



**Universidade do Estado do Rio de Janeiro**

Centro de Tecnologia e Ciências

Instituto de Física Armando Dias Tavares

Rodrigo Dias dos Santos

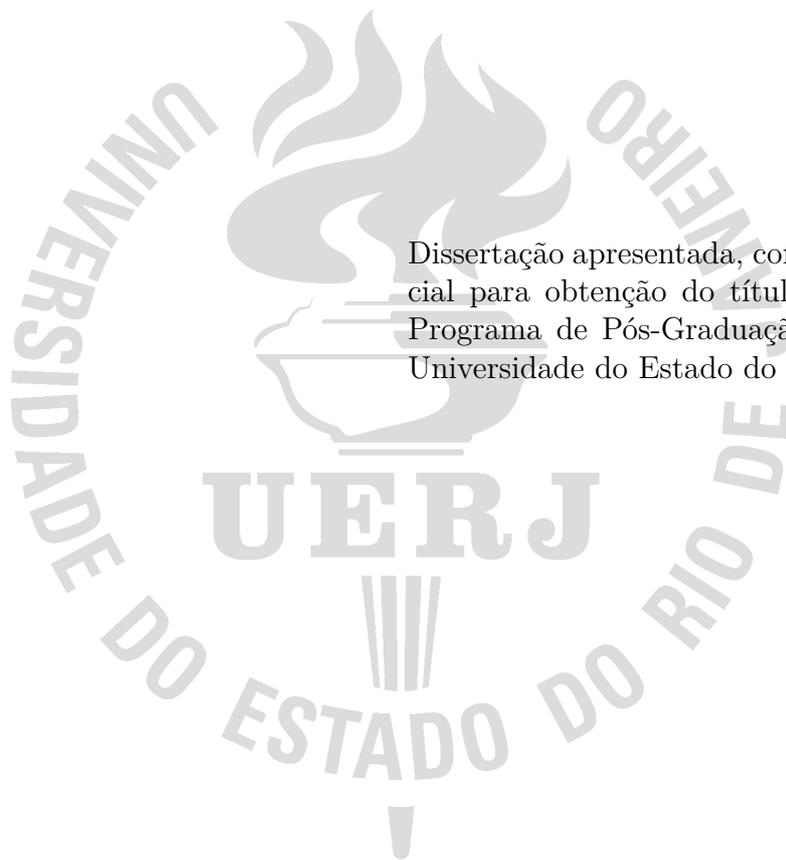
**Preparação, propriedades estruturais e fotoluminescência  
sintonizável do  $\text{LiZnNbO}_4:\text{Co}^{2+}$**

Rio de Janeiro

2017

Rodrigo Dias dos Santos

Preparação, propriedades estruturais e fotoluminescência sintonizável do  
 $\text{LiZnNbO}_4:\text{Co}^{2+}$



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.

Orientador: Prof<sup>ª</sup>. Dra. Lilian Pantoja Sosman  
Coorientador: Prof<sup>ª</sup>. Dra. Sandra da Silva Pedro

Rio de Janeiro  
2017

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

S237

Santos, Rodrigo Dias dos.

Preparação, propriedades estruturais e fotoluminescência  
sintonizável do  $\text{LiZnNbO}_4:\text{CO}_2^+$  / Rodrigo Dias dos Santos.  
61 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. Espectroscopia de raio X - Teses. 2. Fotoluminescência -  
Teses. 3. Teoria de campos (Física) - Teses. 4. Raios X -  
Difração - Teses. 5. Cobalto- Teses. I. Sosman, Lilian 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: Denise da Silva Gayer CRB7/5069

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

\_\_\_\_\_  
Assinatura

\_\_\_\_\_  
Data

Rodrigo Dias dos Santos

**Preparação, propriedades estruturais e fotoluminescência sintonizável do**  
**LiZnNbO<sub>4</sub>:Co<sup>2+</sup>**

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 agosto de 2017.

Banca Examinadora:

---

Prof<sup>a</sup>. Dra. Lilian Pantoja Sosman (Orientador)  
Instituto de Física Armando Dias Tavares – UERJ

---

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

---

Prof. Dr. Lippy Faria Marques  
Instituto de Química – UERJ

---

Prof. Dr. Marcelino José dos Anjos  
Instituto de Física Armando Dias Tavares – UERJ

---

Prof. Dr. Fernando Loureiro Stavale Junior  
Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas

---

Prof<sup>a</sup>. Dra. Isabel Cristina dos Santos Carvalho  
Pontifícia Universidade Católica

---

Prof<sup>a</sup>. Dra. Greice Kelly Bezerra da Costa  
Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro

Rio de Janeiro

2017

## DEDICATÓRIA

A Heron, Gael e Eloah.

## AGRADECIMENTOS

Aos meus amigos e colegas que estiveram comigo nessa caminhada: Matheus Cerqueira, Rodrigo Patrício, Juan Pretel, Ivet Cuba, Kenion Assunção, André Barbosa, Edson Souza, Apóllo Silva, Michael Aleixo, Breno Chrispim, Sílvia Nunes, Rodrigo Terin e Ana Souza.

Aos professores do IFADT-UERJ pelo conhecimento adquirido, em especial à minha orientadora, professora Dr<sup>a</sup> Lilian Pantoja Sosman, pelos anos de trabalho com muita dedicação.

À professora Dr<sup>a</sup> Isabel Cristina dos Santos (PUC-Rio) pelas medidas de refletância.

À professora Dr<sup>a</sup> Ada Petronila López Giménez pelo refino de Rietveld.

Ao CBPF pelas 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.

Não se compare aos outros, compare-se a si mesmo. Estou crescendo, estou melhor?

*Flávio Gikovate*

## RESUMO

SANTOS, R.D. *Preparação, propriedades estruturais e fotoluminescência sintonizável do LiZnNbO<sub>4</sub>:Co<sup>2+</sup>*. 2017. 61 f. Dissertação (Mestrado em Física) – Instituto de Física Armando Dias Tavares, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2017.

Nesta dissertação apresentamos o estudo de propriedades ópticas e cristalográficas do composto LiZnNbO<sub>4</sub>:Co<sup>2+</sup> (0,1%). A amostra foi preparada através do método de acetato. Os dados cristalográficos e a composição da amostra foram obtidos através da difração de raios X. As medidas de fotoluminescência resolvida no tempo, fotoluminescência resolvida na fase, excitação e tempo de decaimento foram realizadas à temperatura ambiente e pressão atmosférica. O espectro de emissão mostra uma banda larga e contínua de 650 nm até 875 nm, atribuída as transições do íon Co<sup>2+</sup> em sítios tetraédricos do LiZnNbO<sub>4</sub>. A banda larga observada indica que o material estudado é promissor para utilização como fonte de radiação sintonizável à temperatura ambiente.

Palavras-chave: Fotoluminescência. Excitação. Co<sup>2+</sup>. Cerâmicas.

## ABSTRACT

SANTOS, R.D. *Preparation, structural properties and tunable photoluminescence of LiZnNbO<sub>4</sub>:Co<sup>2+</sup>*. 2017. 61 f. Dissertação (Mestrado em Física) – Instituto de Física Armando Dias Tavares, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2017.

In this work we present the study of optical and crystallographic properties of the compound LiZnNbO<sub>4</sub>:Co<sup>2+</sup>(0,1%). The sample was produced by the acetate method. The crystallographic data and the composition of the samples were obtained by X ray powder diffraction. The measurements of photoluminescence resolved in time, photoluminescence resolved in the phase, excitation and time of decay were performed at room temperature and atmospheric pressure. The emission spectrum shows a strong and continuous band from 650 nm to 875 nm, attributed to the transitions of Co<sup>2+</sup> ion in tetrahedral sites of LiZnNbO<sub>4</sub>. The wide band observed indicates that the studied material is promising for use as source of tunable radiation at room temperature.

Keywords: Photoluminescence. Excitation. Co<sup>2+</sup>. Ceramics.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1	- Transições de energia. . . . .	12
Figura 2	- Orbitais eletrônicos. . . . .	18
Figura 3	- Octaedro. . . . .	19
Figura 4	- Desdobramento dos níveis de energia dos orbitais <i>d</i> . . . . .	20
Figura 5	- Tetraedro. . . . .	20
Figura 6	- Diagrama de Tanabe-Sugano (TS). . . . .	22
Figura 7	- Pó e pastilhas de $\text{LiZnNbO}_4:\text{Co}^{2+}(0,1\%)$ . . . . .	26
Figura 8	- Pastilhas de $\text{LiZnNbO}_4:\text{Co}^{2+}(0,1\%)$ com coloração azul. . . . .	27
Figura 9	- Gráfico do tratamento térmico do $\text{LiZnNbO}_4:\text{Co}^{2+}(0,1\%)$ . . . . .	27
Figura 10	- Pastilha de $\text{LiZnNbO}_4:\text{Co}^{2+}(0,1\%)$ ampliada em 125 vezes. . . . .	28
Figura 11	- Lei de Bragg. . . . .	29
Figura 12	- Esquema experimental do Espectrofluorímetro. . . . .	30
Figura 13	- Esquema experimental para utilizando o espectrômetro ACTON AM510. . . . .	33
Figura 14	- Espectrômetro <i>ACTON AM510</i> aberto. . . . .	33
Figura 15	- Diagrama de montagem para as medidas de refletância. . . . .	35
Figura 16	- Diagrama do espectrômetro <i>USB 4000</i> . . . . .	35
Figura 17	- Difratoograma da amostra $\text{LiZnNbO}_4:\text{Co}^{2+}(0,1\%)$ . . . . .	38
Figura 18	- Espectro de refletância da amostra $\text{LiZnNbO}_4:\text{Co}^{2+}(0,1\%)$ . . . . .	41
Figura 19	- Espectro de emissão, excitado com 532 nm (linha sólida) e 600 nm (círculos abertos). . . . .	43
Figura 20	- Espectro de emissão excitado com <i>laser</i> 532 nm e com o sinal maximizado em 700 nm. . . . .	45
Figura 21	- Espectro de excitação do $\text{LiZnNbO}_4:\text{Co}^{2+}(0,1\%)$ com emissão em 710 nm. . . . .	46
Figura 22	- Diagrama dos níveis de energia do $\text{Co}^{2+}$ . . . . .	47
Figura 23	- Curva de decaimento da luminescência do $\text{LiZnNbO}_4:\text{Co}^{2+}(0,1\%)$ . . . . .	49
Figura 24	- Difratoograma e refinamento de Rietveld. . . . .	60
Figura 25	- Artigo publicado. . . . .	61

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1	- Reagentes utilizados. . . . .	25
Tabela 2	- Resultados experimentais. . . . .	39
Tabela 3	- Parâmetros cristalográficos. . . . .	40
Tabela 4	- Relação entre os níveis de energia adjacentes. . . . .	42

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ATP	Adenosina trifosfato
BL	Bioluminescência
CBPF	Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas
CCD	<i>Charge Coupled Device</i>
CL	Catodoluminescência
Co <sup>2+</sup>	Cobalto divalente
EL	Eletroluminescência
FL	Fotoluminescência
IFADT	Instituto de Física Armando Dias Tavares
IR	Infravermelho
JCPDS-ICDD	<i>Joint Committee on Powder Diffraction Standards – International Centre for Diffraction Data</i>
LASER	<i>Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation</i>
LiNbO <sub>3</sub>	Niobato de Lítio
LiZnNbO <sub>4</sub>	Niobato de Lítio Zinco
OLED	<i>Organic Light-Emitting Diode</i>
PUC-Rio	Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro
QL	Quimioluminescência
SL	Sonoluminescência
TBL	Triboluminescência
TL	Termoluminescência
TS	Tanabe-Sugano
UERJ	Universidade do Estado do Rio de Janeiro
UFRJ	Universidade Federal do Rio de Janeiro
UV	Ultravioleta

## SUMÁRIO

	<b>INTRODUÇÃO</b> . . . . .	12
1	<b>INTRODUÇÃO À TEORIA DO CAMPO CRISTALINO</b> . . . . .	15
1.1	<b>Campo Cristalino</b> . . . . .	15
1.2	<b>Desdobramento dos estados de energia do íon sob o campo cristalino</b> . . . . .	18
1.2.1	<u>Campo cristalino octaédrico</u> . . . . .	19
1.2.2	<u>Campo cristalino tetraédrico</u> . . . . .	20
1.3	<b>Diagramas de Tanabe-Sugano</b> . . . . .	21
2	<b>MATERIAL E MÉTODOS</b> . . . . .	25
2.1	<b>Preparação da amostra <math>\text{LiZnNbO}_4:\text{Co}^{2+}</math> (0,1%)</b> . . . . .	25
2.2	<b>Difração de raios X</b> . . . . .	28
2.2.1	<u>Instrumentação utilizada para difração de raios X</u> . . . . .	29
2.3	<b>Espectroscopia de fotoluminescência em sólidos</b> . . . . .	30
2.3.1	<u>Instrumentação utilizada para espectroscopia de fotoluminescência em sólidos</u> . . . . .	30
2.3.1.1	Medidas de emissão . . . . .	31
2.3.1.2	Medidas de excitação . . . . .	32
2.3.1.3	Medidas de emissão resolvida na fase . . . . .	32
2.4	<b>Refletância</b> . . . . .	34
3	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> . . . . .	37
3.1	<b>Análise de difração de raios X</b> . . . . .	37
3.2	<b>Análise de espectro de refletância</b> . . . . .	40
3.3	<b>Análise dos espectros de fotoluminescência</b> . . . . .	42
3.3.1	<u>Emissão</u> . . . . .	42
3.3.2	<u>Excitação</u> . . . . .	44
3.3.3	<u>Tempo de decaimento</u> . . . . .	47
	<b>CONCLUSÃO</b> . . . . .	50
	<b>REFERÊNCIAS</b> . . . . .	52
	<b>APÊNDICE A</b> – Tipos de luminescência . . . . .	56
	<b>APÊNDICE B</b> – Método de refinamento de Rietveld . . . . .	60
	<b>ANEXO A</b> – Artigo publicado . . . . .	61

## INTRODUÇÃO

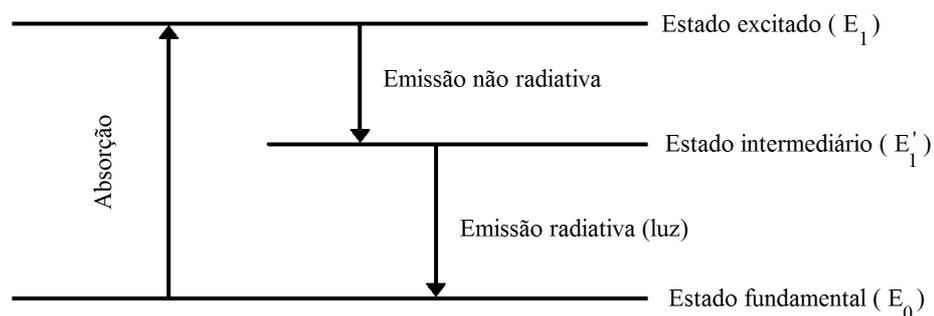
A luminescência é basicamente a emissão de luz por um sistema ou material, através de processos físicos, químicos ou biológicos. Essa dissertação é dedicada ao estudo de um sistema físico isolante, constituído da rede hospedeira  $\text{LiZnNbO}_4$  contendo  $\text{Co}^{2+}$  como impureza substitucional. Investigaremos como os níveis de energia do  $\text{Co}^{2+}$  se desdobram na rede hospedeira e se há luminescência.

