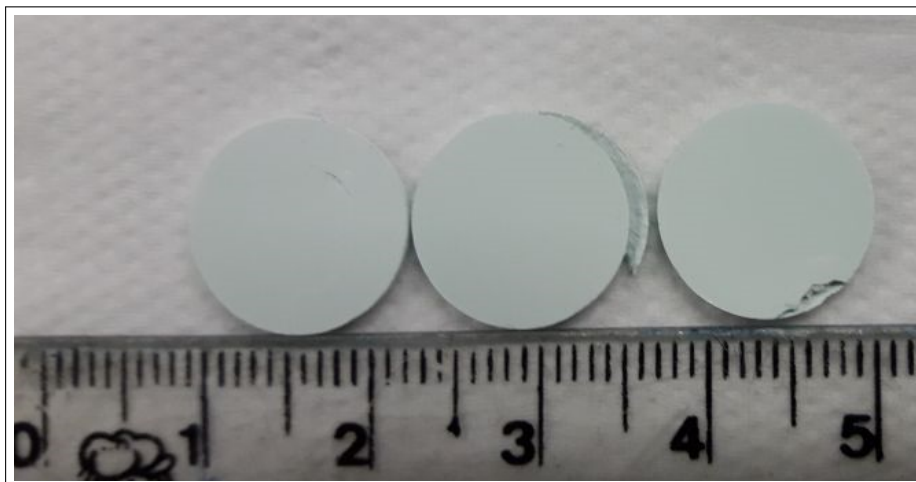
As quantidades dos reagentes foram medidas em uma balança de precisão com quatro casas decimais. Em seguida, os reagentes foram misturados por duas horas em um almofariz de ágata, a fim de se obter um pó fino e homogêneo. Ao fim desse processo restou uma quantidade de 1,9396 g, que foi dividida em três partes iguais de 0,6465 g para a etapa do pastilhamento, onde as mesmas foram prensadas sob 4 toneladas em uma prensa hidráulica da marca CARVER, obtendo três pastilhas de 1,3 mm de diâmetro.

Após a etapa do pastilhamento, as amostras foram colocadas em um cadinho de alumina que foi levado ao forno, com controle de temperatura da marca Jung à temperatura de 900 °C durante seis horas a pressão ambiente. As pastilhas, antes de irem ao forno, apresentavam cor branca, e podem ser visualizadas na Figura 10.

O forno foi aquecido gradativamente a partir da temperatura ambiente. Ao término das seis horas, o forno foi desligado e as pastilhas foram resfriadas por inércia até retornarem a temperatura do laboratório. Após a síntese, foi possível observar uma mu-



Figura 11 - Pastilhas após o tratamento térmico



Legenda: Pastilhas com uma coloração diferente depois do primeiro tratamento térmico.

Fonte: O autor, 2019.

dança na coloração das pastilhas, que se tornaram verdes, como pode ser observado na figura 11.

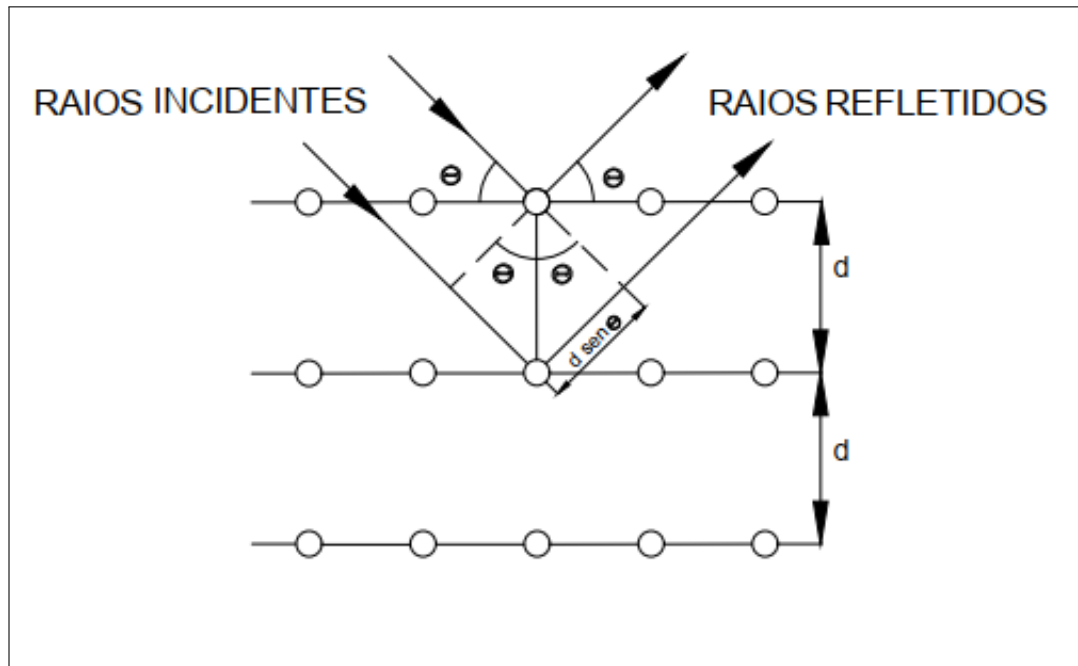
Todo o procedimento de pastilhamento e tratamento térmico foi realizado mais duas vezes para as temperaturas de 1270 °C e 1300 °C nas mesmas amostras, repetindo assim, toda metodologia citada acima, e em ambos os casos, manteve-se a coloração obtida após o primeiro tratamento térmico. Buscando uma melhor formação estrutural do composto, foi realizada uma análise mais completa demonstrada na seção de resultados deste trabalho. Ao fim do processo, uma das pastilhas pulverizada para a medida de difração de raio X, as duas restantes foram separadas para as medidas ópticas.

### 2.3 Difração de Raios X

Com as amostras já sintetizadas, é necessário verificar se as mesmas realmente estão de acordo com a proposta apresentada, ou seja, se o composto pretendido foi formado. Com isso, foi necessário realizar uma medidas de difração de raios X, visto que o padrão de difração é único para cada material (KITTEL, 2006). Para esta etapa foi utilizado o método do pó, pois este é capaz de fornecer informações sobre a estrutura cristalina do composto (KITTEL, 2006).

A DRX acontece ao incidir um feixe de raios X em um cristal, onde ocorre a reflexão parcial de parte do feixe em cada plano do cristal. A condição para que ocorra um máximo entre dois raios vizinhos é que a diferença de caminho óptico para que haja a interferência

Figura 12 - Difração de raios X



Legenda: Representação esquemática da difração de raios X.

Fonte: O autor, 2019.

construtiva, deve ser a seguinte para um máximo de primeira ordem (KITTEL, 2006):

$$2d \sin \theta = \lambda \quad (20)$$

Esta relação é conhecida como a lei de Bragg, onde  $d$  é a distância entre os planos atômicos do cristal,  $2d \sin \theta$  é a diferença de caminho entre os raios,  $\theta$  é o ângulo entre o raio e o plano e  $\lambda$  é o comprimento de onda incidente. Esta relação está esquematizada na figura 12 (KITTEL, 2006).

Existem duas condições para a formação do padrão de difração. A primeira é de que o comprimento de onda incidente tem que ser menor ou igual à  $2d$ , considerando que o tamanho do átomo é aproximadamente  $1 \text{ \AA}$ , percebe-se que é inviável a utilização de luz visível como comprimento de onda incidente. A segunda é de que os átomos devem estar distribuídos em um arranjo regular. Como a amostra é policristalina, existe um arranjo regular de átomos.

Esta medida tem como finalidade obter um difratograma, que consiste em um gráfico da radiação espalhada em função do ângulo de espalhamento. Conhecendo os máximos de intensidade e a lei de Bragg é possível determinar as distâncias entre os planos ( $d$ ) para identificar a estrutura cristalográfica comparando difratogramas padrões da amostra.

A medida de DRX foi realizada no Laboratório de Instrumentação Eletrônica e Técnicas Analíticas (LIETA - UERJ). O equipamento utilizado foi o difratômetro Bruker D2 PHASER, equipado com tubo de cobre, tensão de operação de 30 kV, corrente de 10 mA e comprimento de onda emitido da radiação  $\text{Cu } k\alpha$  com  $\lambda = 1,54180 \text{ \AA}$ . Foi realizada uma varredura entre  $10^\circ < 2\theta < 70^\circ$  com um passo de  $0,01^\circ$ . Os dados obtidos na DRX foram comparados à base de dados ICSD (Inorganic Crystal Structure Database, a qual possui os dados cristalográficos (ângulo de difração, distâncias interplanares e geometria do composto) de todas as substâncias analisadas neste trabalho (Fichas número: 084576 para o  $\text{SnO}_2$ , 028235 para o  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$  e 067849 para o  $\text{ZnO}$ ).

## 2.4 Fotoluminescência

As medidas de fotoluminescência (emissão, excitação e tempo de decaimento radiativo) foram realizadas na UERJ, no Laboratório de Luminescência do IFADT, na sala 3112-F.

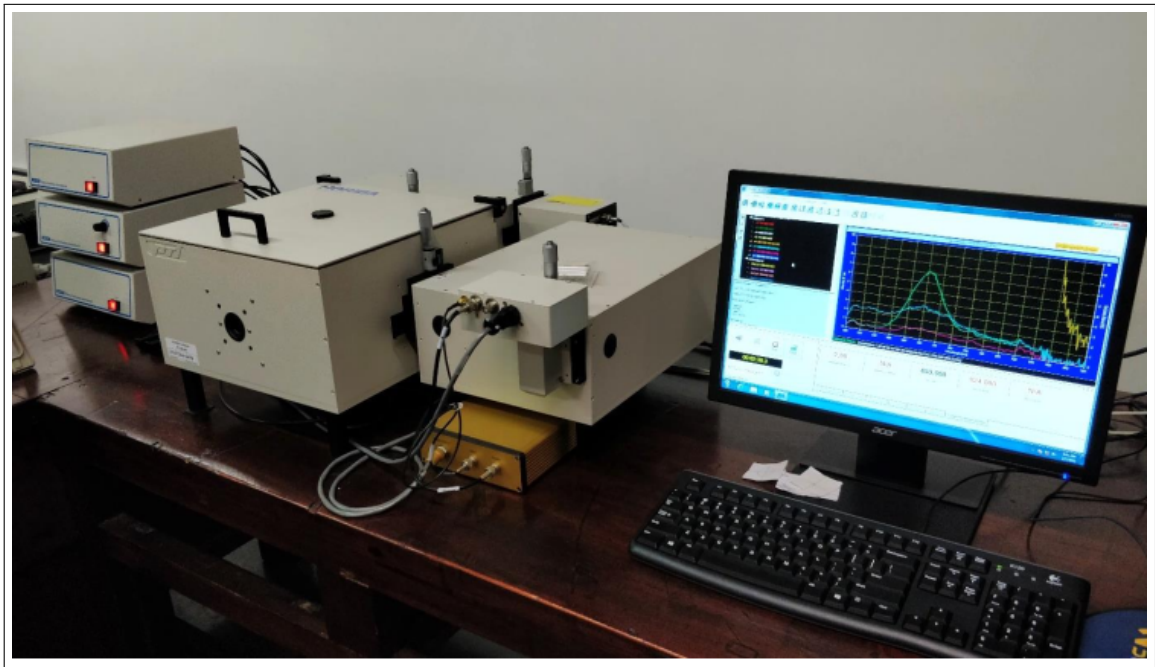
### 2.4.1 Aparato experimental

Foi utilizado o equipamento Espectrofluorímetro QuantaMaster UV-VIS QM 300 PLUS (Figura 13), com uma resolução espectral de  $1\text{nm}$  e uma lâmpada de xenônio pulsada com potência de  $75\text{ W}$  como fonte de excitação. Um espectro de fotoluminescência consiste em um gráfico da intensidade da luminescência por comprimento de onda, podendo este ser o comprimento de onda de excitação ou de emissão dependendo da configuração experimental.

### 2.4.2 Medidas de excitação

Na representação esquemática (figura 14) é possível visualizar o funcionamento do equipamento. A luz branca da lâmpada de xenônio passa pela primeira fenda (F1) e depois é direcionada para o monocromador de excitação. No monocromador o feixe incide na rede de difração 1, que é movimentada pelo primeiro motor de passo, sendo este controlado pelo software, tendo como finalidade que apenas o comprimento de onda de interesse seja direcionado para a segunda fenda (F2), eliminando os demais comprimentos de onda, tornando assim, o feixe monocromático. A seguir, o feixe segue até um divisor onde uma parte da luz é dirigida ao fotodetector, que envia esta informação para o sistema (correção de excitação). O restante do feixe segue para outro arranjo óptico

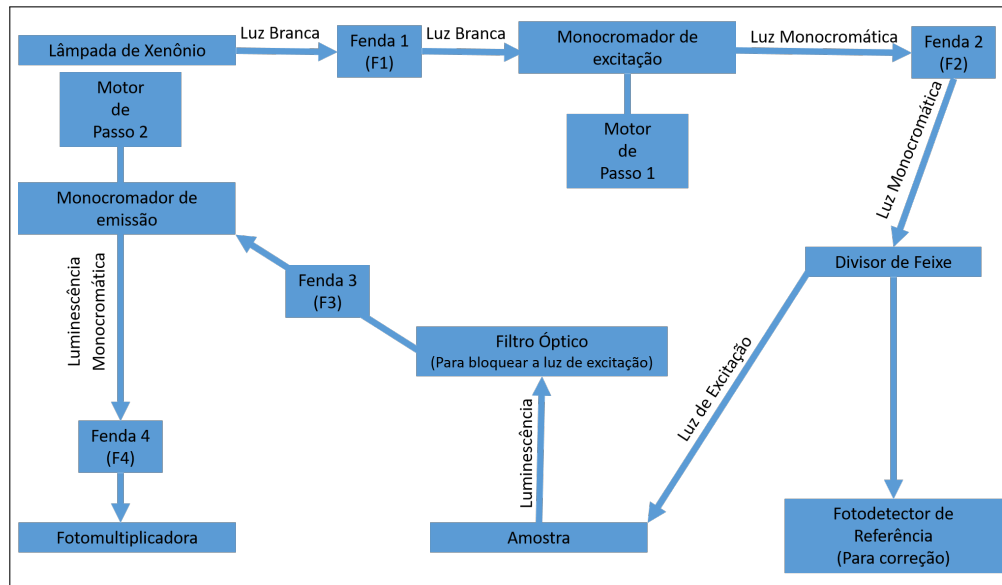
Figura 13 - QuantaMaster UV-VIS QM 300 PLUS



Legenda: Equipamento utilizado para as medidas de excitação, emissão e tempo de via radiativo.

Fonte: O autor, 2019.

Figura 14 - Representação esquemática do equipamento.



Legenda: Representação esquemática do funcionamento do QuantaMaster UV-VIS QM 300 PLUS, utilizado para as medidas de excitação, emissão e tempo de vida radiativo.

Fonte: O autor, 2019.

com a finalidade de incidir a luz na amostra. A amostra absorve parte da luz incidente e emite a luminescência, ambos os feixes são direcionados para um filtro óptico que permite apenas que a luminescência siga, bloqueando assim o feixe de excitação. A luminescência proveniente da amostra passa pela fenda F3 depois é direcionada para a segunda rede de difração (também controlada por um motor de passo). A rede realiza a separação dos comprimentos de onda e direciona o comprimento de onda selecionado para a última fenda (F4), que é direcionada para a fotomultiplicadora que transforma a luminescência em sinal elétrico. Neste primeiro processo a primeira rede de difração realiza a varredura, enquanto a segunda se mantém fixa no comprimento de onda de emissão. Assim, o espectro de excitação é um gráfico de intensidade da luz emitida em função do comprimento de onda de excitação.

### 2.4.3 Medidas de emissão

Para a realização das medidas de emissão, o funcionamento do equipamento é similar ao das medidas de excitação, porém, para esta medida a primeira rede de difração é fixada, com isso a amostra é excitada por apenas um comprimento de onda específico, selecionado através do software. Após a luz de excitação incidir na amostra e a lumines-

cência ser emitida, os feixes são direcionados para o segundo filtro óptico (para bloquear o comprimento de onda de excitação) e apenas a luminescência incide na segunda rede de difração (controlada pelo segundo motor de passo) que nesta configuração está móvel, realizando assim uma varredura nos comprimentos de onda emitidos pela amostra que são direcionados para a fotomultiplicadora. Com isso, é obtido um espectro de emissão, que consiste em um gráfico da intensidade de emissão para cada comprimento de luz emitido.

#### 2.4.4 Tempo de decaimento radiativo

Para as medidas de tempo de decaimento as duas redes de difração são fixadas em comprimentos de onda que favoreçam a luminescência, estes comprimentos de onda são determinados pelas duas primeiras medidas (excitação e emissão). Com isso é possível obter um gráfico de intensidade de luminescência em função do tempo.

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo serão apresentados os resultados experimentais de maior relevância deste trabalho, assim como suas interpretações e comparação com a literatura.

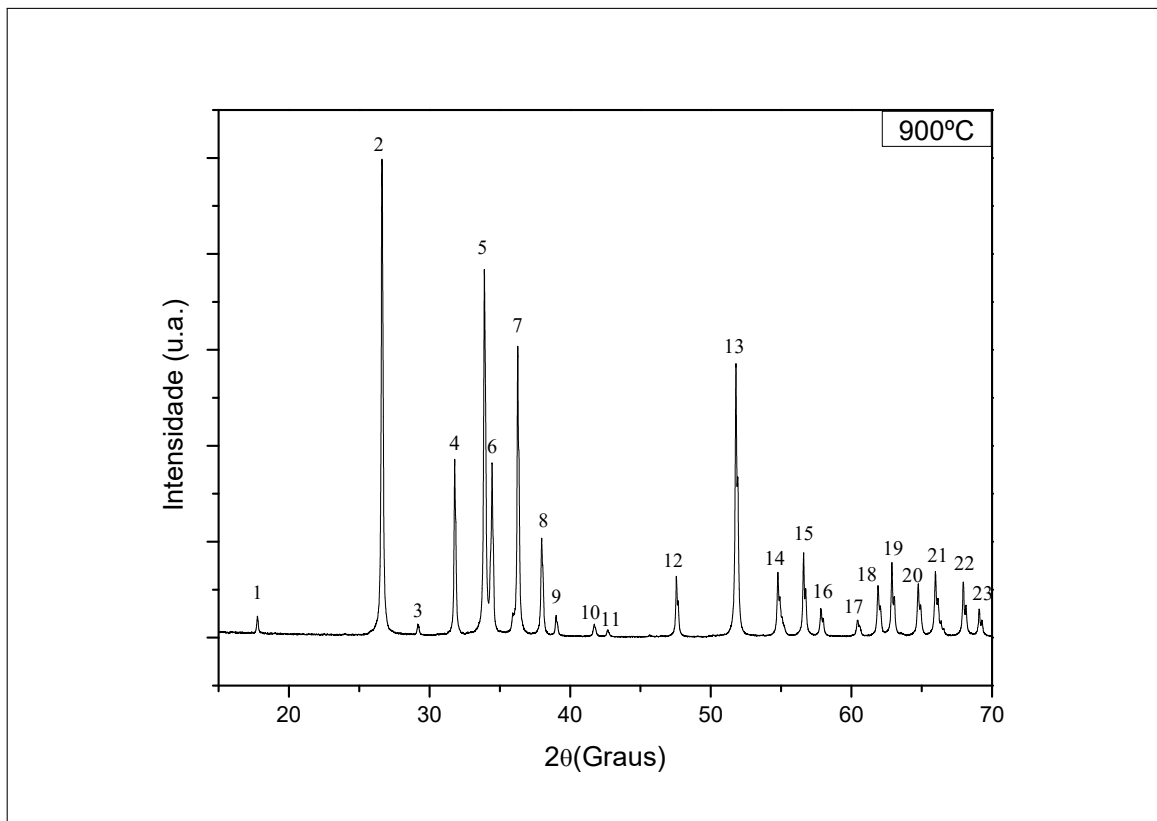
#### 3.1 Difração de raios X

Após o tratamento térmico, uma das pastilhas de  $Zn_2SnO_4 : Co^{2+}$  foi triturada para a realização da medida de DRX. O difratograma de raios X consiste em um gráfico da intensidade do feixe refletido em função do ângulo  $2\theta$  (Figura 12). O resultado é apresentado na figura 15 para a amostra de cor verde tratada termicamente à temperatura de  $900^\circ C$ .

Os picos de difração encontrados e numerados na figura 15 estão listados na tabela 2. As intensidades relativas ( $I\%$ ) são obtidas dividindo cada uma pela intensidade do maior pico e multiplicadas por 100. Com isso, o pico de maior intensidade representa 100%. Através da lei de Bragg (equação 20) é possível determinar a distância interplanar para máximos de interferência construtiva de primeira ordem ( $n = 1$ ). Realizando a comparação dos picos encontrados experimentalmente com os dados da base ICSD citada na seção de materiais e métodos foi possível determinar que a amostra continha uma grande concentração do reagente, visto que o pico de maior intensidade da amostra coincide com o pico de maior intensidade da base de dados do reagente  $SnO_2$ . Para esse composto foi encontrado uma concentração residual de  $ZnO$ . Em relação ao composto pretendido no trabalho (picos n<sup>o</sup>: 1, 3, 6, 10, e 17), foi encontrada uma concentração pequena, o fato de que o seu pico mais intenso apresentar apenas 36,40% comprova isso. Isto indica que a reação não foi totalizada e foi atribuída a baixa temperatura do tratamento térmico.

d

Figura 15 - Difratoograma de raios X da amostra  $Zn_2SnO_4$  tratada à 900°C



Legenda: Difratoograma de raios X do pó da amostra tratada à temperatura de 900°C obtido à pressão atmosférica e à temperatura ambiente.