Consideremos um átomo que se encontra inicialmente em um estado de menor energia, chamado de estado fundamental de energia, definido por  $E_0$  (Figura 1). Uma forma de energia externa incide sobre o átomo. Ao absorver a energia externa (incidente), o átomo é excitado e “salta” para um estado de maior energia,  $E_1$  (chamado de estado excitado). Alguns exemplos de energias incidentes que podem excitar o átomo são: energia armazenada em um campo elétrico, radiação eletromagnética, energia química, etc.

Porém, o átomo não permanecerá indefinidamente no estado excitado  $E_1$ , pois esse é um estado instável. Após um determinado intervalo de tempo, o átomo decairá para um estado intermediário  $E'_1$  de menor energia, tal que  $E_0 < E'_1 < E_1$ , antes de decair para o estado fundamental  $E_0$ .

Quando o átomo passa do estado excitado de maior energia  $E_1$  para o estado intermediário  $E'_1$ , há liberação de energia, podendo ser na forma de vibrações dos átomos nas suas moléculas, emissão de radiação, emissão de calor, por exemplo. Na luminescência, ao decair de  $E'_1$  para  $E_0$ , o átomo liberará energia na forma de luz (fótons).

Figura 1 - Transições de energia.



Legenda: Transições de energia envolvendo processos radiativos e não-radiativos.

Fonte: O autor, 2017.

A distância do elétron ao núcleo é proporcional à energia. Quanto menor a energia, mais próximo do núcleo o elétron estará e quanto maior a energia, mais distante. Também vale ressaltar que o átomo “busca” uma configuração mais estável, ou seja, com menor energia. Portanto, a tendência natural é, sempre que excitado, o átomo retorne ao seu

estado anterior menos energético (TILLEY, 2011).

A fotoluminescência (FL) é a emissão de luz por uma amostra (ou sistema) após ser excitada por uma fonte luminosa, podendo esta ser nas regiões do visível, UV e infravermelho (IR) do espectro eletromagnético (MARFUNIN, 1979b). Usualmente, utilizam-se fontes de luz monocromáticas, tais como *lasers* e lâmpadas seguidas por monocromadores, que tem a função de separar os comprimentos de onda, para que a amostra seja excitada com uma energia conhecida. A fotoluminescência pode ocorrer no visível (região espectral entre  $0,4 \mu\text{m}$  e  $0,7 \mu\text{m}$ ) e no infravermelho próximo (região espectral entre  $0,7 \mu\text{m}$  e  $2,5 \mu\text{m}$ ), dependendo do sistema emissor. A técnica de fotoluminescência de sólidos cristalinos é o assunto dessa dissertação, portanto será mais detalhadamente apresentada nos capítulos a seguir.

Nos últimos anos, a amostra  $\text{LiZnNbO}_4$  tem sido estudada para aplicações em tecnologia de comunicação (HUANFU et al., 2016) e como um material para obter geração de segundo harmônico (FERRIOL et al., 1999). Na literatura, podem ser encontrados alguns materiais que apresentam duas propriedades simultâneas: a geração de segundo harmônico e a luminescência. Por exemplo, o cristal ferroelétrico  $0,94[\text{Na}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{NbO}_3] - 0,06\text{LiNbO}_3$  (NKLN), com emissões em 360, 425, 460, 500, e 530 nm (GEETA; BINAY, 2015), ou o material vitreo-cerâmico  $\text{B}_2\text{O}_3:\text{LiNbO}_3$  dopado com os íons  $\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$  (Európio bivalente/Európio trivalente) com emissão em 613 nm (LUMINESCENCE... , 2011).

Materiais dopados com cobalto são investigados por propriedades, tais como as magnéticas e dielétricas em cerâmicas como o  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_{4-x}\text{Co}_x\text{O}_{12}$ . A dopagem produz um material com alta constante dielétrica e com baixa perda magnética (MU et al., 2015). São vários os usos interessantes do cobalto, sendo este, um elemento em abundância na natureza e com baixo custo (FRIEDFELD et al., 2013); como dopante em cerâmicas para a indústria de pigmentos (CHADORBAFZADEH; BAGHSHAHI; MOHEBI, 2012; YE et al., 2012; FERNÁNDEZ-OSORIO; PINEDA-VILLANUEVA; CHÁVEZ-FERNÁNDEZ, 2012); no material anticorrosivo  $\text{Zn}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{O}$  (RASOULI; DANAEI; PANAH, 2011); ligas de cobalto para aplicações dentárias (GHIBAN et al., 2013); em cerâmicas magnéticas, tais como o espinel  $\text{Co}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  (FARAZ; MAQSOOD; AHMAD, 2012); como material para termistores  $\text{Mn}_{3-x}\text{Co}_x\text{O}_4$  ( $0 \leq x \leq 3$ ) de coeficiente de temperatura negativo (ROUSSET et al., 2013); em cerâmicas como  $(\text{Mg}_{(1-x)}\text{Co}_x)_2\text{SnO}_4$  para aplicações tecnológicas em antena (CHEN, 2011);  $\text{Co} : \text{AgCl}_{0,2}\text{Br}_{0,8}$  com potencial para aplicações em *lasers* de infravermelho médio (ZAKOSKY-NEUBERGER et al., 2011);  $\text{MgGa}_2\text{O}_4 : \text{Co}^{2+}$ , um composto cerâmico luminescente que apresenta uma longa vida útil, permanecendo com alta qualidade, eficiência radiativa, e estabilidade química depois de mais de vinte anos (PEDRO et al., 2015); como *lasers* de Er (Érbio), emitindo no comprimento de onda  $1,54\mu\text{m}$  (STULTZ et al., 1995; KARLSSON et al., 2000; YUMASHEV et al., 1999; PODLIPENSKY et al., 1999; DENISOV et al., 2000; MALYAREVICH; YUMASHEV, 2009), entre muitos outros exemplos.

As pesquisas sobre a amostra  $\text{LiZnNbO}_4$ , também são direcionadas para as suas propriedades cristalográficas (FERRIOL; LECOCQ, 1998; MARIN S.J.AND O'KEEFFE; PARTIN, 1994) . O objetivo dessa dissertação foi produzir um sistema formado pela rede hospedeira  $\text{LiZnNbO}_4$  contendo uma impureza de metal de transição, verificar a possibilidade de ocorrência de luminescência nessa rede e estudar as propriedades associadas.

No capítulo 2, abordamos a teoria do campo cristalino, sistemas que possuem simetria tetraédrica e octaédrica, e as matrizes de Tanabe-Sugano correspondentes.

No capítulo 3, discutiremos o processo de preparação da amostra  $\text{LiZnNbO}_4:\text{Co}^{2+}$  e as técnicas experimentais utilizadas no estudo. Estas foram: difração de raios-X e espectroscopia de fotoluminescência (emissão e excitação) e reflectância óptica.

No capítulo 4, apresentamos os resultados e as discussões.

No capítulo 5 e último, foram feitas as considerações finais e a conclusão.

No Apêndice A, descrevemos brevemente alguns fenômenos associados à luminescência, que são classificados de acordo com a energia de excitação e o meio no qual ocorrem.

# 1 INTRODUÇÃO À TEORIA DO CAMPO CRISTALINO

## 1.1 Campo Cristalino

Quando um cátion de camada incompleta é inserido em uma determinada posição (sítio) de uma rede cristalina<sup>1</sup>, este sofrerá a influência de um campo cristalino, que é o potencial elétrico gerado pelos ânions vizinhos na posição ocupada pelo cátion. O campo cristalino é uma interação puramente eletrostática, entre o íon central (cátion) e os ligantes (ânions) de um composto, todos considerados cargas pontuais.

A seguir, apresentaremos a hamiltoniana do íon dopante (cátion) na presença do campo cristalino (BARTOLO, 2010).

$$H = H_0 + H_{ee} + H_{ls} + H_{cf} \quad (1)$$

Os termos da hamiltoniana (1) são descritos brevemente a seguir:

### Hamiltoniana, $H_0$

A hamiltoniana  $H_0$  é proveniente da energia cinética do  $i$ -ésimo elétron da camada incompleta  $d$  do cátion em torno do núcleo, e pela energia potencial deste  $i$ -ésimo elétron em relação ao núcleo.

$$H_0 = \sum_{i=1}^n \frac{p_i^2}{2m} - \frac{e^2 Z}{r_i} \quad (2)$$

Tal que:

$p_i$ : momento linear do  $i$ -ésimo elétron

$m$ : massa do elétron de carga  $e$

$Z$ : número atômico do íon

$r_i$ : distância entre o  $i$ -ésimo elétron e o núcleo

$n$ : número de elétrons de valência do íon impureza

### Hamiltoniana de interação elétron-elétron, $H_{ee}$

A hamiltoniana  $H_{ee}$  é devida à interação entre o  $i$ -ésimo e o  $j$ -ésimo elétron do

---

<sup>1</sup> um sólido ordenado com uma geometria de arranjo atômico específico

dopante, ou seja, a repulsão intereletrônica. Dessa hamiltoniana, obtemos os parâmetros de Racah, B e C, que são os autovalores de energia correspondentes a  $H_{ee}$ , que definem o grau de covalência da ligação. Ou seja, quanto menor é o valor de B do íon dopante na rede cristalina, comparado com o valor de B do mesmo íon livre, mais covalente é a ligação.

$$H_{ee} = \frac{e^2}{2} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (3)$$

Tal que:

$|\vec{r}_i - \vec{r}_j|$ : distância média entre os elétrons i e j

### **Hamiltoniana de interação spin-órbita, $H_{ls}$**

A hamiltoniana  $H_{ls}$  é devida à interação spin-órbita. Dessa, obtemos o parâmetro de acoplamento spin-órbita,  $\xi$ , que é o autovalor correspondente a  $H_{ls}$ . No caso dos metais de transição, a energia de interação spin-órbita é menor do que a energia da interação do campo cristalino.

$$H_{ls} = \sum_{i=1}^n \xi(\vec{r}_i) \vec{l}_i \cdot \vec{s}_i \quad (4)$$

Tal que:

$\vec{l}_i$ : momento angular orbital do i-ésimo elétron

$\vec{s}_i$ : momento angular de spin do i-ésimo elétron

$\xi(\vec{r}_i)$ : parâmetro de acoplamento spin-órbita do i-ésimo elétron

### **Hamiltoniana do campo cristalino, $H_{cf}$**

A hamiltoniana  $H_{cf}$  é responsável pela interação entre o i-ésimo elétron do dopante, localizado no sítio, e os ligantes, que geram um potencial eletrostático,  $V(r_i, \theta_i, \phi_i)$ , no ponto em que está o dopante, ou seja, é a interação do íon com o campo cristalino. Dessa hamiltoniana, obtemos o parâmetro de campo cristalino  $Dq$ , que é o autovalor de energia correspondente a  $H_{cf}$  e a energia dessa interação.  $Dq$ , que depende da carga efetiva dos ligantes (carga sentida pelos elétrons do íon impureza, como se todas as cargas dos ligantes estivessem localizadas em um único ponto do espaço), é responsável pelo desdobramento

dos níveis de energia do íon livre na presença do campo cristalino.

$$H_{cf} = \sum_{i=1}^n eV(r_i, \theta_i, \phi_i) \quad (5)$$

$$Dq \propto Q \frac{\langle r \rangle^4}{R^5} \quad (6)$$

Tal que:

Q: carga efetiva dos ligantes (representa todas as cargas dos ligantes em um único ponto do espaço, mas não é a soma delas)

$\langle r \rangle$ : valor médio do raio orbital

R: distância íon-ligante

O campo cristalino pode ser classificado como fraco, médio ou forte. Essas rotulações dependem das relações de  $H_{cf}$  com  $H_{ee}$  e  $H_{ls}$ . Tais relações são dadas por (MARFUNIN, 1979a):

**Campo cristalino fraco:**  $H_{ee} > H_{ls} > H_{cf}$

O campo cristalino é denominado fraco, quando a interação deste é menor do que a interação spin-órbita e a intereletrônica. São exemplos os íons lantanídeos ( $4f^n$ ) e os actinídeos ( $5f^n$ ). Os desdobramentos dos níveis de energia do campo cristalino são da ordem de  $50 - 400 \text{ cm}^{-1}$ .

**Campo cristalino médio:**  $H_{ee} > H_{cf} > H_{ls}$

Neste caso, o campo cristalino é maior do que a interação spin-órbita e menor do que a intereletrônica. Os íons metais de transição do grupo do ferro ( $3d^n$ ) se enquadram nessa classe. Os desdobramentos dos níveis de energia são da ordem de  $10000 - 20000 \text{ cm}^{-1}$ .

**Campo cristalino forte:**  $H_{cf} > H_{ee} > H_{ls}$

Quando o campo cristalino é maior que as outras duas interações, spin-órbita e intereletrônica, este é designado como forte. Os desdobramentos dos níveis de energia são da mesma ordem do campo cristalino médio (acima de  $20000 \text{ cm}^{-1}$ ).

O íon  $\text{Co}^{2+}$  da amostra estudada condiz com o campo cristalino fraco, como mostraremos posteriormente.

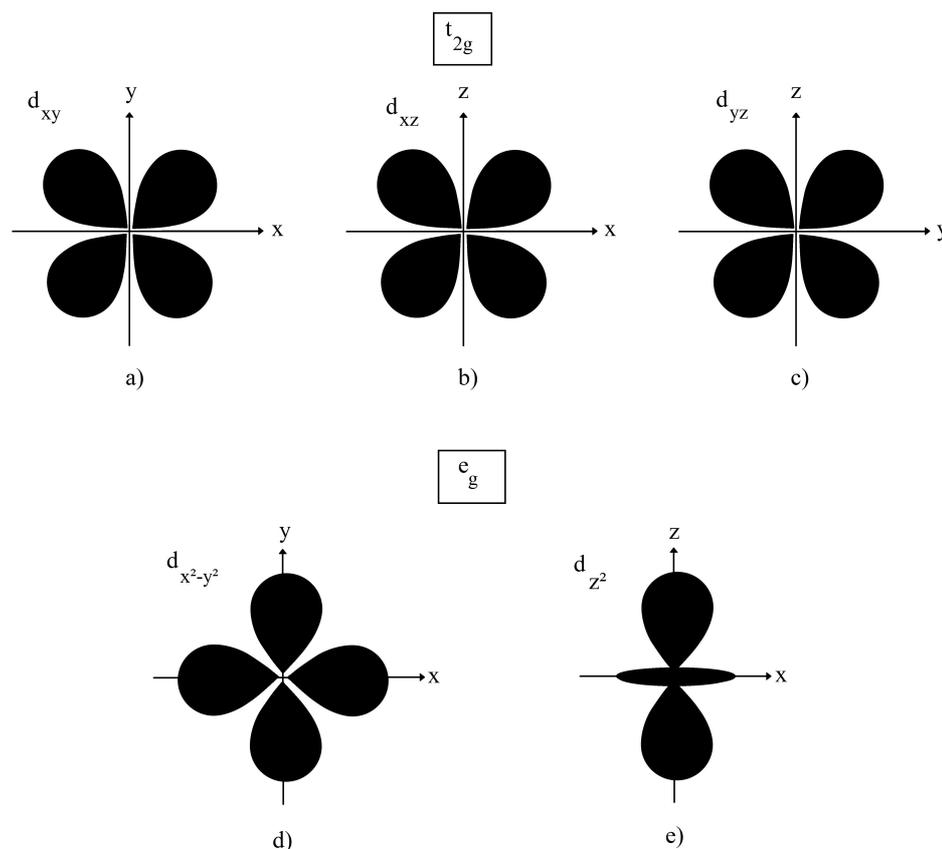
## 1.2 Desdobramento dos estados de energia do íon sob o campo cristalino

O átomo é formado pelo seu núcleo e pelos orbitais eletrônicos, que são regiões no espaço em torno do núcleo atômico, em que a probabilidade de encontrar um elétron é diferente de zero. Existem quatro tipos de orbitais eletrônicos: s, p, d e f, que são chamados de subníveis de energia. No orbital s distribuem-se dois elétrons, no p seis elétrons, no d dez elétrons e no f catorze elétrons. A distribuição eletrônica do íon  $\text{Co}^{2+}$  (cobalto divalente) será:



Na Figura 2 mostramos os cinco orbitais d, que são os orbitais de interesse para essa dissertação, pois são os envolvidos nas transições ópticas.