Fonte: O autor, 2019.

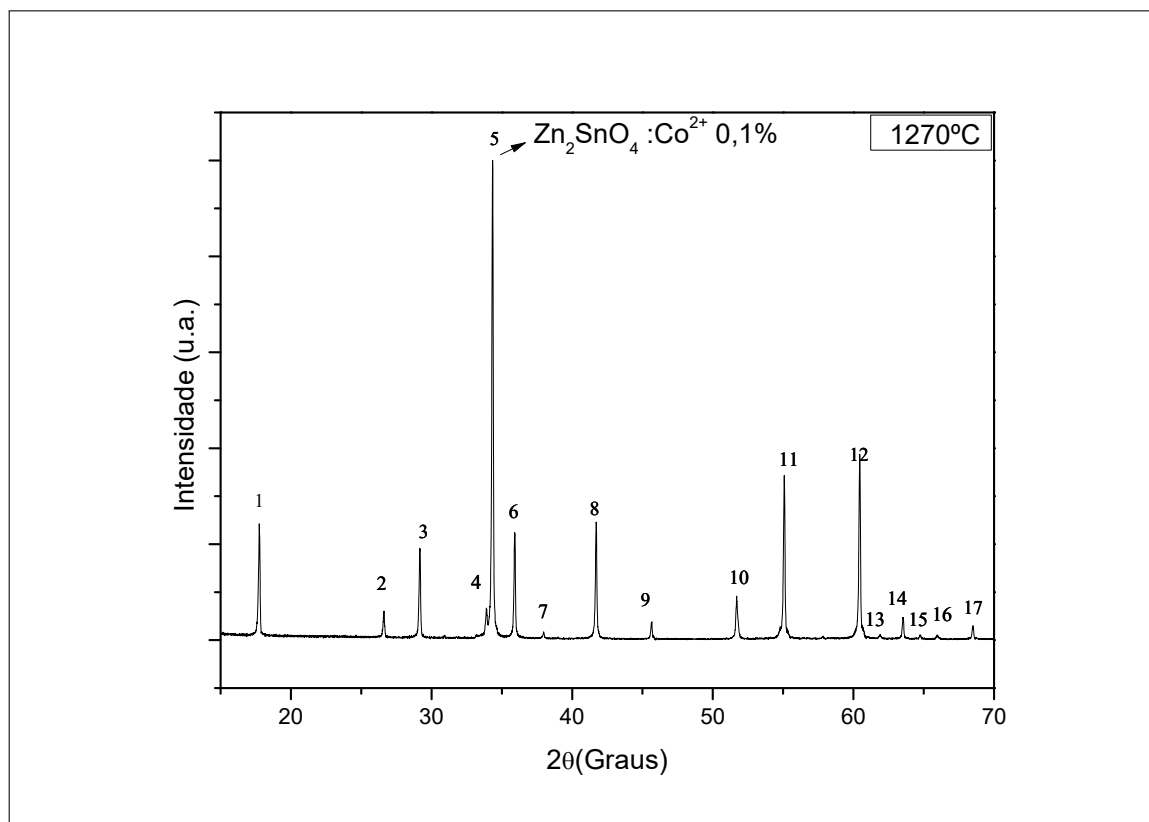


Tabela 2 - Tabela de comparação do resultado da DRX do composto  $Zn_2SnO_4$  tratado à temperatura de 900°C com a base de dados ICSD

Difração de Raios X				$Zn_2SnO_4$		$SnO_2$		$ZnO$	
Picos	$2\theta$	d(Å)	I %	d(Å)	I %	d(Å)	I %	d(Å)	I %
1	17,76	4,99	4,50	4,99	36,40				
2	26,62	3,35	100,00			3,35	100,00		
3	29,18	3,06	2,80	3,06	21,10				
4	31,79	2,82	37,10					2,82	57,80
5	33,90	2,64	76,70			2,64	76,20		
6	34,45	2,60	36,40	2,61	100,00				
7	36,27	2,48	60,70					2,48	100,00
8	37,96	2,37	20,60			2,37	20,70		
9	39,01	2,31	4,60			2,31	3,50		
10	41,72	2,17	2,70	2,16	22,50				
11	42,68	2,12	1,60			2,12	1,20		
12	47,56	1,91	12,80					1,91	22,90
13	51,79	1,77	56,60			1,76	56,40		
14	54,78	1,68	13,60			1,67	12,80		
15	56,60	1,63	17,60					1,63	32,40
16	57,82	1,59	6,00			1,59	6,30		
17	60,45	1,53	3,50	1,50	33,00				
18	61,89	1,50	10,90			1,50	11,30		
19	62,88	1,48	15,10					1,48	27,70
20	64,75	1,44	11,10			1,44	11,80		
21	65,97	1,42	13,80			1,41	14,40		
22	67,96	1,38	11,60					1,38	24,30
23	69,08	1,36	5,90					1,36	11,40

Fonte: O autor, 2019.

Figura 16 - Difratoograma de raios X da amostra  $Zn_2SnO_4$  tratada à 1270°C



Legenda: Difratoograma de raios X do pó da amostra tratada à 1270°C obtido à pressão atmosférica e à temperatura ambiente.

Fonte: O autor, 2019.

Visando obter a reação total do composto  $Zn_2SnO_4 : Co^{2+}$  em uma maior concentração, as pastilhas foram misturadas e prensadas novamente, conforme explícito na seção materiais e métodos, porém foram tratadas termicamente com uma temperatura mais elevada. A princípio, era pretendido alcançar uma temperatura de 1350 °C, mas por problemas de perda de potência do forno, este só alcançou 1270 °C. O difratograma da amostra tratada à esta temperatura pode ser visualizado na figura 16 e a sua comparação com a base de dados está explicitada na tabela 3.

Analisando o difratograma e a tabela de comparação, é possível perceber o aumento do pico 5, que corresponde ao pico principal do composto  $Zn_2SnO_4$ . Tal análise confirma que o aumento de temperatura favoreceu a ocorrência da reação, a redução do pico principal do  $SnO_2$ , que antes era o pico de referência e agora o mesmo possui intensidade relativa de 3,35%, confirma isso. Em relação ao composto, seu pico principal se tornou o pico de referência, ou seja, do composto esperado, fator que evidencia uma melhor reação.

Tabela 3 - Tabela de comparação do resultado da DRX do composto  $Zn_2SnO_4$  tratado à temperatura de 1270°C com a base de dados ICSD

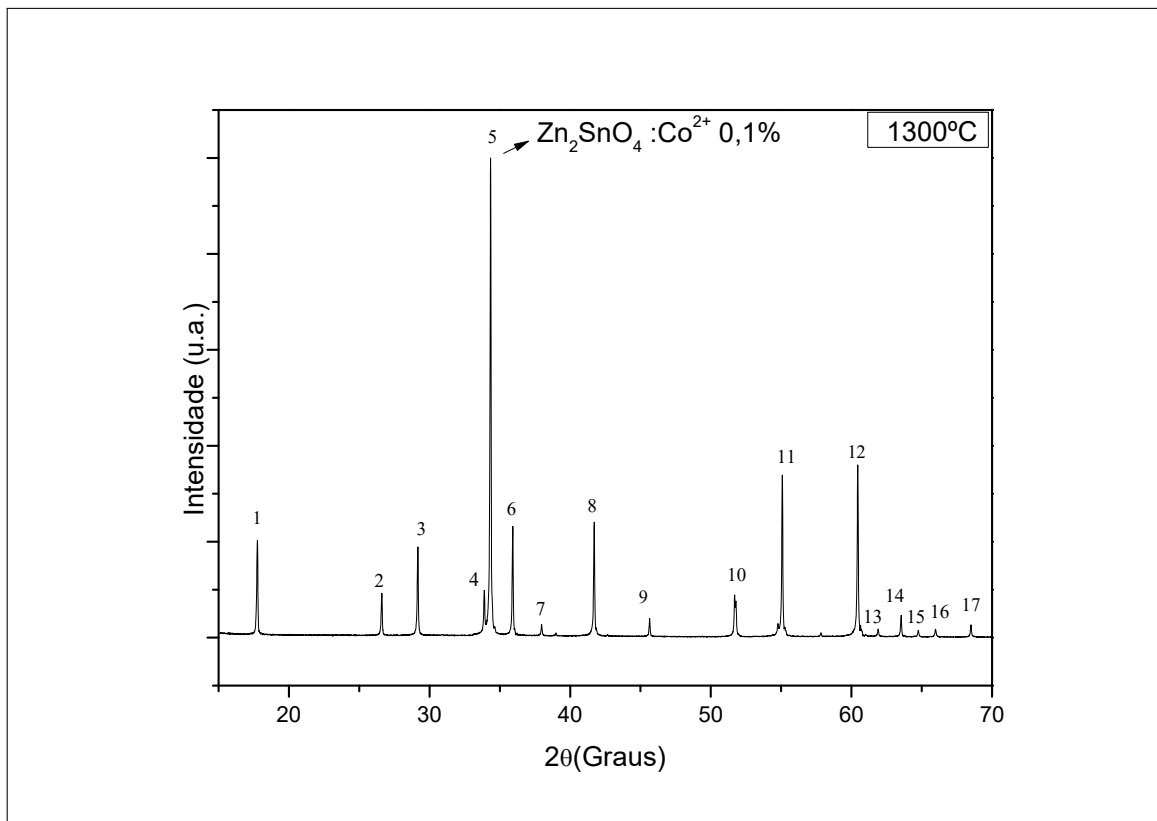
Difração de Raios X				$Zn_2SnO_4$		$SnO_2$	
Picos	$2\theta$	d(Å)	I %	d(Å)	I %	d(Å)	I %
1	17,76	5,00	24,30	4,99	36,40		
2	26,62	3,35	5,90			3,35	100,00
3	29,17	3,06	18,90	3,06	21,10		
4	33,87	2,65	6,30			2,64	76,20
5	34,35	2,61	100,00	2,61	100		
6	35,92	2,50	22,20	2,50	23,30		
7	37,97	2,37	1,70			2,37	20,70
8	41,71	2,17	24,30	2,16	22,50		
9	45,65	1,99	3,60	1,98	2,30		
10	51,70	1,77	9,00	1,77	5,50		
11	55,09	1,67	34,20	1,66	30,90		
12	60,46	1,53	38,50	1,53	33,00		
13	61,90	1,50	10,80			1,50	11,30
14	63,53	1,46	4,70	1,46	3,50		
15	64,75	1,44	1,00			1,44	11,80
16	65,99	1,42	1,10			1,41	14,40
17	68,50	1,37	2,90	1,37	1,60		

Fonte: O autor, 2019.

Após alguns ajustes no forno, o mesmo foi capaz de alcançar a temperatura de 1300 °C, com isso, as pastilhas foram tratadas termicamente à essa temperatura e foi obtido um novo difratograma, figura 17 e uma tabela 4 de comparação.

Analisando o perfil de difração desta terceira medida, pode-se perceber que o mesmo não apresentou grandes mudanças em relação à medida feita na amostra tratada à 1270 °C (figura 16). Esta manutenção do perfil pode ser explicada pela ausência de traços de  $ZnO$  nas duas medidas. Com isso, é possível concluir que com o aumento da temperatura no tratamento térmico foi possível completar a reação, e temperaturas maiores que 1300 °C não resultariam em um melhor perfil de difração, visto que o  $ZnO$  reagiu completamente, por isso tem-se um excesso de  $SnO_2$ . Um método mais eficaz visando obtenção de uma só fase do  $Zn_2SnO_4$  fica como objetivo para um trabalho futuro.

Figura 17 - Difratoograma de raios X da amostra  $Zn_2SnO_4$  tratada à 1300°C



Legenda: Difratoograma de raios X do pó da amostra tratada à 1300°C obtido à pressão atmosférica e à temperatura ambiente.

Fonte: O autor, 2019.

Tabela 4 - Tabela de comparação do resultado da DRX do composto  $Zn_2SnO_4$  tratado à temperatura de 1300°C com a base de dados ICSD

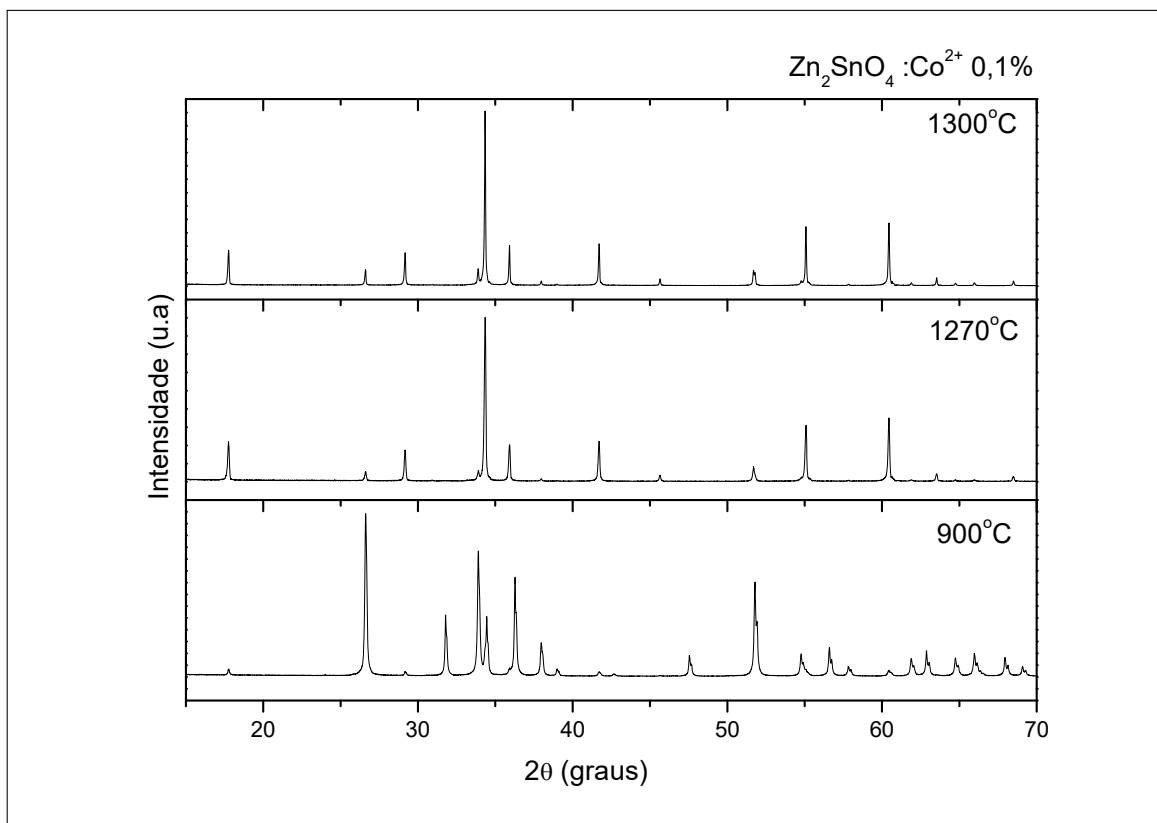
Difração de Raios X				$Zn_2SnO_4$		$SnO_2$	
Picos	$2\theta$	d(Å)	I %	d(Å)	I %	d(Å)	I %
1	17,75	5,00	20,20	5,99	36,40		
2	26,71	3,35	9,20			3,35	100,00
3	29,17	3,06	18,90	3,06	21,10		
4	33,89	2,65	9,70			2,64	76,20
5	34,35	2,61	100,00	2,61	100		
6	35,92	2,50	23,00	2,50	23,30		
7	37,97	2,37	2,70			2,37	20,70
8	41,71	2,17	24,60	2,16	22,50		
9	45,66	1,99	3,70	1,98	2,30		
10	51,70	1,77	9,20	1,77	5,50		
11	55,08	1,67	34,30	1,66	30,90		
12	60,46	1,53	38,20	1,53	33,00		
13	61,90	1,50	1,10			1,50	11,30
14	63,51	1,46	4,70	1,46	3,50		
15	64,75	1,44	1,40			1,44	11,80
16	65,96	1,42	1,70			1,41	14,40
17	68,52	1,37	2,60	1,37	1,60		

Fonte: O autor, 2019.

Em relação ao íon impureza inserido no cristal, deve-se observar duas características: as valências e os raios iônicos dos íons inserido e substituído. A valência igual para ambos os íons e raios iônicos próximos facilitam a inserção do íon dopante na rede cristalina. O  $Co^{2+}(IV)$ , que é a impureza usada neste trabalho, possui raio iônico de 0,58 Å, enquanto o  $Zn^{2+}(IV)$  possui 0,60 Å de raio iônico e o  $Sn^{4+}(VI)$  tem raio de 0,55 Å (SHANNON, 1976). Apesar da proximidade do raio iônico dos três íons pode-se afirmar que a probabilidade de substituição do dopante no sítio do  $Sn^{4+}$  é muito menor que a probabilidade de substituição do  $Co^{2+}$  no sítio do  $Zn^{2+}$ , visto que estes possuem a mesma valência e raios iônicos próximos. Com isso, é possível esperar que a pequena quantidade de  $SnO_2$  encontrada na amostra não comprometa as medidas ópticas.

Na figura 18, é possível observar a evolução da reação com o aumento da temperatura do tratamento térmico.

Figura 18 - Evolução dos difratogramas de raios X da amostra  $Zn_2SnO_4$  após os diferentes tratamentos térmicos.



Legenda: Evolução dos difratogramas de raios X do pó da amostra tratadas por diferentes tratamentos térmicos obtidos à pressão atmosférica e à temperatura ambiente.

Fonte: O autor, 2019.

## 3.2 Luminescência

Para todas as medidas de luminescência a seguir foram utilizadas as amostras obtidas após o terceiro tratamento térmico com o equipamento já citado no capítulo anterior.

### 3.2.1 Emissão

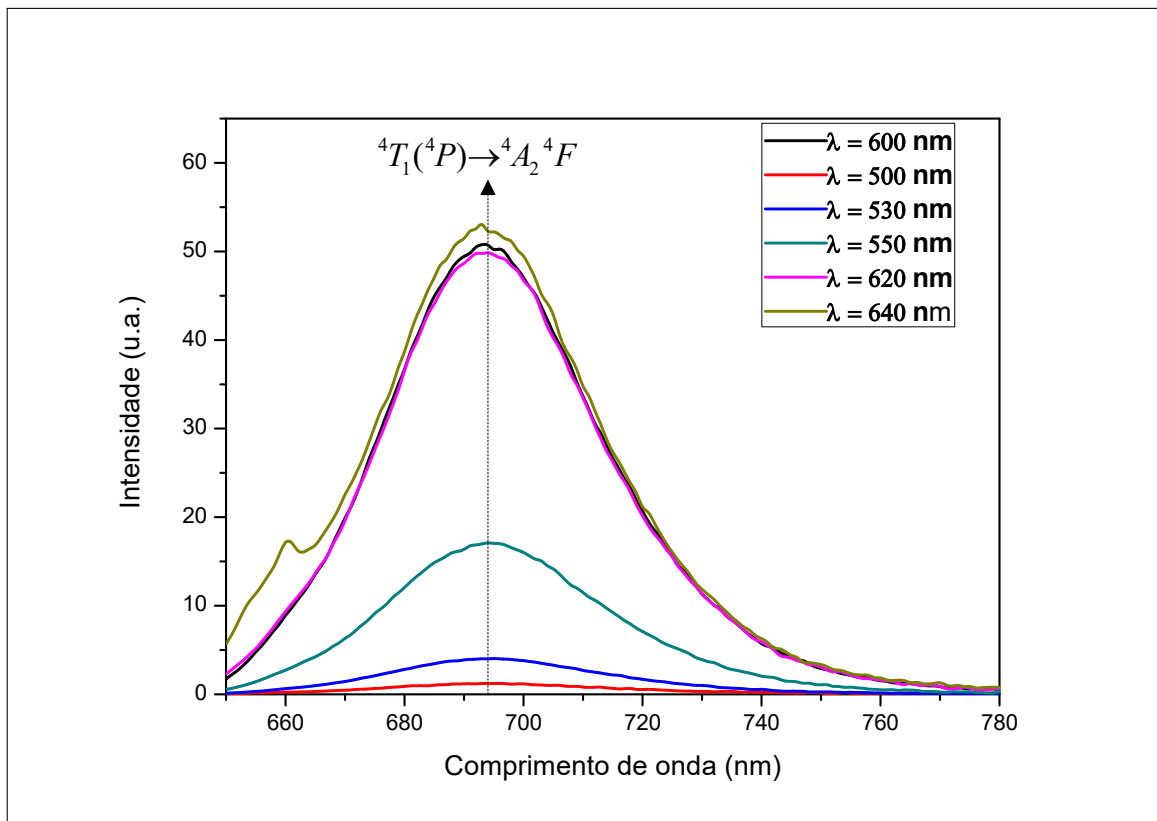
O espectro de emissão é mostrado nas figuras 19 e 21 para as medidas de emissão do  $Zn_2SnO_4 : Co^{2+}(0,1\%)$  à temperatura ambiente, foram obtidos dois espectros em diferentes faixas. Na primeira medida o equipamento foi configurado para a região do visível, mais precisamente entre 650 nm e 780 nm, onde foi encontrada uma banda larga e intensa de emissão. Uma segunda banda menos intensa foi encontrada na região do infravermelho para uma medida no intervalo de 760 nm até 900 nm.

Na região do visível, foi utilizada uma configuração experimental com um filtro 10LWF-650-B (Newport), e a abertura das fendas na resolução de 1 nm, 2 nm, 2 nm e 2 nm para as fendas F1, F2, F3 e F4 respectivamente (Figura 14). Foram realizadas medidas de excitação com os comprimentos de onda de 500 nm, 530 nm, 550 nm, 600 nm, 620 nm e 640 nm, com a lâmpada sendo pulsada à uma frequência de 200 Hz, na região de 650 nm à 780 nm. Os espectros obtidos podem ser visualizados na figura 19.