Figura 2 - Orbitais eletrônicos.



Legenda: Orbitais eletrônicos dos átomos de configuração eletrônica d. Os orbitais "t" são triplamente degenerados e os "e", duplamente degenerados.

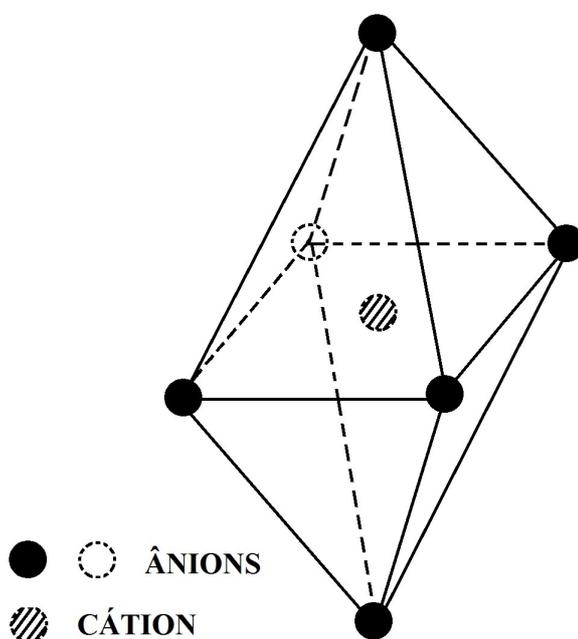
Fonte: O autor, 2017.

Para um íon livre, os orbitais da Figura 2 são degenerados, ou seja, possuem a mesma energia. Entretanto, quando o cátion é inserido em um campo cristalino, esses orbitais serão desdobrados e classificados como triplamente degenerados (orbitais  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$  e  $d_{yz}$ ) e duplamente degenerados (orbitais  $d_{x^2-y^2}$  e  $d_{z^2}$ ). A posição relativa desses estados, dependerá da simetria na qual o íon dopante está inserido, se octaédrica ou tetraédrica, apresentadas brevemente a seguir.

### 1.2.1 Campo cristalino octaédrico

No sistema octaédrico, os ligantes formam um octaedro e o cátion fica localizado no centro deste (Figura 3). As interações eletrostáticas entre os ânions e os orbitais d do cátion possuem diferentes magnitudes. Isso é devido aos diferentes arranjos dos orbitais d. Os elétrons dos orbitais  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$  e  $d_{yz}$  (Figura 2 (a), (b) e (c)), localizados entre os eixos cartesianos, estão mais distantes dos ânions, porque estes ânions estão sobre os eixos cartesianos. Os orbitais  $d_{x^2-y^2}$  e  $d_{z^2}$  (Figura 2 (d) e (e)) estão mais próximos dos ânions (ao longo dos eixos cartesianos), portanto as configurações  $d_{x^2-y^2}$  e  $d_{z^2}$  são mais energéticas.

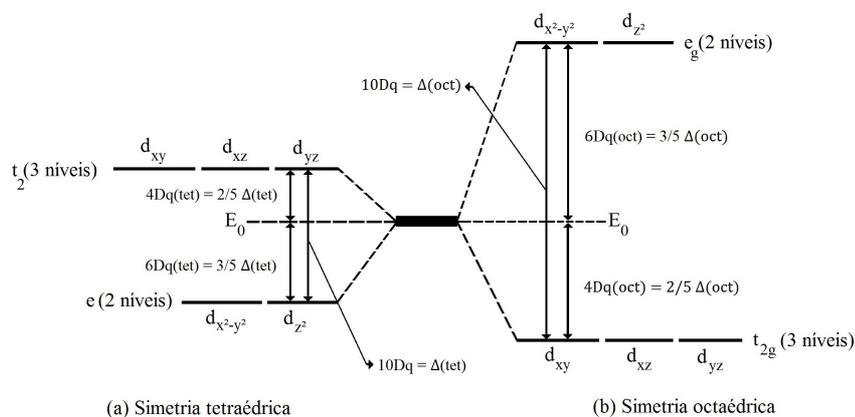
Figura 3 - Octaedro.



Legenda: Arranjo atômico de simetria octaédrica.

Fonte: O autor, 2017.

Figura 4 - Desdobramento dos níveis de energia dos orbitais  $d$ .



Legenda: Desdobramento dos níveis de energia dos orbitais  $d$  para: a) simetria tetraédrica e b) simetria octaédrica.

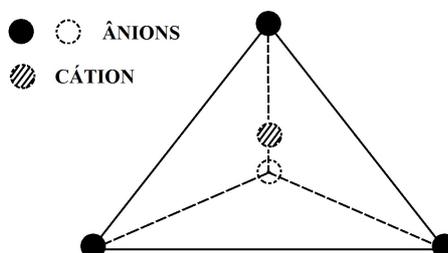
Fonte: TILLEY, 2011, p.269. Adaptado pelo autor.

Em consequência disso, os elétrons dos orbitais  $d_{x^2-y^2}$  e  $d_{z^2}$  irão sofrer uma repulsão eletrônica mais intensa do que os dos orbitais  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$  e  $d_{yz}$ . Essa interação dá origem ao nível eletrônico  $e_g$ , que possui energia maior do que a dos orbitais  $d$  do íon livre, e ao nível eletrônico  $t_{2g}$ , que possui energia menor do que a dos orbitais  $d$  do íon livre (Figura 4 (b)).

### 1.2.2 Campo cristalino tetraédrico

No sistema tetraédrico, os ligantes formam um tetraedro e o cátion fica localizado no centro deste (Figura 5).

Figura 5 - Tetraedro.



Legenda: Arranjo atômico de simetria tetraédrica.

Fonte: O autor, 2017.

O desdobramento dos níveis de energia dos orbitais em um campo cristalino de

um composto tetraédrico é menor do que o de um composto octaédrico. Isso se dá pelo menor número de ligantes e que nenhum destes está alinhado com os orbitais d do cátion. Como no caso do campo cristalino octaédrico, os orbitais d serão desdobrados em dois níveis eletrônicos:  $t_2$ , que é mais energético do que o estado do íon livre, e e, que é menos energético que o estado do íon livre (Figura 4 (a)).

O parâmetro de campo cristalino para campo tetraédrico, é menor do que o do octaédrico, e é dado por (TILLEY, 2011):

$$\Delta_{\text{tet}} = \frac{4}{9}\Delta_{\text{oct}} \quad (8)$$

Tal que:

$\Delta_{\text{tet}}$ : é o parâmetro de campo cristalino tetraédrico

$\Delta_{\text{oct}}$ : é o parâmetro de campo cristalino octaédrico

### 1.3 Diagramas de Tanabe-Sugano

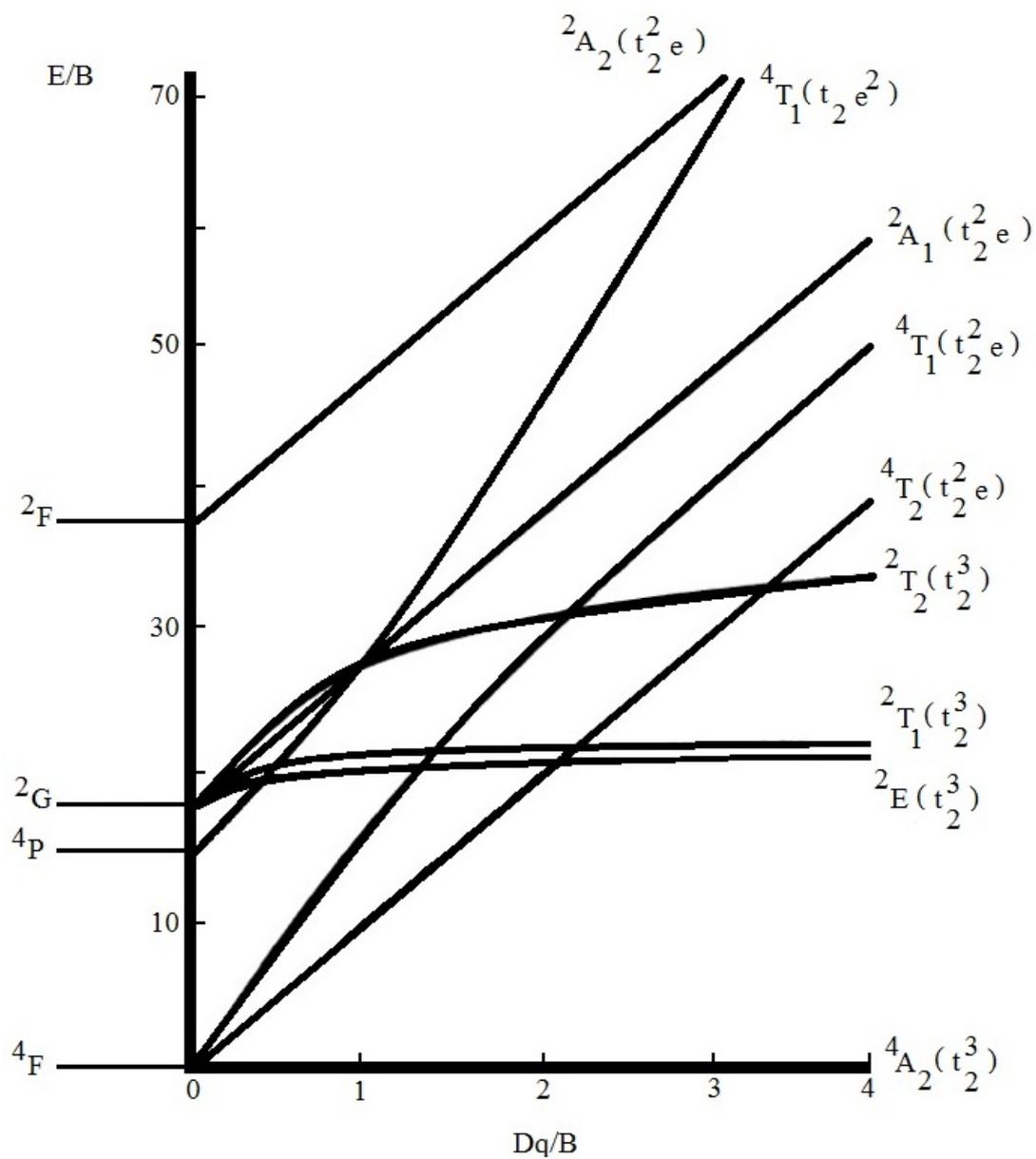
Quando um cátion é inserido em um campo cristalino, este tem seus estados de energia modificados pelo campo. O diagrama de Tanabe-Sugano (TS) é uma representação gráfica dos níveis de energia do íon dopante na presença do campo cristalino (eixo vertical, em unidades de E/B) em função do parâmetro do campo cristalino  $10 Dq$  (eixo horizontal, em unidades de  $Dq/B$ ). Sendo assim, o diagrama de Tanabe-Sugano é adimensional (TANABE; SUGANO, 1954a; TANABE; SUGANO, 1954b). A distribuição dos níveis de energia para a configuração eletrônica d (Figura 4) mostra que os níveis de energia são invertidos nas simetrias octaédrica e tetraédrica. Isso se reflete nos diagramas de Tanabe-Sugano (TANABE; SUGANO, 1954a; TANABE; SUGANO, 1954b). Considerando então que (MARFUNIN, 1979a):

$$d_{\text{octaédrico}}^n = d_{\text{tetraédrico}}^{10-n} \quad (9)$$

tal que n é o número de elétrons no subnível d e 10 é o número máximo de elétrons no subnível d.

Portanto, o diagrama de níveis de energia para os íons  $\text{Co}^{2+}$  ( $d^7$ ) em sítio tetraédrico equivale ao diagrama para os íons  $d^3$  em sítio octaédrico (MARFUNIN, 1979a).

Figura 6 - Diagrama de Tanabe-Sugano (TS).



Legenda: Diagrama de Tanabe-Sugano (TS) para o íon  $Co^{2+}(d^7)$  em sítio de simetria tetraédrica, equivalente à configuração  $d^3$  octaédrica

Fonte: IMBUSCH, 1989, p.130. Adaptado pelo autor.

Na parte esquerda da Figura 6 estão representados os estados de energia do íon livre, ou seja, quando não está inserido no campo cristalino. Estes, em ordem de energia crescente, são:  ${}^4F$ ,  ${}^4P$ ,  ${}^2G$  e  ${}^2F$ , tal que o estado fundamental de energia do íon livre é o  ${}^4F$ . Quando o cátion é inserido no campo cristalino tetraédrico, seu estado fundamental,  ${}^4F$ , irá se desdobrar em três:  ${}^4A_2(t_2^3)$ ,  ${}^4T_2(t_2^2e)$  e  ${}^4T_1(t_2^2e)$ .

As matrizes de energia foram resolvidas por Tanabe-Sugano e com a solução geral, para cada valor de  $Dq$  e  $B$  é gerado um valor de energia. A partir desses pontos obtidos matematicamente foi construído o diagrama correspondente. Os valores das energias são comparáveis a valores de energia obtidos a partir de resultados experimentais.

Para as transições do  $Co^{2+}$  observadas nessa dissertação, as matrizes utilizadas foram as seguintes (TANABE; SUGANO, 1954a; TANABE; SUGANO, 1954b):

$${}^4T_1({}^4F) = \begin{vmatrix} -2Dq - 3B & 6B \\ 6B & -2Dq - 12B \end{vmatrix} \quad (10)$$

$${}^4A_2({}^4F) = \begin{vmatrix} -12Dq - 15B & 0 \\ 0 & -12Dq - 15B \end{vmatrix} \quad (11)$$

$${}^4T_2({}^4F) = \begin{vmatrix} -2Dq - 15B & 0 \\ 0 & -2Dq - 15B \end{vmatrix} \quad (12)$$

$$C = 4,5B \quad (13)$$

Onde os parâmetros de campo cristalino  $Dq$  e de Racah  $B$  foram definidos na seção 1.1.

As energias utilizadas nas equações serão obtidas a partir dos espectros, relacio-

nando a posição em energia da transição observada com a diferença entre as matrizes. A partir das matrizes e utilizando os espectros ópticos obtidos na pesquisa, associamos as bandas mais intensas observadas com as transições entre níveis de energia previstas para o íon d. A partir das equações (10), (11) e (12), obteremos a diferença de energia entre dois níveis, que será igualada à energia da banda observada. A partir da resolução das matrizes escrevemos uma equação cuja solução fornecerá os valores dos parâmetros de energia  $Dq$  e  $B$ .

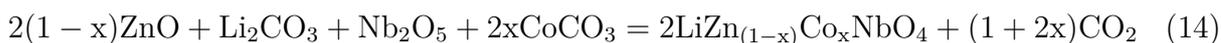
No capítulo seguinte descreveremos a parte instrumental da espectroscopia de fotoluminescência de sólidos.

## 2 MATERIAL E MÉTODOS

Neste capítulo, discutiremos o processo de preparação da amostra  $\text{LiZnNbO}_4:\text{Co}^{2+}(0,1\%)$  e as técnicas experimentais utilizadas em seu estudo. Estas foram: difração de raios X e espectroscopia de fotoluminescência (emissão e excitação).

### 2.1 Preparação da amostra $\text{LiZnNbO}_4:\text{Co}^{2+}(0,1\%)$

Para a preparação da amostra foram utilizados os reagentes ultrapuros  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ . A equação estequiométrica utilizada para obter o composto  $\text{LiZn}_{(1-x)}\text{Co}_x\text{NbO}_4$ , com  $x = 0,001$  (0,1% de  $\text{Co}^{2+}$ ), foi a seguinte:



Na Tabela 1 é mostrada a quantidade de cada óxido utilizada para a obtenção de 1g do composto. É importante ressaltar que todos os reagentes foram medidos em uma balança analítica de precisão que possui quatro casas decimais.

O composto foi preparado através do método de acetato (LOPEZ A.; MENDES, 2013) conforme o procedimento a seguir:

Os reagentes foram misturados em uma solução de 5 ml, contendo 2,5 ml de ácido acético glacial e 2,5 ml de água deionizada. Em seguida, a solução produzida foi lentamente aquecida sob agitação mecânica (homogeneizando com bastão de vidro) até atingir a temperatura de ebulição (aproximadamente  $70^\circ\text{C}$ ) evaporando assim completamente o

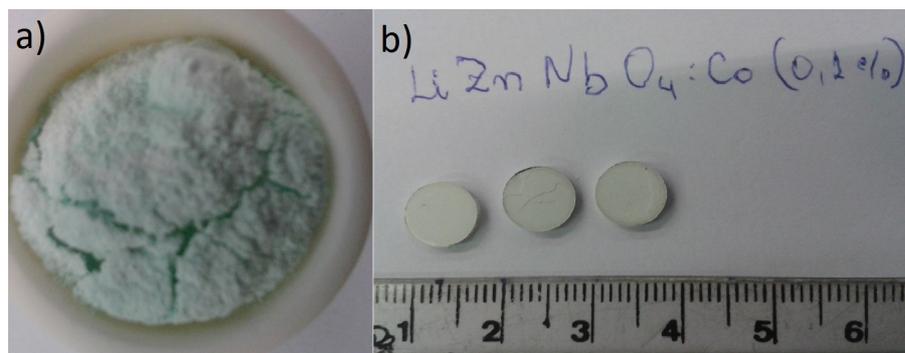
Tabela 1 - Reagentes utilizados.

Reagentes	Massa dos reagentes (g)	Grau de pureza estimado (%)	Fabricante
ZnO	$0,3547 \pm 0,0001$	99,90	Carlo Erba
$\text{Nb}_2\text{O}_5$	$0,5758 \pm 0,0001$	99,99	Sigma & Aldrich
$\text{Li}_2\text{CO}_3$	$0,1612 \pm 0,0001$	99,00	Carlo Erba
$\text{CoCO}_3$	$0,0005 \pm 0,0001$	99,00	Coleman & Bell Co.

Legenda: Reagentes utilizados na preparação da amostra  $\text{LiZnNbO}_4:\text{Co}^{2+}(0,1\%)$ .

Fonte: O autor, 2017.

Figura 7 - Pó e pastilhas de  $\text{LiZnNbO}_4:\text{Co}^{2+}(0,1\%)$ .



Legenda: a) Amostra  $\text{LiZnNbO}_4:\text{Co}^{2+}(0,1\%)$  em pó e b) pastilhas antes do último tratamento térmico.

Fonte: O autor, 2017.

líquido. Depois do líquido ter evaporado, a mistura de óxidos foi colocada em uma estufa a  $100^\circ\text{C}$  durante 12 horas para que ficasse totalmente seca. Após o processo de secagem na estufa foi obtido um pó branco.

Em seguida o pó branco foi colocado em um cadinho de alumina e levado ao forno para aquecimento a  $800^\circ\text{C}$  durante 12 horas. Depois desse tratamento térmico, a cor do pó mudou para verde e a massa resultante foi de 0,878 g. Ou seja, foi perdido 0,122 g.

O pó verde foi macerado em um almofariz de ágata, a fim de se obter um pó fino e homogêneo. Esse pó foi dividido em três partes iguais de aproximadamente 0,292 g. Cada parte da massa foi prensada sob 4 toneladas, para se obter pastilhas com 7 mm de diâmetro e 2 mm de espessura (Figura 7).

Percebe-se que as pastilhas possuem a mesma cor, tamanho e algumas pequenas fissuras na superfície e sujeira em sua borda atribuída ao processo de pastilhamento.

A seguir, as pastilhas foram colocadas em um cadinho de alumina e levadas ao forno a  $1000^\circ\text{C}$  por 48 horas e a pressão ambiente. A velocidade de aquecimento era de  $12^\circ\text{C}/\text{min}$ . Ao término das 48 horas o forno foi desligado e as pastilhas foram resfriadas até a temperatura ambiente por inércia térmica. Após alcançarem a temperatura ambiente as pastilhas foram retiradas do forno e foi verificado que as mesmas passaram a apresentar uma coloração azul intensa (Figura 8). O tratamento térmico é mostrado na Figura 9.

Podemos observar na Figura 10 que existem pontos de pigmentação rosa. Tal característica pode ser atribuída ao íon cobalto estar inserido em sítios que não sejam o tetraédrico, como por exemplo o octaédrico. Este ponto será investigado em um trabalho futuro.

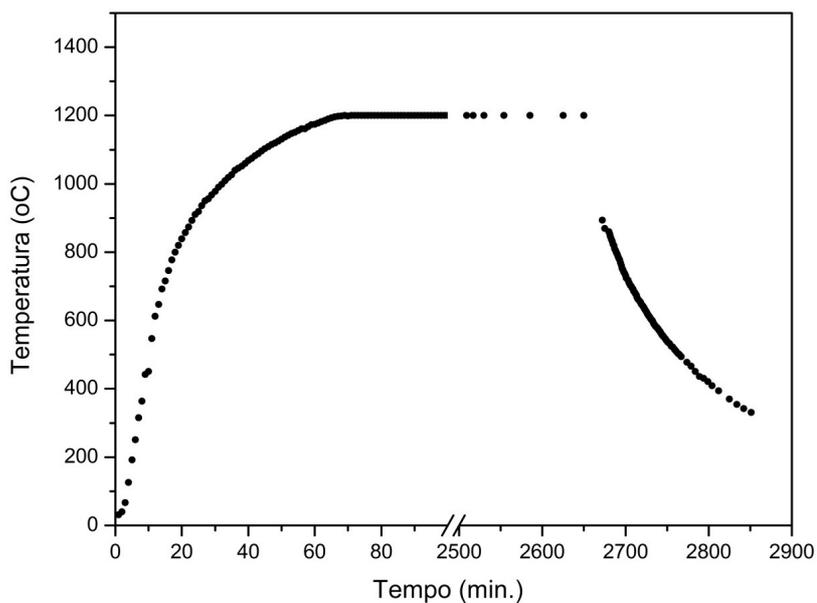
Figura 8 - Pastilhas de  $\text{LiZnNbO}_4:\text{Co}^{2+}$  (0,1%) com coloração azul.



Legenda: Pastilhas no cadinho (esquerda) antes do tratamento térmico final apresentando coloração verde, e à direita as pastilhas após o tratamento térmico apresentando coloração azul intensa, típica do  $\text{Co}^{2+}$  em sítios tetraédricos.

Fonte: O autor, 2017.

Figura 9 - Gráfico do tratamento térmico do  $\text{LiZnNbO}_4:\text{Co}^{2+}$  (0,1%).



Legenda: Tratamento térmico da pastilha de  $\text{LiZnNbO}_4:\text{Co}^{2+}$  (0,1%) depois de sintetizada.

Fonte: O autor, 2017.

Figura 10 - Pastilha de  $\text{LiZnNbO}_4:\text{Co}^{2+}(0,1\%)$  ampliada em 125 vezes.



Legenda: Pastilha da Figura 8 ampliada 125 vezes visualizada no microscópio.

Fonte: O autor, 2017.

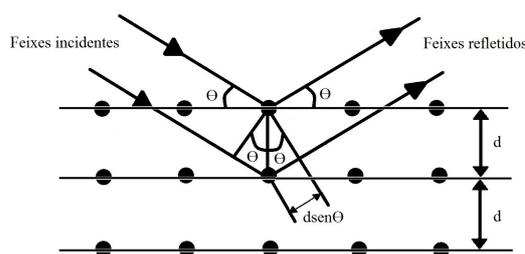
## 2.2 Difração de raios X

Ao incidir um feixe de raios X em um cristal, formando um ângulo  $\theta$  entre o feixe e a superfície do cristal, uma parte do feixe será refletida pelos átomos contidos na superfície e a parte restante será refratada para a segunda camada de átomos. O feixe refratado, ao incidir na segunda camada de átomos, terá uma parte refletida pelos átomos da segunda camada e uma parte refratada para a terceira camada de átomos. Esse processo se estenderá até a última camada de átomos do cristal (Figura 11).

Conforme mostra a Figura 11, a diferença de caminho óptico para raios refletidos por planos adjacentes é  $2d\text{sen}(\theta)$ , tal que  $d$  é a distância entre dois planos  $hkl$  (índices de Miller) paralelos e adjacentes da estrutura cristalina e  $\theta$  é o ângulo formado entre o feixe incidente e o plano atômico. Para que ocorra interferência construtiva dos fótons refletidos por planos consecutivos, é necessário que a diferença de caminho óptico seja um múltiplo inteiro do comprimento de onda incidente (KITTEL, 2005) .

$$2d\text{sen}(\theta) = n\lambda \quad (15)$$

Figura 11 - Lei de Bragg.



Legenda: Representação esquemática do fenômeno da difração de raios X.

Fonte: O autor, 2017.

A equação (15) é conhecida como Lei de Bragg. Considerando o máximo central  $n = 1$ . O comprimento de onda da radiação de raios X é em torno de  $1 \text{ \AA}$ , que é a ordem de grandeza das distâncias interplanares.

Duas condições têm de ser respeitadas para que seja formado um padrão de difração. A primeira é que o comprimento de onda incidente,  $\lambda$ , tem de ser menor ou igual a  $2d$ . Por esse motivo é que luz não pode ser utilizada para produzir esse efeito, visto que o comprimento de onda da luz visível vai de  $4000 \text{ \AA}$  até  $7000 \text{ \AA}$ . A segunda, os átomos devem estar espacialmente distribuídos em um arranjo regular (KITTEL, 2005).

Antes de realizarmos quaisquer medidas ópticas, precisamos saber se a amostra que estamos trabalhando é àquela que desejávamos produzir. Cada composto tem seu próprio padrão de difração de raios X. O padrão de difração mencionado aqui é o difratograma. O difratograma é um gráfico de intensidade da radiação espalhada em função do ângulo de espalhamento ( $2\theta$ ), que permite identificar os picos de intensidade, comparando os dados obtidos com aqueles da literatura. A técnica de difração de raios X fornece informações sobre a composição da amostra em proporções de menos de 5% da massa total (NIKOLIĆ et al., 2008).

### 2.2.1 Instrumentação utilizada para difração de raios X

Uma das pastilhas de cor azul, descrita no item 2.1, foi pulverizada a fim de obtermos pó para realizarmos medidas de difração de raios X. Essas medidas foram realizadas no Laboratório de Cristalografia e Difração de Raios X do Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (CBPF). O equipamento utilizado foi o difratômetro de pó *XPert PRO PANalytical*, equipado com tubo de cobre, tensão de operação de 40 kV, corrente de 40 mA e comprimento de onda emitido da radiação  $\text{CuK}_\alpha$  com  $\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$ . O difratograma foi obtido fazendo a varredura entre  $10^\circ < 2\theta < 80^\circ$ . Este foi comparado com os dados obtidos do banco de dados do *JCPDS-ICDD* (*Joint Committee on Powder Diffraction*

*Standards – International Centre for diffraction Data*) (JCPDS-ICDD, 2002), fichas números 82-1504 ( $\text{LiZnNbO}_4$ ) e 82-0459 ( $\text{LiNbO}_3$ ).

## 2.3 Espectroscopia de fotoluminescência em sólidos

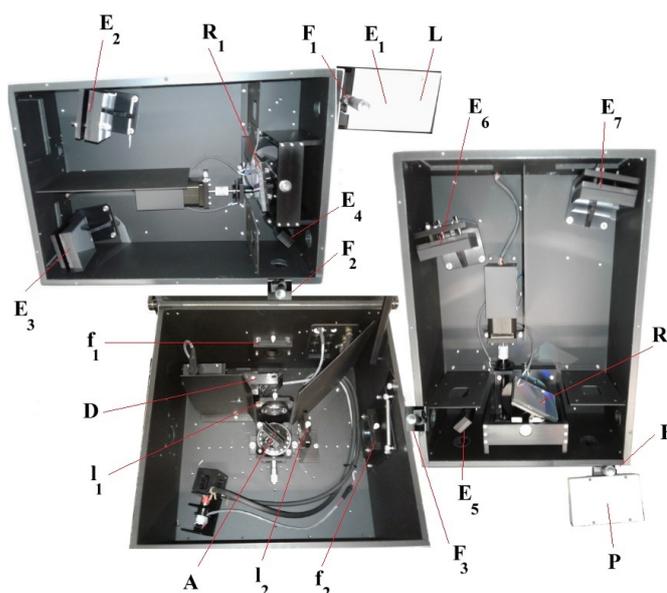
Neste item descreveremos brevemente a metodologia seguida para a realização de medidas de fotoluminescência e excitação.

### 2.3.1 Instrumentação utilizada para espectroscopia de fotoluminescência em sólidos

As medidas de fotoluminescência e excitação, foram realizadas na UERJ, no Laboratório de Luminescência do IFADT, na sala 3112-F. Utilizamos o equipamento Espectrofluorímetro *QuantaMaster UV-VIS QM 300 PLUS*, com uma resolução espectral de 1 nm e uma lâmpada de xenônio pulsada com potência de 75 W como fonte de excitação. A espectroscopia de emissão resolvida na fase foi realizada com um espectrômetro *ACTON AM510* com resolução espectral de 1 nm, um laser de diodo *Compass 215 M*, de comprimento de onda 532 nm (verde) como fonte de excitação, um modulador eletromecânico 75160, uma fotomultiplicadora *Newport Oriel 77348* e um amplificador *lock-in Princeton 5209*.

As medidas no *QM PLUS* são descritas a seguir, baseadas na Figura 12:

Figura 12 - Esquema experimental do Espectrofluorímetro.



Legenda: Esquema experimental do Espectrofluorímetro *QuantaMaster UV-VIS QM 300 PLUS* para as medidas de emissão, excitação e tempo de decaimento.

Fonte: O autor, 2017.

### 2.3.1.1 Medidas de emissão

Através de medidas de emissão, obtêm-se um espectro de luminescência, que é um gráfico da intensidade da luminescência emitida pela amostra em função do comprimento de onda emitido pela mesma. Para cada comprimento de onda emitido e coletado pela fotomultiplicadora, esta gera um sinal elétrico diretamente proporcional a intensidade do sinal luminoso recebido.

Inicialmente a luz branca da lâmpada de Xenônio ( $L$ ) é convergida para a fenda ajustável 1 ( $F_1$ ) através do primeiro espelho ( $E_1$ ).