Ao excitar a amostra, pode-se perceber que a partir de 600 nm a mesma começa a apresentar uma banda larga e intensa entre 660 nm e 750 nm, com máximo de intensidade (ou baricentro) em 694 nm para a excitação em 640 nm, visto que para esta excitação a luminescência apresenta maior valor de intensidade integrada como pode ser visto na figura 20. As características desta transição indicam que essa possa ser uma transição permitida por spin, ou seja, uma transição que envolvem níveis energéticos de mesma multiplicidade de spin. Analisando o diagrama de Tanabe-Sugano para a configuração  $d^7$  tetraédrica (figura 8), é possível atribuir essa transição de um desdobramento do estado ( $^4P$ ) para o estado fundamental. A largura da banda indica uma forte dependência com a intensidade do campo cristalino, pelo diagrama a transição que adéqua-se melhor à isso é a  $^4T_1(^4P) \rightarrow ^4A_2(^4F)$ , onde a mesma se dá de um segmento de reta com grande inclinação para um nível representado por uma reta horizontal.

Na segunda região (infravermelho), foi usado o filtro 10LWF-700-B (Newport) , a frequência de pulso da lâmpada de 200 Hz e a abertura das fendas foi maior devido a baixa sensibilidade da fotomultiplicadora na região de interesse. Nesta nova configuração experimental todas as fendas(F1, F2, F3 e F4) foram ajustadas para 5nm de resolução espectral. As medidas fora realizadas no intervalo de 760 nm à 900 nm, com excitações de 550 nm, 600 nm, 620 nm e 640 nm. O espectro obtido com essa configuração está

Figura 19 - Espectro 1 de emissão do  $Zn_2SnO_4 : Co^{2+}(0,1\%)$

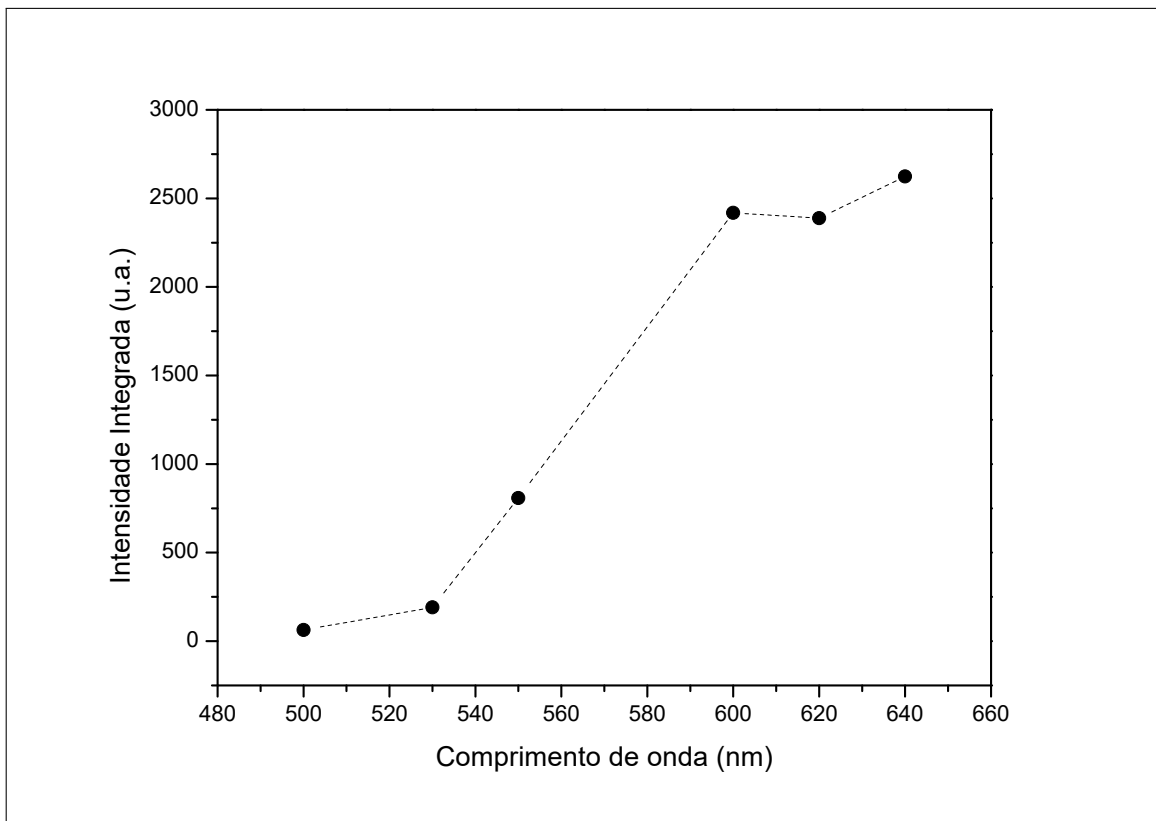


Legenda: Espectro 1 de emissão do  $Zn_2SnO_4 : Co^{2+}(0,1\%)$  obtido à pressão atmosférica e à temperatura ambiente.

Fonte: O autor, 2019.



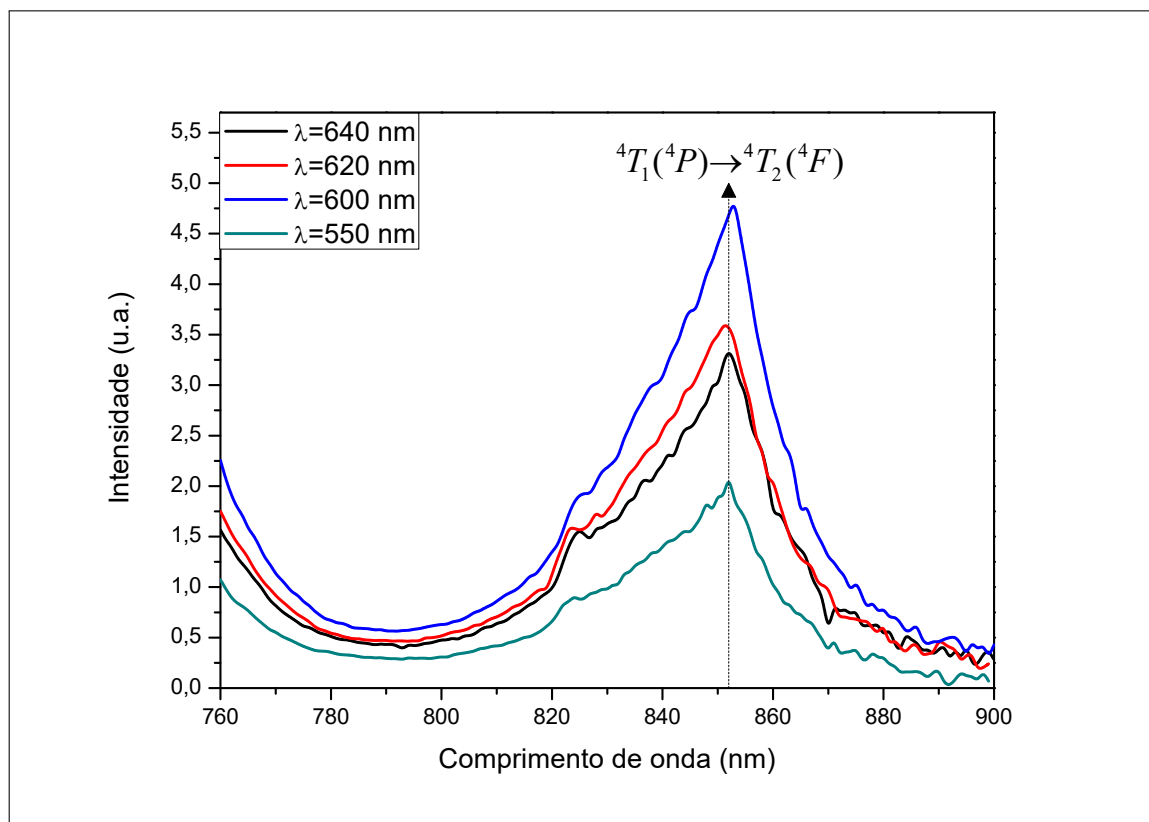
Figura 20 - Intensidade integrada da luminescência no visível



Legenda: Relação entre a intensidade integrada da luminescência no visível e o comprimento de onda de excitação.

Fonte: O autor, 2019.

Figura 21 - Espectro 2 de emissão do  $Zn_2SnO_4 : Co^{2+}(0,1\%)$



Legenda: Espectro 2 de emissão do  $Zn_2SnO_4 : Co^{2+}(0,1\%)$  obtido à pressão atmosférica e à temperatura ambiente.

Fonte: O autor, 2019.

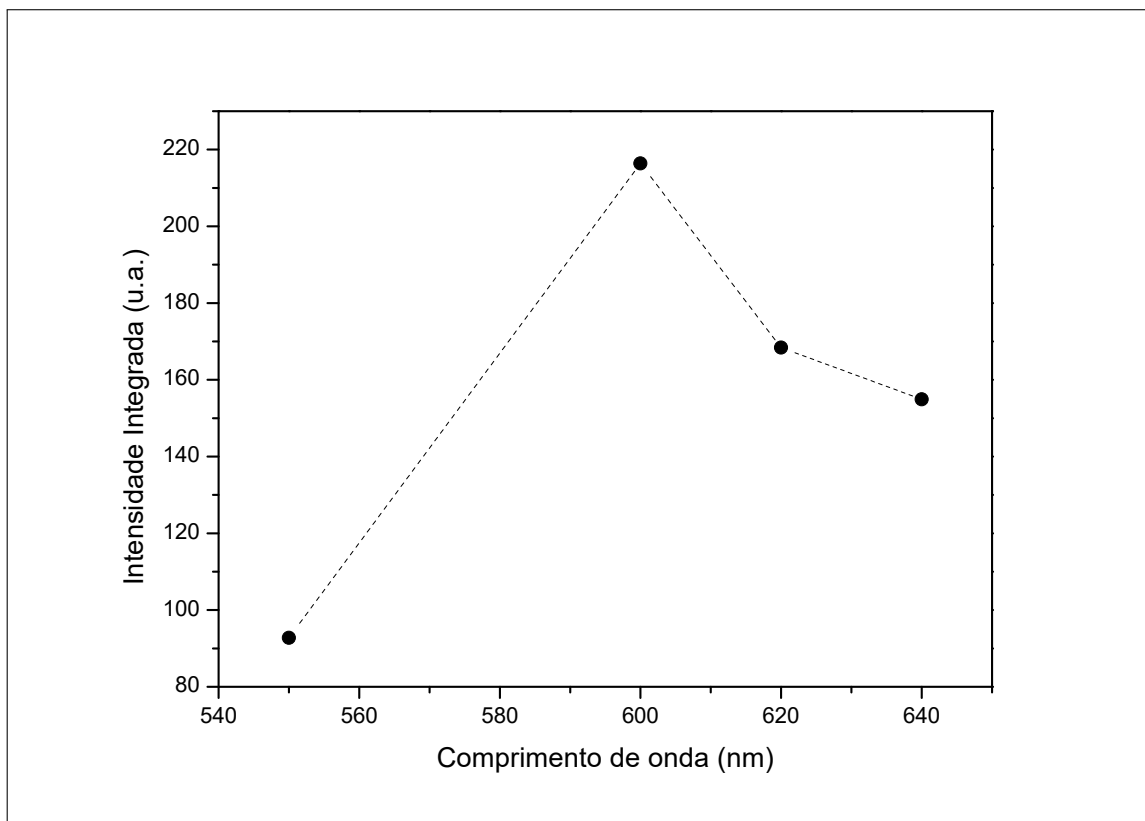
mostrado na figura 21, na figura 22 é exibido o gráfico da intensidade integrada em função do comprimento de onda de excitação para esta segunda região.

Foi encontrada uma banda neste espectro entre 810 nm e 885 nm, com baricentro em 851 nm. A banda foi atribuída à transição  ${}^4T_1({}^4P) \rightarrow {}^4T_2({}^4F)$ .

Para uma análise mais qualitativa, serão considerados os baricentros dos espectros excitados à 640 nm. Estes apresentaram máximos de intensidade em 694 nm no visível e 851 nm no infravermelho. Espectros semelhantes aos obtidos nesse trabalho foram vistos para  $Co^{2+}$  em sítios tetraédricos na literatura (CHEN et al., 2011) (SOSMAN et al., 2008) (SOSMAN; ABRITTA, 1992).

Com as posições dos baricentros definidas, é possível atribuir uma energia para cada transição e com isso, através da subtração das matrizes de Tanabe-Sugano (ver capítulo 2) determinar os parâmetros  $\mathbf{B}$ ,  $\mathbf{C}$  e  $\mathbf{Dq}$ , explicitados na tabela 5.

Figura 22 - Intensidade integrada da luminescência no infravermelho



Legenda: Relação entre a intensidade integrada da luminescência no infravermelho e o comprimento de onda de excitação.

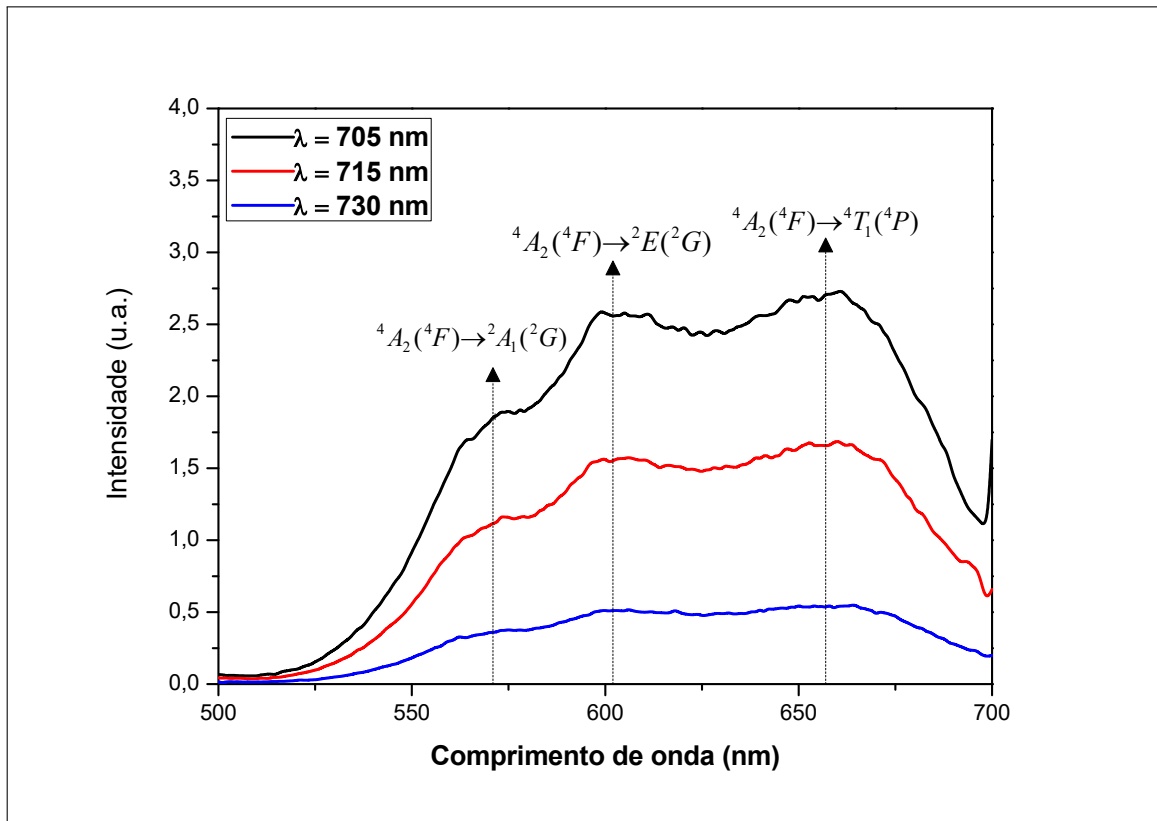
Fonte: O autor, 2019.

Tabela 5 - Relação entre os níveis de energia

Transição ${}^4T_1({}^4P) \rightarrow$	Comprimento de onda (nm)	Energia ( $cm^{-1}$ )
${}^4A_2({}^4F)$	694	14409
${}^4T_2({}^4F)$	851	11751
$B = 783 \text{ cm}^{-1}; Dq = 266 \text{ cm}^{-1}; C = 3524 \text{ cm}^{-1}; Dq/B = 0,34$		

Fonte: O autor, 2019.

Figura 23 - Espectro de excitação do  $Zn_2SnO_4 : Co^{2+}(0,1\%)$



Legenda: Espectro de excitação do  $Zn_2SnO_4 : Co^{2+}(0,1\%)$  obtido à pressão atmosférica e à temperatura ambiente.

Fonte: O autor, 2019.

### 3.2.2 Excitação

Após algumas medidas preliminares, foram obtidos espectros de excitação para valores de emissão de 705 nm, 715 nm e 730 nm. Foi utilizado um Filtro 10LWF-700-B (Newport), luz de excitação modulada a 200 Hz em um intervalo de 500-690 nm. Na figura 23 a seguir os espectros obtidos são apresentados.

As bandas observadas nos espectros da figura 23 apresentam formas e intensidades características de bandas geradas pelo íon  $Co^{2+}$  em sítios tetraédricos. Também apresentam similaridade com bandas geradas por este íon em outras amostras (ESPINOZA et al., 2017) (CHEN et al., 2011) (SOSMAN et al., 2008) (SOSMAN; ABRITTA, 1992). O espectro da amostra apresenta máximos em 574 nm, 602 nm e 657 nm. Analisando do diagrama de Tanabe-Sugano (Figura 8) para a configuração  $d^3$  em simetria octaédrica, equivalente ao diagrama  $d^7$  para simetria tetraédrica, foram atribuídos à esses máximos as transições de energia  ${}^4A_2({}^4F) \rightarrow {}^2A_1({}^2G)$ ;  ${}^4A_2({}^4F) \rightarrow {}^2E({}^2G)$  (transições proibida por spin) e  ${}^4A_2({}^4F) \rightarrow {}^4T_1({}^4P)$  (transição permitida por spin) respectivamente de acordo

com (SOSMAN et al., 2008). São denominadas transições proibidas por spin aquelas que apresentam multiplicidade de spin diferentes, como por exemplo,  ${}^4A_2 \rightarrow {}^2A_2$  (De  $s = 4$  para  $s = 2$ ). Em contrapartida, transições que apresentam mesmo valor de multiplicidade de spin, como  ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1$ , são chamadas de permitida por spin (De  $s = 4$  para  $s = 4$ ).

Explorando o diagrama de Tanabe-Sugano é possível determinar os valores de  $\mathbf{B}$  e  $\mathbf{Dq}$  através da comparação entre os níveis de energia encontrados nos espectros de excitação com a razão correspondente às transições de energia do diagrama, encontrando assim, os valores de  $\mathbf{Dq}/\mathbf{B}$  e  $\mathbf{E}/\mathbf{B}$ . Este método está descrito em (SOSMAN et al., 2008). Um valor de  $\mathbf{B}$  é obtido para cada valor de  $\mathbf{E}$  correspondente à transição de energia no espectro de excitação. Após isso um  $\mathbf{B}$  médio é estimado, e a partir desse valor é possível também estimar um valor de  $\mathbf{Dq}$  através da razão  $\mathbf{Dq}/\mathbf{B}$ . Nos espectros da figura 23 foram observados os seguintes valores de energia: para  $574 \text{ nm}$  tem-se  $E_1 = 17422 \text{ cm}^{-1}$ , para  $602 \text{ nm}$  tem-se  $E_2 = 16611 \text{ cm}^{-1}$  e para  $657 \text{ nm}$  tem-se  $E_3 = 15221 \text{ cm}^{-1}$ . As razões de energia ficaram :  $\frac{E_1}{E_2} = 1,048$  e  $\frac{E_2}{E_3} = 1,091$ . No diagrama as razões são:  $\frac{{}^2A_1({}^2G)}{{}^2E({}^2G)} = 1,064$  e  $\frac{{}^2E({}^2G)}{{}^4T_1({}^4P)} = 1,079$ , para o nível  $\frac{Dq}{B} = 0,20$ . Os valores de  $\mathbf{E}/\mathbf{B}$  extraídos diretamente do diagrama são:

$$\frac{E_1}{B_1} = \frac{{}^2A_1({}^2G)}{B_1} = 20,17 \quad (21)$$

$$\frac{E_2}{B_2} = \frac{{}^2E({}^2G)}{B_2} = 18,96 \quad (22)$$

$$\frac{E_3}{B_3} = \frac{{}^4T_1({}^4P)}{B_3} = 17,36 \quad (23)$$

Os parâmetros encontrados estão de acordo com a teoria de Tanabe-Sugano, visto que os valores previstos no diagrama  $d^7$  tetraédrico apresentam pequenas diferenças percentuais como pode ser visualizado na tabela 6.