A luz branca incide no segundo espelho ( $E_2$ ) e este direciona esse feixe para a primeira rede de difração ( $R_1$ ). A rede de difração é posicionada para que apenas o comprimento de onda de interesse seja refletido para o espelho  $E_3$ . Esse comprimento de onda pré-definido dependerá da amostra a ser estudada. O feixe de luz refletido pelo espelho  $E_3$  é chamado de feixe monocromático com comprimento de onda  $\lambda$ , embora na verdade exista um intervalo de comprimentos de onda em torno do comprimento de onda desejado, de forma que teremos  $\lambda \pm \Delta\lambda$ . Essa rede é movimentada por um motor de passo controlado pelo software de controle (*Felix*).

Em seguida o feixe monocromático é convergido para o quarto espelho ( $E_4$ ), que focaliza esse feixe para a segunda fenda ajustável ( $F_2$ ) e o primeiro filtro óptico ( $f_1$ ), que tem a função de bloquear comprimentos de onda indesejáveis.

Depois, a luz monocromática passa por um divisor de feixe ( $D$ ). Ao atravessar o divisor de feixe uma parte pequena da luz é dirigida a um fotodetector, que detectará a intensidade da luz e enviará essa informação para o sistema (correção da emissão da lâmpada de xenônio). O restante da luz continua na trajetória óptica, até incidir na lente biconvexa ( $l_1$ ), que irá focalizá-la na amostra ( $A$ ).

Legenda:

L: Lâmpada de Xenônio pulsada de 75 W

$E_1, E_3, E_4, E_5$  e  $E_7$ : Espelhos convergentes

$E_2$ , e  $E_6$ : Espelhos colimadores

$F_1, F_2, F_3$ , e  $F_4$ : Fendas ajustáveis

$R_1$ , e  $R_2$ : Redes de difração

$f_1$  e  $f_2$ : Filtros ópticos

$D$ : Divisor de feixe

$l_1$  e  $l_2$ : Lentes biconvexas

$A$ : Amostra

$E_5$ : Espelho divergente

$P$ : Fotomultiplicadora

A amostra absorverá a luz incidente e em seguida emitirá luminescência. Essa luz emitida será focalizada para a terceira fenda ( $F_3$ ) através da segunda lente biconvexa ( $l_2$ ). Junto de  $F_3$  está o segundo filtro óptico ( $f_2$ ), que tem por função bloquear o comprimento de onda da excitação escolhida e qualquer radiação espalhada na cavidade óptica e transmitir apenas a luz emitida pela amostra.

Em seguida a luminescência incidirá no quinto espelho ( $E_5$ ), que a convergirá para o sexto espelho ( $E_6$ ), que irá convergir esse feixe para a segunda rede de difração ( $R_2$ ), movimentada por um motor de passo. Essa rede terá como função separar os comprimentos de onda com um intervalo de 1 nm (passo de 1 nm). Os feixes refletidos por  $R_2$  incidirão no sétimo espelho ( $E_7$ ), que irá convergir esses feixes para a quarta fenda ( $F_4$ ) e finalmente chegará à fotomultiplicadora ( $P$ ), que transformará a luminescência em sinal elétrico, de tal forma que esse sinal seja diretamente proporcional à intensidade da luminescência. Tal que a cada passo da rede um diferente comprimento de onda sairá por ( $F_4$ ).

Ou seja, o comprimento de onda de excitação é fixo e a rede  $R_2$  faz uma varredura na região de interesse. Simultaneamente, a fotomultiplicadora detecta a intensidade da luz e a transforma em sinal elétrico, que é então armazenado e tratado pelo programa, de aquisição e tratamento, *Felix*, acoplado ao sistema.

### 2.3.1.2 Medidas de excitação

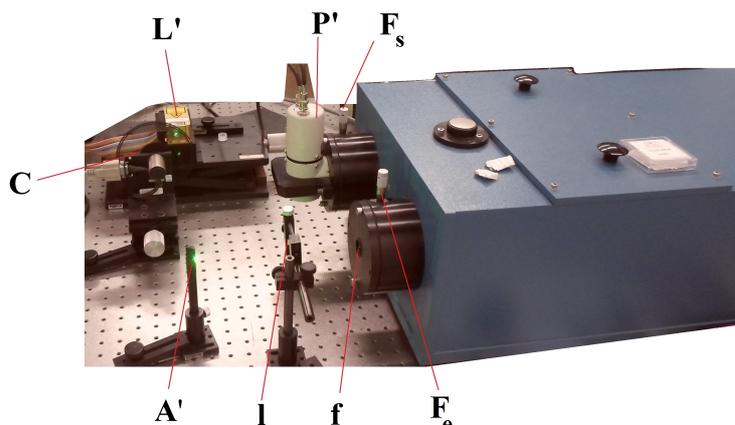
Através de medidas de excitação, obtêm-se um espectro de excitação, que é um gráfico da intensidade da luminescência emitida pela amostra em um comprimento de onda específico, em função do comprimento de onda incidente.

Nesse tipo de medida,  $R_1$  não será mais fixa, visto que, para cada posição angular da rede um comprimento de onda de excitação diferente será refletido pela rede em direção à amostra. Nesse caso, manteremos  $R_2$  fixa em um determinado comprimento de onda da luz emitida. Com isso, para cada comprimento de onda de excitação será detectada uma diferente intensidade do comprimento de onda excitado. Um esquema de montagem do *QM PLUS* é mostrado na Figura 12.

### 2.3.1.3 Medidas de emissão resolvida na fase

Uma representação do esquema de montagem para as medidas de emissão resolvida na fase com o espectrômetro *ACTON AM 510* é mostrada na Figura 13 e na Figura 14, é mostrado o espectrômetro *ACTON AM 510* aberto.

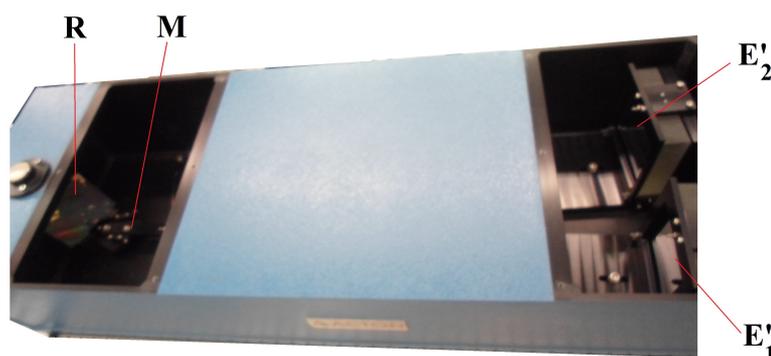
Figura 13 - Esquema experimental para utilizando o espectrômetro ACTON AM510.



Legenda: Esquema experimental para as medidas de emissão resolvida na fase utilizando o espectrômetro *ACTON AM 510*.

Fonte: O autor, 2017.

Figura 14 - Espectrômetro *ACTON AM510* aberto.



Legenda: Espectrômetro *ACTON AM510* aberto, mostrando a rede de difração, motor de passo e os espelhos.

Fonte: O autor, 2017.

As medidas de emissão resolvida na fase foram realizadas da seguinte forma:

A luz verde proveniente do laser de diodo ( $L'$ ) atravessa um modulador eletromecânico ( $C$ ), que tem como função modular em amplitude a luz que o atravessa, antes de incidir na amostra ( $A'$ ).

A luminescência proveniente da amostra será focalizada para a fenda ajustável de entrada ( $F_e$ ) do espectrômetro através de uma lente biconvexa ( $l$ ). Na frente da  $F_e$ , utilizamos o filtro óptico ( $f$ ) que é responsável por bloquear o comprimento de onda do laser, ou seja, 532 nm. A luminescência incidirá no primeiro espelho colimador ( $E'_1$ ), que irá colimar esse feixe para a rede de difração ( $R$ ). O motor de passo ( $M$ ) da rede de difração do espectrômetro dará o comando à rede para que seja feita uma varredura no intervalo de comprimentos de onda de interesse.

Os feixes refletidos pela rede de difração  $R$  incidirão no segundo espelho convergente ( $E'_2$ ), que irá convergir esses feixes para a fenda ajustável de saída ( $F_s$ ), tal que para cada posição de  $R$  um diferente comprimento de onda atingirá a fenda de saída  $F_s$ .

Acoplado à  $F_s$  está a fotomultiplicadora ( $P'$ ) *Newport Oriel 77348*, que está conectada ao *Lock-in Princeton 5209*. Esse equipamento tem por função amplificar e retificar o sinal que vem da fotomultiplicadora. Esse sinal é encaminhado para a interface *NCL*, que é a conexão entre o computador e o sistema de medidas.

Legenda:

$L'$ : Laser de diodo

$E'_1$ : Espelho colimador

$E'_2$ : Espelho convergente

$F_e$ : Fenda de entrada ajustável

$F_s$ : Fenda de saída ajustável

$R$ : Rede de difração

$M$ : motor de passo

$f$ : Filtro óptico

$C$ : Modulador eletromecânico

$l$ : Lente biconvexa

$A'$ : Amostra

$P'$ : Fotomultiplicadora

Para obtermos medidas resolvidas na fase fixamos o espectrômetro no comprimento de onda de interesse, dentro do intervalo espectral da luminescência. Variamos pouco a pouco o ângulo de fase da detecção no *lock-in*, observando a intensidade do sinal da luminescência mostrado no *display* do próprio aparelho. Dessa forma se consegue encontrar um valor de ângulo de fase para o qual a emissão é a maior possível (ou a menor possível). Ao encontrar esse ângulo, o fixamos e realizamos uma medida de luminescência. Esta medida é realizada para verificarmos qual o ângulo e fase do *lock-in* favorece a medida da luminescência.

## 2.4 Refletância

Um gráfico de refletância é a intensidade da luz refletida pela superfície de uma amostra para diferentes comprimentos de onda incidentes. As medidas de refletância foram realizadas na PUC-RIO, no Laboratório de Optoeletrônica. O equipamento utilizado foi o espectrômetro *USB4000*. Este possui seus componentes internos fixos.

As medidas de refletância foram realizadas da seguinte forma:

Figura 15 - Diagrama de montagem para as medidas de refletância.



Legenda: Diagrama de montagem para as medidas de refletância.

Fonte: OPTICS, 2017a.

A luz da lâmpada se propaga através de uma fibra óptica até alcançar a amostra, localizada no porta amostra. A luz incidente atinge a amostra e é refletida (espalhada) pela sua superfície. Uma segunda fibra óptica coleta essa luz espalhada e a dirige até a fenda de entrada do espectrômetro. No interior do espectrômetro a luz é difratada pela rede de difração e alcança o arranjo *CCD* (*charge-coupled device*), que permite a detecção simultânea de todo o espectro de absorção. Cada comprimento de onda da luz difratada na rede atinge um detector do *CCD* e gera um sinal eletrônico, que é proporcional à intensidade da luz. Esses sinais são enviados para o computador e um programa apropriado faz a análise do sinal detectado e traça o espectro da luz refletida. O diagrama de montagem é mostrado na Figura 15.

A seguir, mostraremos um diagrama (Figura 16) de como a luz se propaga dentro do espectrômetro USB4000.

Figura 16 - Diagrama do espectrômetro *USB 4000*.



Legenda: Propagação da luz dentro do espectrômetro *USB 4000*.

Fonte: OPTICS, 2017b.

Legenda:

- 1: Conector *SMA* 90
- 2: Fenda
- 3: Filtro
- 4: Espelho direcionador
- 5: Rede de difração
- 6: Espelho focalizador
- 7: Detector *L4 Collection Lens*
- 8: Detector *UV or VIS*
- 9: Filtros *OFLV*

Uma fibra óptica é conectada ao conector *SMA* 90 (1). A luz que se propaga através da fibra entra no sistema através desse conector.

A fenda (2) é responsável pela quantidade de luz que entra no sistema e controla a resolução espectral. O tamanho de abertura varia entre  $5 \mu\text{m}$  e  $200 \mu\text{m}$ . O filtro permanente (3) bloqueia comprimentos de onda pré-determinados. Ao passar por (3), a luz entra no espectrômetro.

O espelho (4) irá direcionar o feixe de luz incidente para a rede de difração (5), tal que os feixes refletidos por (5) são direcionados para o espelho (6), que irá focalizar a luz para o detector *L4 Collection Lens* (7). Este é um componente opcional que aumenta a eficiência da coleta de luz.

O detector *UV or VIS* (8) coleta a luz proveniente do espelho focalizador (6) ou do *L4 Detector Collection Lens*, com uma faixa efetiva de  $200 - 1100 \text{ nm}$ , convertendo o sinal óptico para um sinal digital. Cada pixel no *UV or VIS* corresponde ao comprimento de onda da luz incidente.

Os filtros *OFLV* (9) bloqueiam a luz de segunda e terceira ordem da difração ( $n = 1$  e  $n = 2$ , na equação 15, respectivamente).

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo, apresentaremos os resultados experimentais mais relevantes obtidos nessa dissertação assim como sua interpretação.

#### 3.1 Análise de difração de raios X

O resultado das medidas de difração de raios X do pó do composto  $\text{LiZnNbO}_4:\text{Co}^{2+}$  (0,1%) é mostrado na Figura 17.

As linhas de difração mais intensas numeradas na Figura 17 estão listadas na Tabela 2. As intensidades relativas (I%) foram calculadas dividindo-se todas as linhas pela intensidade do pico mais alto e multiplicando por 100. Assim, a maior linha é a de 100% e as outras linhas têm suas intensidades em relação à mais intensa. Calculamos também as distâncias (d) entre dois planos  $hkl$  utilizando a Lei de *Bragg* (15) para máximos de interferência construtiva de primeira ordem ( $n = 1$ ).

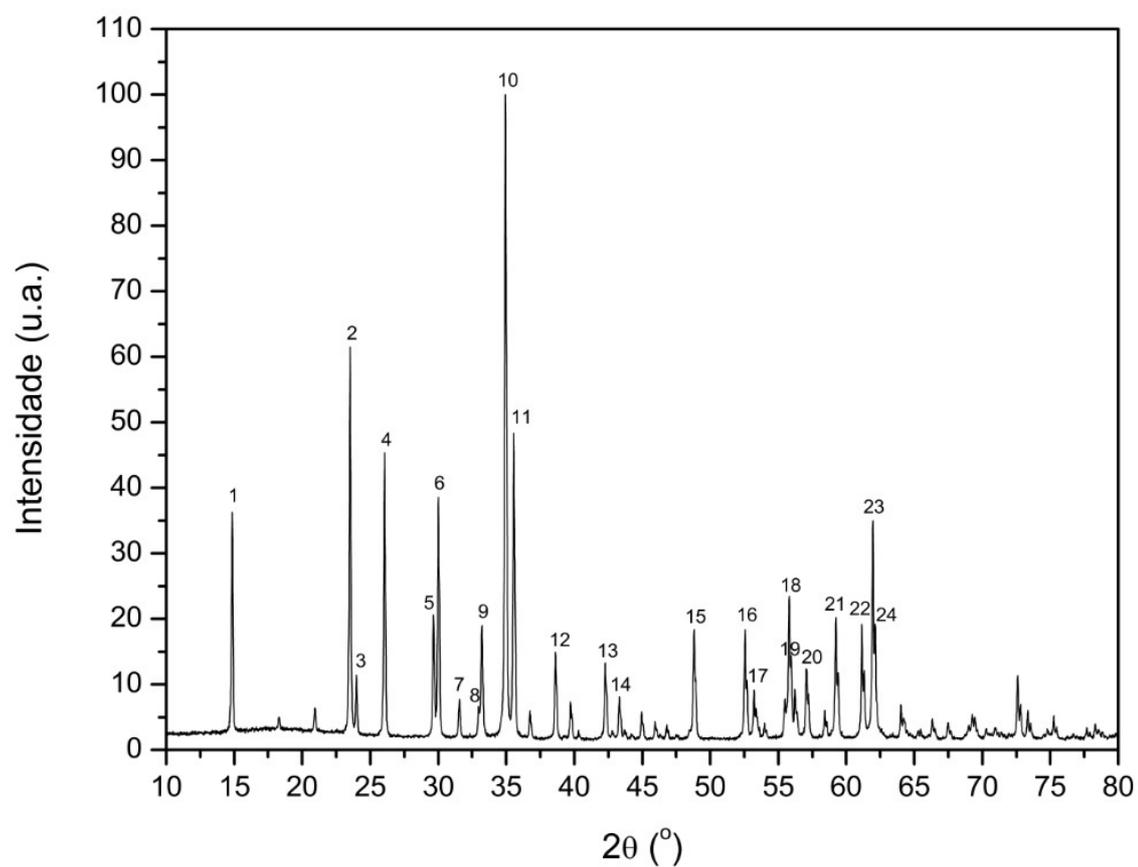
Ao compararmos as posições das linhas numeradas na Figura 18, os valores calculados de d e as intensidades relativas com o banco de dados do *JCPDS-ICDD* (JCPDS-ICDD, 2002), foi verificado que a amostra continha duas fases:  $\text{LiZnNbO}_4$  e  $\text{LiNbO}_3$ .

Os parâmetros cristalográficos obtidos para as duas fases são mostrados na Tabela 3. Os dados foram obtidos através do método de refinamento de Rietveld (Figura 24), que consta no Anexo.

Como podemos ver na Tabela 3, a amostra  $\text{LiZnNbO}_4:\text{Co}^{2+}$  apresenta uma fase secundária,  $\text{LiNbO}_3$ , pequena (3,5% de massa) com estrutura cristalina hexagonal e a fase desejada,  $\text{LiZnNbO}_4$ , é predominante (96,5% de massa) com estrutura cristalina tetragonal.

Quando um íon impureza é inserido em um cristal hospedeiro, duas características devem ser observadas: as valências e os raios iônicos dos íons inserido e substituído. A substituição do cátion hospedeiro pela impureza é mais fácil de ocorrer quando ambos possuem a mesma valência e um valor próximo de raio iônico. O raio iônico do  $\text{Co}^{2+}$  é 0,58 Å e os raios do  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Li}^+$  e  $\text{Nb}^{5+}$  são 0,60 Å, 0,76 Å e 0,64 Å, respectivamente (SHANNON, 1976). Devido a esses valores, podemos considerar que a probabilidade para a substituição nos sítios  $\text{Li}^+$  e  $\text{Nb}^{5+}$  pelo íon  $\text{Co}^{2+}$  é menor do que para a substituição no sítio do  $\text{Zn}^{2+}$ . E na fase principal, os íons  $\text{Li}^+$  e  $\text{Nb}^{5+}$  estão em sítios octaédricos e os íons de  $\text{Zn}^{2+}$ , em sítios tetraédricos (FERRIOL; LECOCQ, 1998).

S.C. Abrahams et al. investigaram o cristal  $\text{LiNbO}_3$ . Os autores descreveram que esse composto apresentava apenas sítios octaédricos para a ocupação de cátions

Figura 17 - Difratoograma da amostra  $\text{LiZnNbO}_4:\text{Co}^{2+}$  (0,1%)

Legenda: Difratoograma do pó da amostra  $\text{LiZnNbO}_4:\text{Co}^{2+}$  (0,1%) obtido à pressão atmosférica e à temperatura ambiente.

Fonte: O autor, 2017.

Tabela 2 - Resultados experimentais.

Difração de raios X				LiZnNbO <sub>4</sub> (PDF:82-1504)		LiNbO <sub>3</sub> (PDF:82-0459)	
Picos	2 $\theta$	d(Å)	I%	d(Å)	I%	d(Å)	I%
1	14,87	5,95	36,23	6,08	46,50		
2	23,06	3,78	61,49	3,82	68,70		
3	23,99	3,71	11,41			3,75	100,00
4	26,06	3,42	45,38	3,46	45,50		
5	29,66	3,01	20,58	3,04	17,90		
6	30,01	2,98	38,52	3,00	40,60		
7	31,56	2,83	7,72			2,74	35,90
8	32,97	2,71	6,63			2,58	20,40
9	33,22	2,69	18,98	2,72	19,50		
10	34,94	2,57	100,00	2,59	100,00		
11	35,56	2,52	48,36	2,54	47,70		
12	38,61	2,33	14,90	2,35	13,30		
13	42,29	2,14	13,22	2,15	10,80		
14	43,33	2,09	8,11			2,12	10,60
15	48,81	1,86	18,34	1,87	14,60		
16	52,55	1,73	18,37	1,75	15,20		
17	53,22	1,72	9,11			1,72	19,40
18	55,81	1,65	23,46	1,65	20,20		
19	55,94	1,64	14,33			1,64	11,90
20	57,06	1,61	12,36	1,62	10,90		
21	59,24	1,56	20,19	1,57	15,80		
22	61,14	1,51	19,18	1,52	14,90		
23	61,96	1,50	35,00	1,50	30,70		
24	62,13	1,49	19,20			1,52	10,7

Legenda: Resultados experimentais e comparação com as tabelas do JCPDS-ICDD.

Fonte: O autor, 2017.

Tabela 3 - Parâmetros cristalográficos.

Fases	LiZnNbO <sub>4</sub>	LiNbO <sub>3</sub>
Composição (%)	96,5	3,5
Grupo espacial	P4122	R3c
Parâmetros da célula unitária		
a(Å)	6,084	5,160
b(Å)	6,084	5,160
c(Å)	8,404	13,870
V(Å <sup>3</sup> )	311,09	319,60
α(°)	90	90
β(°)	90	90
γ(°)	90	120

Legenda: Parâmetros cristalográficos do LiZnNbO<sub>4</sub>:Co<sup>2+</sup>.

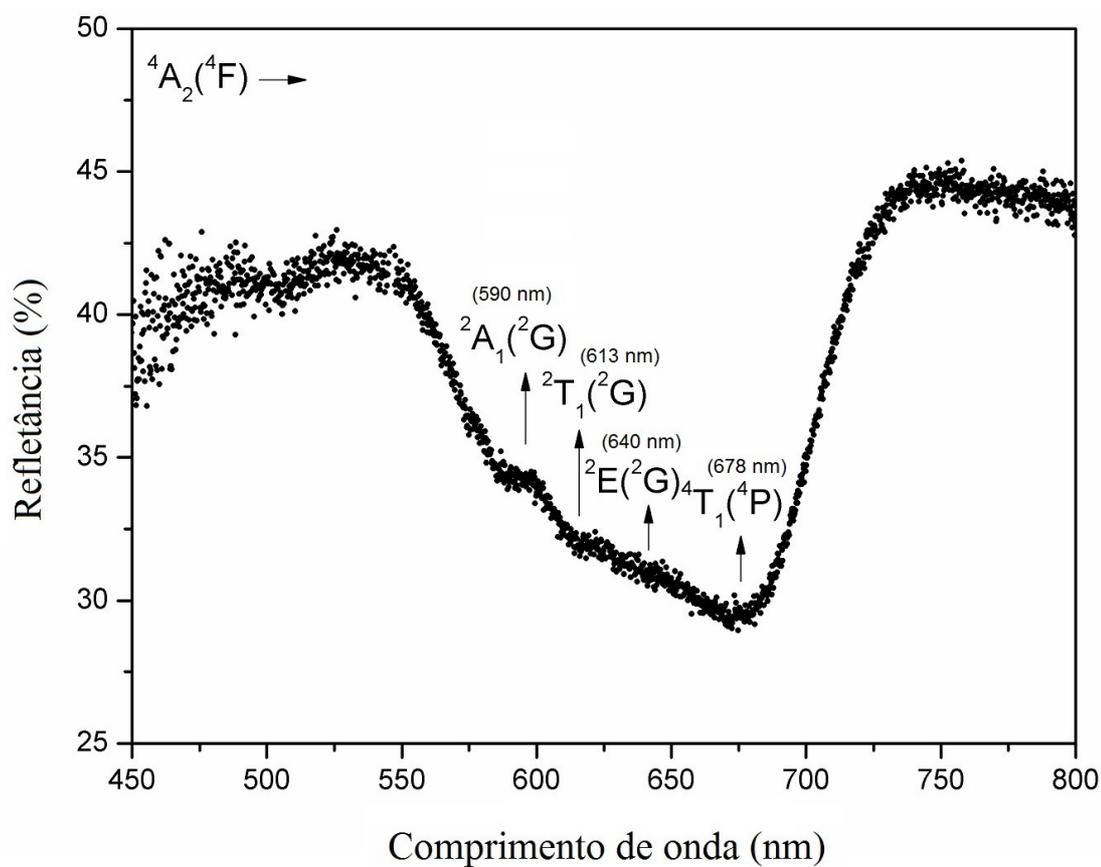
Fonte: O autor, 2017.

(ABRAHAMS; REDDY; BERNSTEIN, 1966). A coloração azul intensa da amostra estudada é uma indicação de que os íons Co<sup>2+</sup> foram incorporados em sítios tetraédricos. Desse modo, é possível afirmar que não ocorreu a ocupação de íons Co<sup>2+</sup> na fase LiNbO<sub>3</sub>, devido à falta de sítios tetraédricos nessa fase. Portanto, os íons Co<sup>2+</sup> substituem os Zn<sup>2+</sup> em sítios tetraédricos na rede hospedeira. Dessa maneira, na síntese do LiZnNbO<sub>4</sub>:Co<sup>2+</sup>(0,1%) retiramos 0,1% de Zn<sup>2+</sup> e acrescentamos 0,1% de Co<sup>2+</sup>.

### 3.2 Análise de espectro de refletância

Na figura 18 é mostrado o espectro de refletância a temperatura ambiente do composto estudado. A intensidade da luz incidente na amostra que foi refletida pela sua superfície é cerca de 40% entre 450 nm e 550 nm e de 45% entre 725 nm e 800 nm. Esse resultado está de acordo com a coloração azul ( $\lambda = 450$  nm) da amostra.

A análise desse espectro foi baseada no diagrama de Tanabe-Sugano para a configuração d<sup>7</sup> (íons Co<sup>2+</sup>) em simetria tetraédrica, equivalente ao diagrama para a configuração d<sup>3</sup> em simetria octaédrica. Os “*dips*” (regiões em que há uma pequena depressão seguida de uma pequena subida) na Figura 18, localizados em 590 nm, 613 nm, 640 nm e 678 nm, foram associados, respectivamente, as transições proibidas por spin  ${}^4A_2({}^4F) \rightarrow {}^2A_1({}^2G)$ ,  ${}^4A_2({}^4F) \rightarrow {}^2T_1({}^2G)$  e  ${}^4A_2({}^4F) \rightarrow {}^2E({}^2G)$  e a transição permitida por spin  ${}^4A_2({}^4F) \rightarrow {}^4T_1({}^4P)$ , para íons Co<sup>2+</sup> em sítios de simetria tetraédrica (TANABE; SUGANO, 1954a; TANABE; SUGANO, 1954b). As transições permitidas por spin são aquelas entre estados de mesma multiplicidade de spin, como por exemplo, entre os estados gerados por <sup>4</sup>F e <sup>4</sup>P. As cha-

Figura 18 - Espectro de refletância da amostra  $\text{LiZnNbO}_4:\text{Co}^{2+}$  (0,1%)

Legenda: Espectro de refletância da amostra na forma de pastilha, obtido à pressão atmosférica e à temperatura ambiente.

Fonte: O autor, 2017.

madras transições proibidas por spin são aquelas entre estados de multiplicidade de spin diferentes, como por exemplo, entre os estados  $^4F$  e  $^2G$ .

As energias das transições observadas são:  $^4A_2(^4F) \rightarrow ^2A_1(^2G) = 16949 \text{ cm}^{-1}$ ,  $^4A_2(^4F) \rightarrow ^2T_1(^2G) = 16313 \text{ cm}^{-1}$ ,  $^4A_2(^4F) \rightarrow ^2E(^2G) = 15625 \text{ cm}^{-1}$  e  $^4A_2(^4F) \rightarrow ^4T_1(^4P) = 14749 \text{ cm}^{-1}$ . Os parâmetros Dq, B e C são obtidos a partir dos diagramas de TS (TANABE; SUGANO, 1954a; TANABE; SUGANO, 1954b), usando o método descrito em (SOSMAN et al., 2008). Podemos extrair diretamente do diagrama de TS (Figura 6) os seguintes valores para E/B para cada uma das transições acima:  $E_1/B_1 = ^2A_1(^2G)/B_1 = 21,11$ ,  $E_2/B_2 = ^2T_1(^2G)/B_2 = 20,27$ ,  $E_3/B_3 = ^2E(^2G)/B_3 = 19,44$  e  $E_4/B_4 = ^4T_1(^4P)/B_4 = 19,17$ . Com esses valores, obtemos  $B_1 = 802,88 \text{ cm}^{-1}$ ,  $B_2 = 804,78 \text{ cm}^{-1}$ ,  $B_3 = 803,75 \text{ cm}^{-1}$ ,  $B_4 = 769,38 \text{ cm}^{-1}$  e  $\bar{B} = 798 \text{ cm}^{-1}$ . Usando  $Dq/B = 0,25$  a partir do diagrama de TS da Figura 6, o valor de Dq encontrado foi  $200 \text{ cm}^{-1}$ . Usando a equação (13), o valor  $C = 3591 \text{ cm}^{-1}$  foi calculado. Os valores obtidos para os parâmetros B, C e Dq são aqueles esperados para o  $\text{Co}^{2+}$  em sítios tetraédricos (KRSMANOVIĆ et al., 2011; CHEN et al., 2011; SOSMAN et al., 1994; SOSMAN; ABRITTA, 1992).

A tabela 4 mostra a relação entre os níveis adjacentes de energia com  $Dq/B = 0,25$ , tal que podemos ver que a diferença percentual é menor do que 2%. Dessa forma, as atribuições estão em concordância com a teoria de TS para íons  $d^7$  em sítios tetraédricos.

Tabela 4 - Relação entre os níveis de energia adjacentes.

Níveis de energia	Valores esperados	Valores obtidos	Diferença (%)
$^2A_1(^2G)/^2T_1(^2G)$	1,06	$1,04 \pm 0,06$	1,90
$^2T_1(^2G)/^2E(^2G)$	1,04	$1,05 \pm 0,06$	1,00
$^2E(^2G)/^4T_1(^4P)$	1,04	$1,06 \pm 0,06$	1,90

Legenda: Relação entre os níveis de energia adjacentes do  $\text{LiZnNbO}_4:\text{Co}^{2+}$  com  $Dq/B = 0,25$ .