A partir das equações 21, 22 e 23, foi possível determinar que  $B_{\text{médio}} = 872 \text{ cm}^{-1}$  e conhecendo a razão  $\mathbf{Dq}/\mathbf{B}$  é possível estimar o parâmetro  $\mathbf{Dq}$  em  $194 \text{ cm}^{-1}$ . A relação entre os parâmetros  $\mathbf{C}$  e  $\mathbf{B}$  também é conhecida das matrizes de Tanabe-Sugano citadas no primeiro capítulo deste trabalho, com isso, pode-se estimar  $\mathbf{C}$  em  $3924 \text{ cm}^{-1}$ . Estes parâmetros, assim como as bandas observadas nos espectros de excitação, estão em concordância com as referências (ESPINOZA et al., 2017) (CHEN et al., 2011) (SOSMAN et al., 2008) (SOSMAN; ABRITTA, 1992). A posição das bandas, em conjunto com o raio atômico e com a valência do íon, indicam que os íons de  $Co^{2+}$  possivelmente ocupam os sítios tetraédricos pertencentes aos íons de  $Zn^{2+}$  na rede de  $Zn_2SnO_4$ . De acordo com (TANABE; SUGANO, 1954)(HENDERSON; HENDERSON; IMBUSCH, 1989) o valor

Tabela 6 - Relação entre os níveis de energia

Níveis de energia	Valores esperados	Valores obtidos	Diferença (%)
$\frac{{}^2A_1({}^2G)}{{}^2E({}^2G)}$	1,048	1,064	1,5
$\frac{{}^2E({}^2G)}{{}^4T_1({}^4P)}$	1,091	1,079	1,2

Fonte: O autor, 2019.

do parâmetro  $\mathbf{B}$  para o íon livre do  $Co^{2+}$  é  $971 \text{ cm}^{-1}$ , sendo o valor encontrado menor, o que indica a covalência da ligação entre o íon dopante e os ligantes.

### 3.2.3 Tempo de vida

De acordo com (BALDASSARE; C, 2014) a função da intensidade da luminescência pelo tempo é descrita para decaimento radiativo por:

$$I = I_0 e^{-t/\tau} \quad (24)$$

Onde:

$I$  é a intensidade no instante  $t$ ;

$I_0$  é a intensidade no instante inicial;

$\tau$  é a constante de tempo de vida radiativo.

A equação 24, assume a seguinte forma, quando  $t = \tau$ :

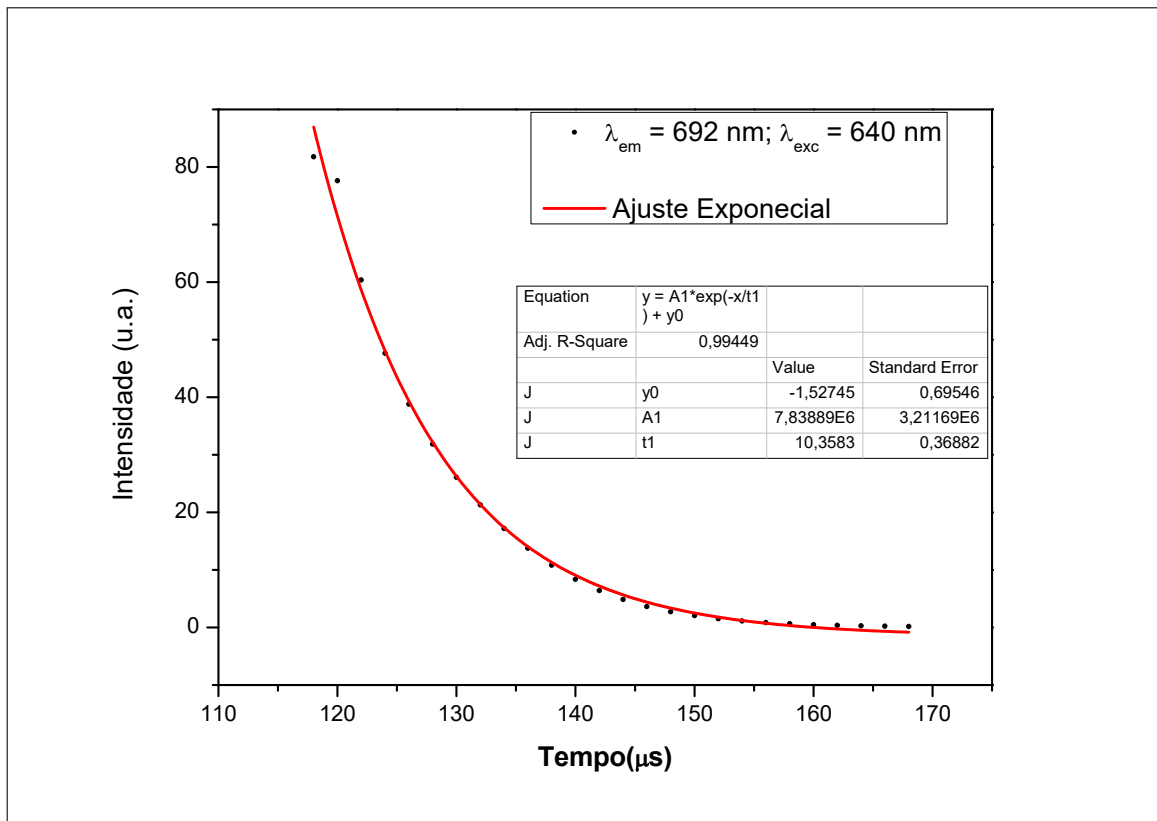
$$I = I_0 e^{-1} \quad (25)$$

Com isso, pode-se definir o tempo de vida radiativo como o intervalo de tempo para o qual a intensidade da luminescência decai à  $1/e$  da intensidade inicial  $I_0$ .

Foram realizadas duas medidas de tempo de vida radiativo, com comprimento de onda de excitação de 640 nm e uma frequência de modulação da lâmpada de 200 Hz, uma para cada banda encontrada no espectro de emissão. A primeira banda, com emissão em 692 nm atribuída a transição  ${}^4T_1(4P) \rightarrow {}^4A_2(4F)$  pode ser visualizada na figura 24, enquanto a segunda banda, referente a transição  ${}^4T_1(4P) \rightarrow {}^4T_2(4F)$  teve sua emissão em 850 nm esta exibida na figura 25.

Os dados mostram o decaimento exponencial, característicos de transições radiativas. Os ajustes feitos nas figuras 24 e 25, para extração dos tempos de vida apresentam o parâmetro  $R$  bem próximos de 1, o que indica a qualidade do ajuste. Na região do visível foi obtido um valor de  $\tau = 10 \mu s$  e para a região do infravermelho um valor de

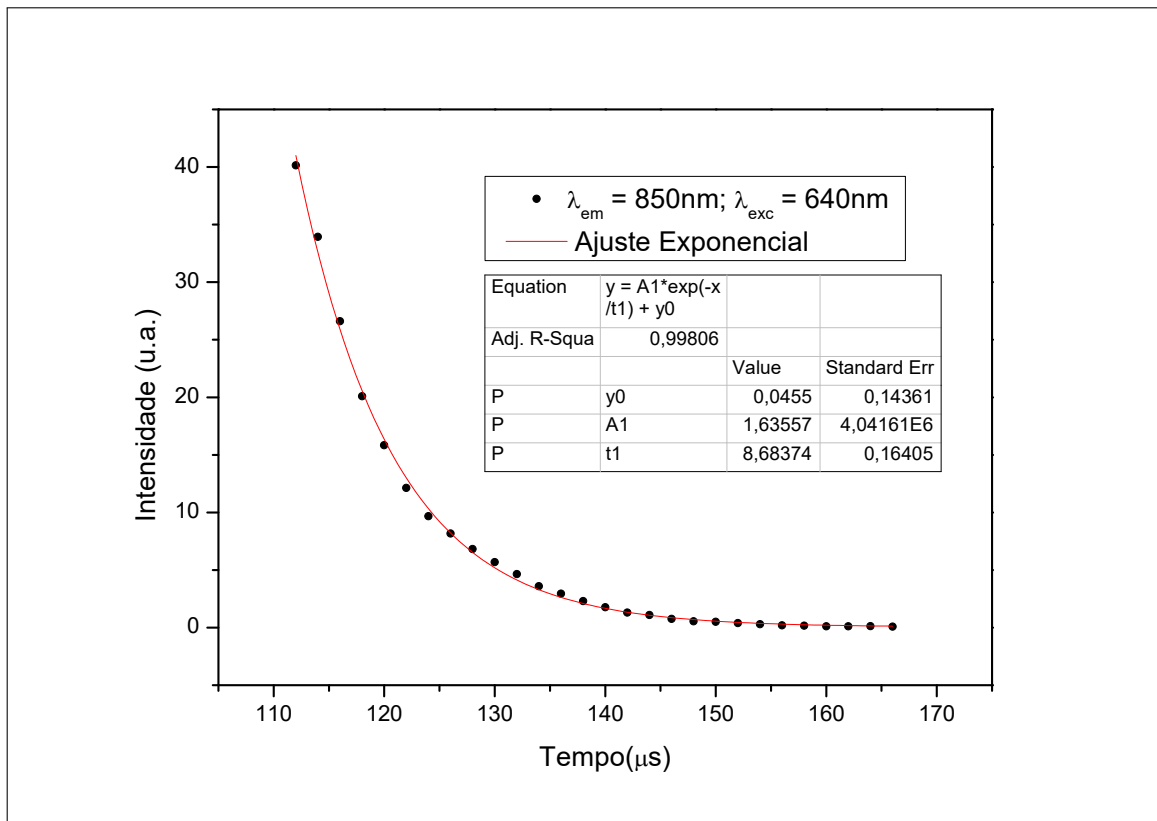
Figura 24 - Medida de tempo de vida radiativo do  $Zn_2SnO_4 : Co^{2+}(0,1\%)$  na região do visível



Legenda: Medida de tempo de vida radiativo do  $Zn_2SnO_4 : Co^{2+}(0,1\%)$  obtido à pressão atmosférica e à temperatura ambiente na região do visível.

Fonte: O autor, 2019.

Figura 25 - Medida de tempo de vida radiativo do  $Zn_2SnO_4 : Co^{2+}(0,1\%)$  na região do infravermelho



Legenda: Medida de tempo de vida radiativo do  $Zn_2SnO_4 : Co^{2+}(0,1\%)$  obtido à pressão atmosférica e à temperatura ambiente na região do infravermelho.

Fonte: O autor, 2019.



$\tau = 9 \mu s$ , ambos os valores estão em concordância para valores de transições permitidas por spin para o  $Co^{2+}$  em sítios tetraédricos com a literatura (SOSMAN; ABRITTA, 1992) (ORERA et al., 1993) (ESPINOZA et al., 2017) (SOSMAN; TAVARES; ABRITTA, 1999). As transições atribuídas apresentam tempo de vida curto, o que é característico de transições permitidas por spin (BALDASSARE; C, 2014) estando essas em concordância com os tempos de vida encontrados.

## CONCLUSÃO

O composto  $Zn_2SnO_4 : Co^{2+}(0,1\%)$  foi sintetizado pelo método do estado sólido e apresentou coloração verde.

Os dados da difração de raios X indicam que, primeiramente, a temperatura de  $900^\circ C$  utilizada no tratamento térmico não foi suficiente para concluir a reação esperada. Isto foi evidenciado pelos altos traços de reagentes no difratograma (Figura 15). Na sequência o tratamento térmico foi realizado mais duas vezes na mesma amostra com temperatura mais elevada e não foram encontrados traços de  $ZnO$  (Figuras 16 e 17), restando assim alguma quantidade de  $SnO_2$ , porém esta não comprometeu as medidas ópticas devido a valência do  $Sn^{4+}$  ser diferente da valência do  $Co^{2+}$ .

O espectro de emissão a temperatura ambiente apresentou duas bandas. A primeira na região do visível bastante larga e intensa atribuída à transição  ${}^4T_1({}^4P) \rightarrow {}^4A_2({}^4F)$ ,

com baricentro em  $694\text{ nm}$ , e uma segunda na região do infravermelho representando a transição  ${}^4T_1({}^4P) \rightarrow {}^4T_2({}^4F)$ , com baricentro em  $851\text{ nm}$ . A partir desses espectros

foram obtidos os parâmetros  $B = 783\text{ cm}^{-1}$ ;  $Dq = 266\text{ cm}^{-1}$ ;  $C = 3524\text{ cm}^{-1}$  e  $Dq/B = 0,34$ .

No espectro de excitação, foram encontradas três bandas. Duas atribuídas às transições proibidas por spin,  ${}^4A_2({}^4F) \rightarrow {}^2A_2({}^2G)$  e  ${}^4A_2({}^4F) \rightarrow {}^2E({}^2G)$ , com

baricentro em  $574\text{ nm}$  e  $602\text{ nm}$  respectivamente e uma banda referente à uma transição permitida por spin  ${}^4A_2({}^4F) \rightarrow {}^4T_1({}^4P)$ , com baricentro em  $657\text{ nm}$ . Com isso, foi possível

encontrar os parâmetros de energia:  $B = 872\text{ cm}^{-1}$ ;  $Dq = 194\text{ cm}^{-1}$ ;  $C = 39244\text{ cm}^{-1}$  e  $Dq/B = 0,20$ .

Os valores de tempo de vida radiativo encontrados para as duas bandas de emissão ( $10\ \mu s$  na região do visível e  $9\ \mu s$  na região do infravermelho) estão em concordância com a literatura para o  $Co^{2+}$  em sítios tetraédrico e indicam transições permitidas por multiplicidade de spin conforme as transições atribuídas ao longo do trabalho.

Para trabalhos futuros, tem-se como objetivos, ajustar a equação estequiométrica para obter uma única fase de  $Zn_2SnO_4$ , produzir outras amostras com diferentes concentrações do dopante e estudar a relação destas concentrações com a intensidade da luminescência. Estudar a luminescência à baixas temperaturas a fim de obter a eficiência quântica da amostra.

**REFERÊNCIAS**

BALDASSARE, D. B.; C. P. R. Crystal symmetry, Lattice vibrations, and optical spectroscopy of solids: a group theoretical approach. [S. l.]: World Scientific, 2014. (Peking University Series on Sociology and Anthropology). ISBN 9789814579230. Disponível em: <https://books.google.com.br/books?id=zv22CgAAQBAJ>. Acesso em: 01 jul. 2019.

CHEN, Li et al. Spectroscopic properties of  $\text{Co}^{2+}$  ions in  $\text{La}_2\text{O}_3\text{-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  glass-ceramics. *Journal of Non-Crystalline Solids*, [s. l.], v. 357, n. 19, p. 3486–3489, 2011. ISSN 0022-3093. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S002230931100425X>. Acesso em: 01 jul. 2019.

DIMITRIEVSKA, M. et al.  $\text{Eu}^{3+}$ -doped wide band gap  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$  semiconductor nanoparticles: structure and luminescence. *The Journal of Physical Chemistry C*, [s. l.], v. 120, n. 33, p. 18887–18894, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b05335>. Acesso em: 01 jul. 2019.

ESPINOZA, V. A. A. et al. Photoluminescence of divalent cobalt ions in tetrahedral sites of zinc orthotitanate. *Journal of Alloys and Compounds*, [s. l.], v. 720, p. 417–422, 2017. ISSN 0925-8388. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925838817318054>. Acesso em: 01 jul. 2019.

FOLETTTO, E. L.; JAHN, S. L.; MOREIRA, R. F. P. M. Hydrothermal preparation of  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$  nanocrystals and photocatalytic degradation of a leather dye. *Journal of Applied Electrochemistry*, [s. l.], v. 40, n. 1, p. 59, Jul. 2009. ISSN 1572-8838. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s10800-009-9967-2>. Acesso em: 01 jul. 2019.

FOLETTTO, E. L. et al. Application of  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$  photocatalyst prepared by microwave-assisted hydrothermal route in the degradation of organic pollutant under sunlight. *Ceramics International*, [s. l.], v. 39, p. 4569–4574, 05 2013.

FRIEDFELD, M. R. et al. Cobalt precursors for high-throughput discovery of base metal asymmetric alkene hydrogenation catalysts. *Science*, American Association for the Advancement of Science, [s. l.], v. 342, n. 6162, p. 1076–1080, 2013. ISSN 0036-8075.

Disponível em: <https://science.sciencemag.org/content/342/6162/1076>. Acesso em: 01 jul. 2019.

FU, Gang et al. Humidity sensitive characteristics of  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ - $\text{LiZnVO}_4$  thick films prepared by the sol-gel method. *Sensors and Actuators B: Chemical*, [s. l.], v. 81, n. 2, p. 308–312, 2002. ISSN 0925-4005. Disponível em:

<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925400501009716>. Acesso em: 01 jul. 2019.

HASHEMI, T. et al. Sintering behaviour of zinc stannate. *Journal of Materials Science Letters*, [s. l.], v. 9, n. 7, p. 776–778, Jul 1990. ISSN 1573-4811. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/BF00720155>. Acesso em: 01 jul. 2019.

HENDERSON, B.; BARTRAM, R. H. Preface. In: \_\_\_\_\_. *Crystal-field engineering of solid-state laser materials*. [Cambridge]: Cambridge University Press, 2000. xiii-xvi p. (Cambridge Studies in Modern Optics).

HENDERSON, B.; HENDERSON, P. D. P. B.; IMBUSCH, G. F. *Optical spectroscopy of inorganic solids*. [S. l.]: Clarendon Press, 1989. (Monographs on the physics and chemistry of materials). ISBN 9780198513728. Disponível em: <https://books.google.com.br/books?id=d0ZhQgAACAAJ>. Acesso em: 01 jul. 2019.

KEMEI, M. C. et al. Crystal structures of spin-jahn-teller-ordered  $\text{MgCr}_2\text{O}_4$  and  $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$ . *Journal of Physics. Condensed Matter*, [s. l.], v. 25, p. 326001, 07 2013.

KITTEL, C. *Introdução à física do estado sólido*. Rio de Janeiro: LTC, 2006. ISBN 9788521615057. Disponível em: <https://books.google.com.br/books?id=RaMqGwAACAAJ>. Acesso em: 01 jul. 2019.

KOSEOGLU, Y. et al. Low temperature hydrothermal synthesis and characterization of Mn doped cobalt ferrite nanoparticles. *Ceramics International*, [s. l.], v. 38, p. 3625–3634, 07 2012.

LOU, X. et al. Hydrothermal synthesis, characterization and photocatalytic properties of  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$  nanocrystal. *Materials Science and Engineering: A*, [s. l.], v. 432, n. 1, p. 221–225, 2006. ISSN 0921-5093. Disponível em:

<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0921509306010033>. Acesso em: 01 jul. 2019.

MARFUNIN, A. S. *Physics of minerals and inorganic materials: an introduction*. Berlin: Springer, 1979. 342 p.

ORERA, V M et al. Luminescence of tetrahedrally coordinated  $\text{Co}^{2+}$  in zirconia. *Journal of Physics: Condensed Matter*, IOP Publishing, [s. l.], v. 5, n. 22, p. 3717–3726, may 1993. Disponível em: <<https://doi.org/10.1088/0953-8984/5/22/023>>. Acesso em: 01 jul. 2019.

PEDRO, S. S. et al. Structural and photoluminescent properties of the  $\text{MgGa}_2\text{O}_4:\text{Co}^{2+}$  ceramic compound revisited after two decades. *Journal of Advanced Ceramics*, [s. l.], v. 4, n. 4, p. 267–271, Dec 2015. ISSN 2227-8508. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s40145-015-0160-2>. Acesso em: 01 jul. 2019.

SHANNON, R. D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallographica Section A*, [s. l.], v. 32, n. 5, p. 751–767, 1976. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1107/S0567739476001551>. Acesso em: 01 jul. 2019.

SHRIVER, D. F.; ATKINS, P. W. *Química inorgânica*. Porto Alegre: Bookman, 2003. ISBN 9788536302744. Disponível em: [https://books.google.com.br/books?id=hz\\\_ltwAACAAJ](https://books.google.com.br/books?id=hz\_ltwAACAAJ). Acesso em: 01 jul. 2019.

SICKAFUS, Kurt E.; WILLS, John M.; GRIMES, Norman W. Structure of spinel. *Journal of the American Ceramic Society*, [s. l.], v. 82, n. 12, p. 3279–3292. Disponível em: <https://ceramics.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1111/j.1151-2916.1999.tb02241.x>. Acesso em: 01 jul. 2019.

SOSMAN, L. P.; ABRITTA, T. Optical spectroscopy of  $\text{MgGa}_2\text{O}_4:\text{Co}^{2+}$ . *Solid State Communications*, [s. l.], v. 82, n. 10, p. 801 – 803, 1992. ISSN 0038-1098. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0038109892901689>. Acesso em: 01 jul. 2019.

SOSMAN, L. P. et al. Dependence of  $\text{MgGa}_2\text{O}_4:\text{Co}^{2+}$  photoluminescence on temperature and impurity concentration. *Journal of Optics A: Pure and Applied Optics*, IOP Publishing, [s. l.], v. 10, n. 10, p. 104025, sept. 2008. Disponível em: <https://doi.org/10.1088%2F1464-4258%2F10%2F10%2F104025>. Acesso em: 01 jul. 2019.

SOSMAN, L. P.; TAVARES, A. D.; ABRITTA, T. Near infrared spectroscopy of divalent cobalt in polycrystalline magnesium and zinc gallate. *Journal of Physics D: Applied Physics*, IOP Publishing, [s. l.], v. 33, n. 2, p. L19–L21, dec. 1999. Disponível em: <https://doi.org/10.1088%2F0022-3727%2F33%2F2%2F103>. Acesso em: 01 jul. 2019.

TANABE, Y.; SUGANO, S. On the absorption spectra of complex ions. i. *Journal of the Physical Society of Japan*, [s. l.], v. 9, n. 5, p. 753–766, 1954. Disponível em: <https://doi.org/10.1143/JPSJ.9.753>. Acesso em: 01 jul. 2019.

TILLEY, R. J. D. *Colour and the optical properties of materials: an exploration of the relationship between light, the optical properties of materials and colour*. [S. l.]: Wiley, 2010. ISBN 9780470974766. Disponível em: <https://books.google.com.br/books?id=QPF4YYSVX0cC>. Acesso em: 01 jul. 2019.

ZHANG, Y. et al. Co-dopant influence on near-infrared luminescence properties of  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4:\text{Cr}^{3+}, \text{Eu}^{3+}$  ceramic discs. *Journal of Alloys and Compounds*, [s. l.], v. 686, p. 407–412, 2016. ISSN 0925-8388. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925838816317649>. Acesso em: 01 jul. 2019.