Os valores esperados foram obtidos a partir do digrama de TS (Figura 6)

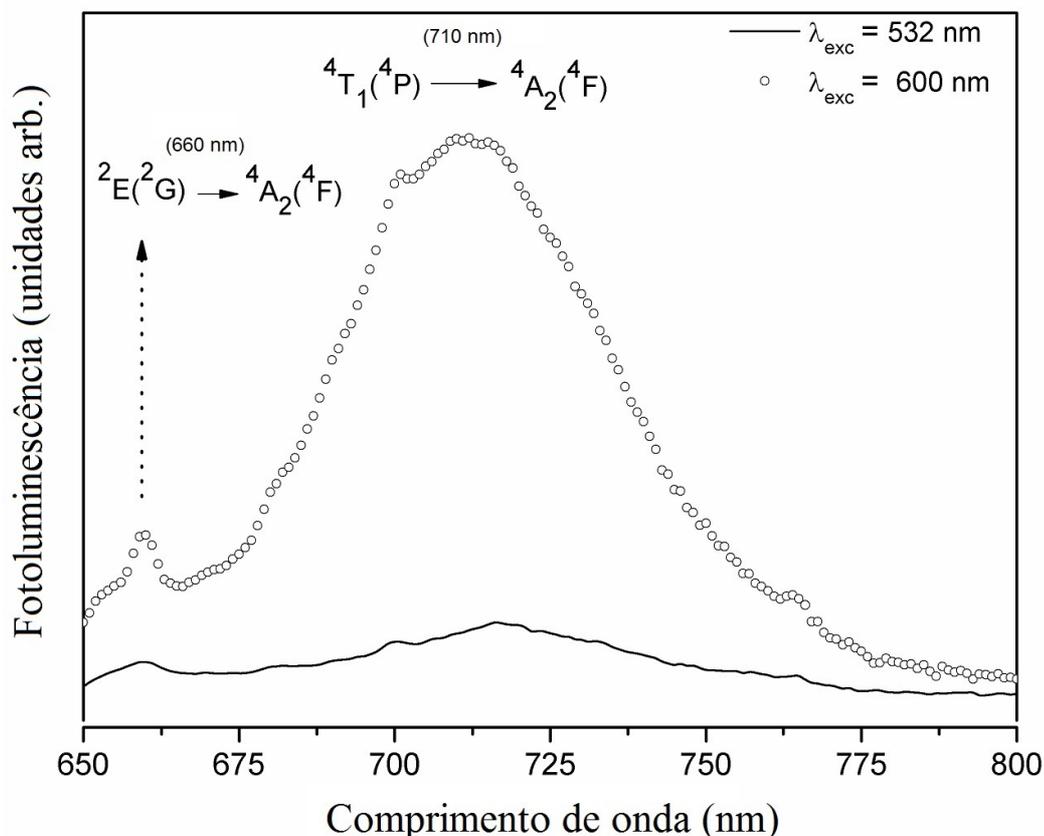
Fonte: O autor, 2017.

### 3.3 Análise dos espectros de fotoluminescência

#### 3.3.1 Emissão

O espectro de emissão do  $\text{LiZnNbO}_4:\text{Co}^{2+}$  (0,1%) a temperatura ambiente (Figura 19) foi obtido utilizando o equipamento Espectrofluorímetro *QuantaMaster UV-VIS*, com lâmpada de Xenônio com emissão em 532 nm (linha sólida) e 600 nm (círculos abertos) e pulsada com uma frequência de 200 Hz. O sinal foi maximizado para cada comprimento de onda detectado. Na Figura 19, o espectro excitado com 600 nm apresenta uma banda

Figura 19 - Espectro de emissão, excitado com 532 nm (linha sólida) e 600 nm (círculos abertos).



Legenda: Espectro de emissão da amostra LiZnNbO<sub>4</sub>:Co<sup>2+</sup> (0,1%), na forma de pastilha, obtido à pressão atmosférica e à temperatura ambiente, excitado com 532 nm (linha sólida) e 600 nm (círculos abertos).

Fonte: O autor, 2017.

larga entre 650 nm e 800 nm, com baricentro (máximo de intensidade) em 710 nm e um pequeno e estreito pico em 660 nm.

São características dos metais de transição, como o íon Co<sup>2+</sup>, que as bandas largas em um espectro de emissão sejam atribuídas às transições entre níveis de energia que dependem fortemente da intensidade do campo cristalino, e as bandas intensas, sejam atribuídas às transições eletrônicas permitidas por spin. De acordo com o diagrama de Tanabe-Sugano para configurações  $d^7$  (Figura 6) e a Figura 19, a transição de energia atribuída para a banda com baricentro em 710 nm, foi a  ${}^4T_1({}^4P) \rightarrow {}^4A_2({}^4F)$ , que é uma transição eletrônica permitida por spin, e para o pequeno e estreito pico em 660 nm, foi a  ${}^2E_2({}^2G) \rightarrow {}^4A_2({}^4F)$ , que é uma transição proibida por spin.

Para sabermos se o espectro de fotoluminescência da Figura 20 é composto por uma superposição de bandas, é necessário a realização de medidas de emissão resolvida

na fase. Para isso, utilizaremos o espectrômetro *ACTON AM510*, com um laser de diodo de 532 nm como fonte de excitação e frequência do *chopper* em 200 Hz. A fase específica foi selecionada no *lock-in* para maximizar o sinal em 700 nm. Pode-se perceber que a fase que maximiza o sinal em 700 nm maximiza toda a banda entre 650 nm e 775 nm (Figura 20).

Algumas das vantagens de utilizar esse equipamento, é que a região de resposta da fotomultiplicadora *Newport Oriol 77348*, acoplada ao monocromador, é superior (de 160 nm até 900 nm) à do espectrofluorímetro (200 nm até 800 nm). Por isso, a medida foi feita até o comprimento de onda de 875 nm. Pode-se verificar a existência de uma banda na região de menor energia, entre 800 nm e 875 nm, como mostra a Figura 20.

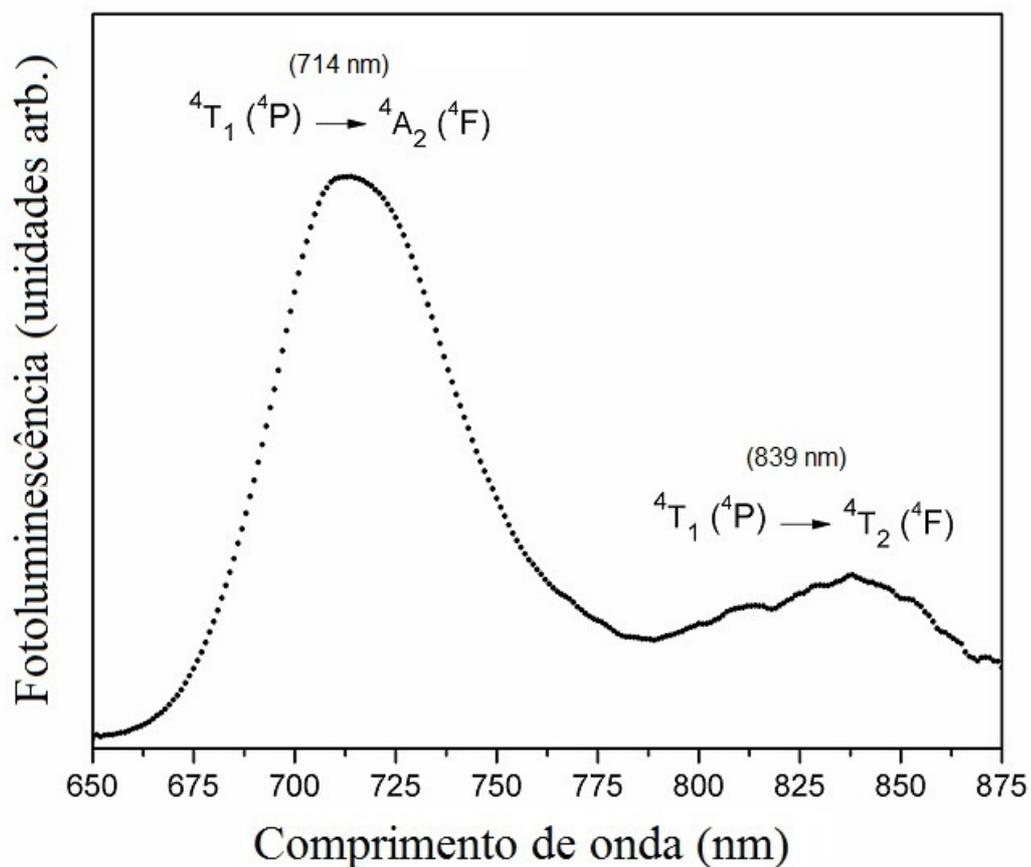
O espectro da Figura 20 apresenta duas bandas largas, uma com baricentro em 715 nm e a outra em 837 nm. As transições atribuídas a essas bandas são  ${}^4T_1({}^4P) \rightarrow {}^4A_2({}^4F)$  e  ${}^4T_1({}^4P) \rightarrow {}^4T_2({}^4F)$ , respectivamente. Na literatura (KRSMANOVIĆ et al., 2011; CHEN et al., 2011; SOSMAN et al., 1994; SOSMAN; ABRITTA, 1992), para o  $\text{Co}^{2+}$  em sítios tetraédricos, constam espectros semelhantes aos das Figuras 19 e 20 para amostras de óxidos. Os parâmetros de energia Dq, B e C foram calculados utilizando as posições 714 nm e 839 nm das bandas de emissão da Figura 20, junto com as matrizes de energia de TS (10), (11), (12) e (13) para o íon  $\text{Co}^{2+}$  em sítios tetraédricos. Os valores obtidos foram:  $Dq = 208 \text{ cm}^{-1}$ ,  $B = 795 \text{ cm}^{-1}$  e  $C = 3577 \text{ cm}^{-1}$ . As diferenças entre os valores dos parâmetros de energia Dq, B e C calculados através do espectro de emissão e os através do espectro de refletância são 3,8 %, 0,4 % e 0,4 %, respectivamente. Logo, os valores de Dq, B e C obtidos a partir da refletância e da luminescência estão em acordo.

### 3.3.2 Excitação

O espectro de excitação do  $\text{LiZnNbO}_4: \text{Co}^{2+}$  (0,1%) a temperatura ambiente monitorando a emissão em 710 nm é mostrado na Figura 21. A banda tem a forma e intensidade similares às bandas geradas pelo íon  $\text{Co}^{2+}$  em sítios tetraédricos de outras amostras (KRSMANOVIĆ et al., 2011; CHEN et al., 2011; SOSMAN; ABRITTA, 1992). O espectro mostra estruturas em 588 nm, 622 nm, 656 nm e 678 nm. A energia do nível  ${}^2E({}^2G)$  é praticamente independente do campo cristalino, como pode ser visto comparando a posição dessa transição no espectro de excitação e no de emissão. Dessa forma, o pico estreito localizado em 660 nm do espectro de emissão (Figura 19) foi associado com o ressalto em 656 nm no espectro de excitação. As flechas contidas no espectro indicam as posições das transições observadas do nível fundamental  ${}^4A_2({}^4F)$  para os níveis excitados  ${}^2A_1({}^2G)$ ,  ${}^2T_1({}^2G)$ ,  ${}^2E({}^2G)$  e  ${}^4T_1({}^4P)$  em 588 nm, 622 nm, 656 nm e 678 nm, respectivamente.

Utilizando o mesmo procedimento para calcular os parâmetros de energia no es-

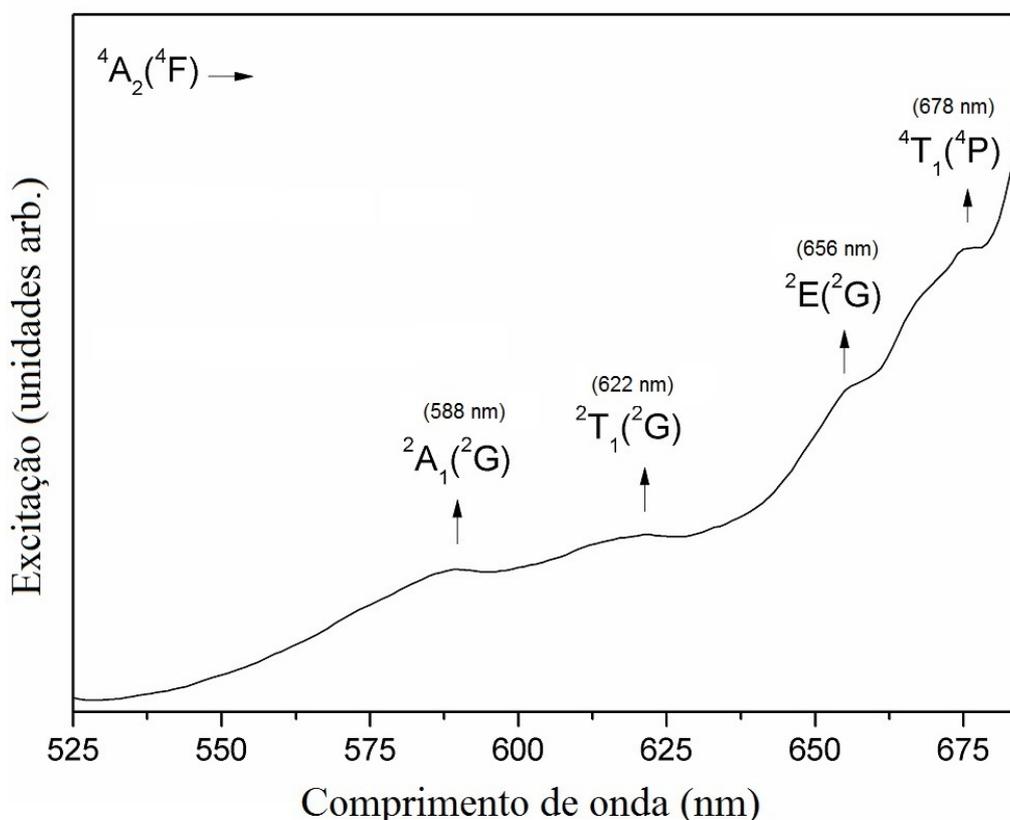
Figura 20 - Espectro de emissão excitado com *laser* 532 nm e com o sinal maximizado em 700 nm.



Legenda: Espectro de emissão resolvida na fase da amostra  $\text{LiZnNbO}_4:\text{Co}^{2+}$  (0,1%), na forma de pastilha, obtido à pressão atmosférica e à temperatura ambiente. Espectro obtido com o sinal maximizado em 700 nm, excitado com linha *laser* de comprimento de onda 532 nm.

Fonte: O autor, 2017.

Figura 21 - Espectro de excitação do  $\text{LiZnNbO}_4:\text{Co}^{2+}$  (0,1%) com emissão em 710 nm.



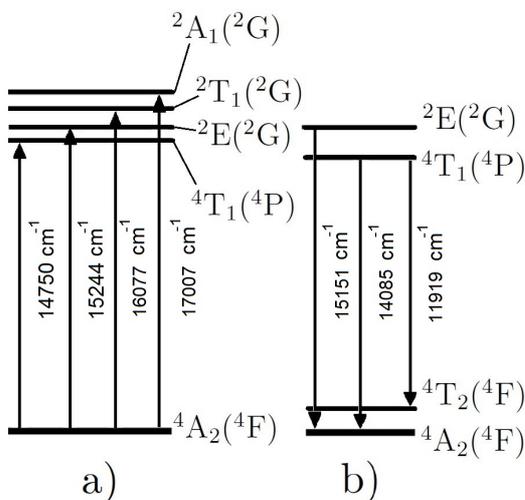
Legenda: Espectro de excitação da amostra obtido à pressão atmosférica e à temperatura ambiente. Espectro obtido monitorando a emissão em 710 nm.

Fonte: O autor, 2017.

pectro de refletância, obtemos  $Dq = 198 \text{ cm}^{-1}$ ,  $B = 796 \text{ cm}^{-1}$  e  $C = 3582 \text{ cm}^{-1}$  para o espectro de excitação. Estes resultados estão de acordo com os calculados anteriormente nessa dissertação e com outros resultados de materiais dopados com  $\text{Co}^{2+}$  (KRSMANOVIC et al., 2011; CHEN et al., 2011; SOSMAN; ABRITTA, 1992). A Figura 22 mostra o diagrama dos níveis de energia do  $\text{Co}^{2+}$  na rede hospedeira  $\text{LiZnNbO}_4$ , incluindo as transições de excitação e emissão identificadas nas figuras 19, 20 e 21.

Os espectros de excitação e de emissão da fase  $\text{LiNbO}_3$  foram observados anteriormente (KROL; BLASSE; POWELL, 1980). Naquele trabalho D. M. Krol e colaboradores mostraram a emissão e a excitação do  $\text{LiNbO}_3$ , na temperatura de 5K. O espectro de emissão era composto por uma banda larga entre 400 nm e 700 nm, com baricentro em 500 nm e a excitação por uma banda entre 250 nm e 400 nm, com baricentro em 300 nm. Verificamos assim que a emissão e a excitação do  $\text{LiNbO}_3$  estão fora do intervalo

Figura 22 - Diagrama dos níveis de energia do  $\text{Co}^{2+}$ .



Legenda: Diagrama dos níveis de energia do  $\text{Co}^{2+}$  na rede hospedeira  $\text{LiZnNbO}_4$ . a) excitação e b) emissão.

Fonte: O autor, 2017.

observado nas Figuras 19, 20 e 21, e com isso os espectros apresentados nessa dissertação são atribuídos ao  $\text{Co}^{2+}$  na fase  $\text{LiZnNbO}_4$ .

### 3.3.3 Tempo de decaimento

A intensidade da luminescência pode ser definida como (BARTOLO, 2010):

$$I(t) = I_0 e^{-t/\tau} \quad (16)$$

Tal que:

$I(t)$ : é a intensidade no instante  $t$

$I_0$ : é a intensidade no instante inicial da emissão

$\tau$ : é uma constante chamada de tempo de vida radiativo, ou tempo de decaimento radiativo.

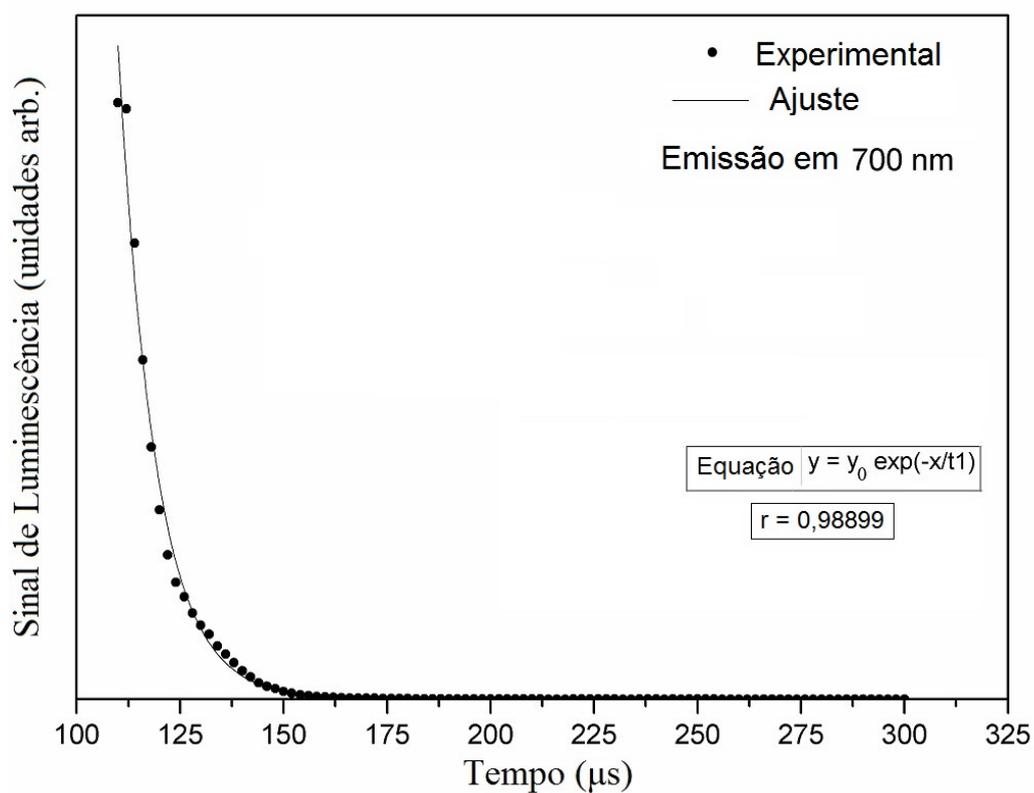
Da equação (16) temos que, quando  $t = \tau$ , a intensidade da luminescência será

dada por:

$$I = I_0 e^{-t/\tau} \quad (17)$$

Ou seja, o tempo de vida radiativo será o instante de tempo após o início do decaimento cuja intensidade da luminescência é  $1/e$  da intensidade inicial.

A Figura 23 mostra a curva de decaimento da luminescência, modulada a 200 Hz, do  $\text{LiZnNbO}_4:\text{Co}^{2+}$  a temperatura ambiente para a transição  ${}^4\text{T}_1({}^4\text{P}) \rightarrow {}^4\text{A}_2({}^4\text{F})$ , com emissão em 700 nm e excitada com 600 nm. Os dados experimentais foram ajustados por uma função exponencial, característica das transições radiativas. O tempo de decaimento ou tempo de vida da transição medido foi de  $9 \mu\text{s}$ . Esse resultado está de acordo com valores prévios para as transições eletrônicas permitidas por spin para o  $\text{Co}^{2+}$  em sítios tetraédricos em outros compostos (SOSMAN; ABRITTA, 1992; ORERA et al., 1993). Transições proibidas por spin geralmente mostram tempo de vida radiativo da ordem de ms. Medidas de tempo de vida nas outras bandas não foram possíveis pela baixa intensidade observada.

Figura 23 - Curva de decaimento da luminescência do  $\text{LiZnNbO}_4:\text{Co}^{2+}(0,1\%)$ .

Legenda: Curva de decaimento da luminescência, modulada a 200 Hz, do  $\text{LiZnNbO}_4:\text{Co}^{2+}(0,1\%)$  na temperatura ambiente e pressão atmosférica, para a transição  ${}^4\text{T}_1({}^4\text{P}) \rightarrow {}^4\text{A}_2({}^4\text{F})$ , com emissão em 700 nm, excitada com 600 nm.

Fonte: O autor, 2017.

## CONCLUSÃO

A fotoluminescência do  $\text{LiZnNbO}_4$  dopado com 0,1% de  $\text{Co}^{2+}$  foi investigada pela primeira vez nessa dissertação. As amostras foram produzidas pelo método de acetato e estas apresentaram coloração azul intensa, característica do  $\text{Co}^{2+}$  tetraédrico.

Os dados de difração de raios X indicam a formação de duas fases: a fase principal  $\text{LiZnNbO}_4$ , com 96,5% da massa total da amostra e a fase secundária  $\text{LiNbO}_3$ , com 3,5% da massa total da amostra. A pequena quantidade da fase secundária em nossa amostra aliada à baixa quantidade de íons  $\text{Co}^{2+}$  para substituição leva a uma baixíssima possibilidade de ocupação dos íons  $\text{Co}^{2+}$  na fase  $\text{LiNbO}_3$ . Portanto consideramos que todos os espectros ópticos obtidos são devido ao íon  $\text{Co}^{2+}$  na rede cristalográfica principal  $\text{LiZnNbO}_4$ .

O espectro de refletância mostra um fraco sinal na região do vermelho e um forte na região do azul no espectro óptico. Isso é associado à coloração azul intensa da amostra. As bandas observadas correspondem às transições proibidas por spin do nível fundamental  $^4\text{A}_2(^4\text{F})$  para os níveis excitados  $^2\text{A}_1(^2\text{G})$ ,  $^2\text{T}_1(^2\text{G})$  e  $^2\text{E}(^2\text{G})$ , localizadas em 590 nm, 613 nm e 640 nm, respectivamente, e à transição permitida por spin do nível fundamental  $^4\text{A}_2(^4\text{F})$  para o nível excitado  $^4\text{T}_1(^4\text{P})$ , localizada em 678 nm, todas associadas aos íons  $\text{Co}^{2+}$  em sítios de simetria tetraédrica. A partir do espectro de refletância e baseado no diagrama de Tanabe-Sugano para configuração eletrônica  $d^3$  em sítios octaédricos (equivalente ao diagrama para configuração eletrônica  $d^7$  em sítios tetraédricos), as energias dos parâmetros  $\text{Dq} = 200 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\text{B} = 798 \text{ cm}^{-1}$  e  $\text{C} = 3591 \text{ cm}^{-1}$  foram calculadas.

O espectro de fotoluminescência mostrou uma banda larga e contínua entre 650 nm e 875 nm, associada às seguintes transições do  $\text{Co}^{2+}$  tetraédrico:  $^4\text{T}_1(^4\text{P}) \rightarrow ^4\text{A}_2(^4\text{F})$  e  $^4\text{T}_1(^4\text{P}) \rightarrow ^4\text{T}_2(^4\text{F})$ , localizadas em 715 nm e 837 nm, respectivamente. A partir desse espectro, os parâmetros de energia  $\text{Dq} = 208 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\text{B} = 795 \text{ cm}^{-1}$  e  $\text{C} = 3577 \text{ cm}^{-1}$  foram obtidos. O valor medido de tempo de vida foi de 9  $\mu\text{s}$ , característico de transições permitidas por spin do  $\text{Co}^{2+}$  em sítios tetraédricos.

O espectro de excitação mostrou diversas bandas que foram atribuídas às transições do nível fundamental  $^4\text{A}_2(^4\text{F})$  para os níveis excitados  $^2\text{A}_1(^2\text{G})$ ,  $^2\text{T}_1(^2\text{G})$ ,  $^2\text{E}(^2\text{G})$  e  $^4\text{T}_1(^4\text{P})$  em 588 nm, 622 nm, 656 nm e 678 nm, respectivamente, e são as mesmas observadas no espectro de refletância. Nos intervalos de comprimento de onda investigados, todos os centros absorvedores também são emissores. Esse fato é importante porque quando um centro não emissor está presente, a luminescência da impureza desejada (no nosso caso o  $\text{Co}^{2+}$ ) pode ser absorvida por esse centro, diminuindo a intensidade da emissão. Os valores de energia obtidos a partir do espectro de excitação foram:  $\text{Dq} = 198 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\text{B} = 796 \text{ cm}^{-1}$  e  $\text{C} = 3582 \text{ cm}^{-1}$ . Esses valores são característicos do íon  $\text{Co}^{2+}$  em sítios tetraédricos.

O parâmetro  $Dq$  para o  $\text{Co}^{2+}$  em sítios tetraédricos obtido, é mais fraco do que muitos outros relatados na literatura (geralmente perto de  $400 \text{ cm}^{-1}$  (WOOD; REMEIKA, 1967; KULESHOV et al., 1993)). A vantagem de um valor pequeno para o parâmetro de campo cristalino para configuração  $d^7$  tetraédrica é que, nesse caso, os níveis excitados de energia são próximos. Devido a isso, é mais fácil que um átomo em um estado excitado decaia por transições não-radiativas para o nível de energia inferior (adjacente), a partir do qual a luminescência ocorrerá.

Para resumir, as medidas cristalográficas e ópticas caracterizam o sistema  $\text{Co}^{2+}$  como um centro emissor substituindo o  $\text{Zn}^{2+}$  tetraedricamente coordenado no sítio  $\text{LiZnNbO}_4$ . O  $\text{LiZnNbO}_4:\text{Co}^{2+}$  é um material em que os óxidos precursores usados são baratos, o método de preparo é fácil, o tempo do tratamento térmico é curto, e o composto apresenta uma banda de emissão larga e intensa. A cor azul intensa e a refletância de 40% da luz incidente pode ser interessante para a indústria de pigmentação.

## REFERÊNCIAS

- ABRAHAMAS, S. C.; REDDY, J. M.; BERNSTEIN, J. L. Ferroelectric lithium niobate. 3. single crystal x-ray diffraction study at 24°C. *J. of Phys. Chem. Solid*, [S.l.], v. 27, n. 6, p. 997 – 1012, 1966.
- BARTOLO, B. *Optical Interactions in Solids*. 2nd. ed. [S.l.]: WORLD SCIENTIFIC, 2010.
- BOGGS, S.; KRINSLEY, D. *Application of cathodoluminescence imaging to the study of sedimentary rocks*. Cambridge: Cambridge University Press, 2006.
- CHADORBAFZADEH, M.; BAGHSHAHI, S.; MOHEBI, M. M. Synthesis and spectra characterization of  $\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$  nanosized pigments by gel combustion method. *Ceramics - Silikaty*, [S.l.], v. 56, n. 4, p. 301–305, 2012.
- CHEN, L. 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. *J. Non. Cryst. Solids.*, [S.l.], v. 357, n. 19, p. 3486 – 3489, 2011.
- CHEN, Y. Microwave dielectric properties of  $(\text{Mg}_{(1-x)}\text{Co}_x)_2\text{SnO}_4$  ceramics for application in dual-band inverted-e-shaped monopole antenna. *IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control*, IEEE, [S.l.], v. 58, n. 12, 2011.
- CRUM, L. A.; ROY, R. A. Sonoluminescence. *Phys. Today*, [New York, American Institute of Physics], [S.l.], v. 47, n. 9, p. 22–30, 1994.
- DENISOV, I. A. et al.  $\text{Co}^{2+}:\text{LiGa}_5\text{O}_8$  saturable absorber passive q switch for  $1.34\mu\text{m}$   $\text{Nd}^{3+}:\text{YAlO}_3$  and  $1.54\mu\text{m}$   $\text{Er}^{3+}$ :glass lasers. *Appl. Phys. Lett.*, [S.l.], v. 77, n. 16, p. 2455–2457, 2000.
- FARAZ, A.; MAQSOOD, A.; AHMAD, N. M. Structural and electrical properties of magnetic ceramics of  $\text{Co}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  spinel nanoferrites. *Adv. Appl. Ceram.*, [S.l.], v. 111, n. 4, p. 228–236, 2012.
- FERNÁNDEZ-OSORIO, A.; PINEDA-VILLANUEVA, E.; CHÁVEZ-FERNÁNDEZ, J. Synthesis of nanosized  $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{Al}_2\text{O}_4$  spinels: New pink ceramic pigments. *Mater. Res. Bull.*, [S.l.], v. 47, n. 2, p. 445 – 452, 2012.
- FERRIOL, M.; LECOCQ, S. Structural characterization of  $\text{ZnLiNbO}_4$ . *Eur. J. Inorg. Chem.*, [S.l.], v. 35, n. 10, p. 707 – 714, 1998.
- FERRIOL, M. et al. Laser heated pedestal growth and characterization of zinc lithium niobate crystals. *J. Cryst. Growth*, [S.l.], v. 197, n. 1, p. 221 – 227, 1999.
- FRIEDFELD, M. R. et al. Cobalt precursors for high-throughput discovery of base metal asymmetric alkene hydrogenation catalysts. *Sci.*, American Association for the Advancement of Science, [S.l.], v. 342, n. 6162, p. 1076–1080, 2013.
- GEETA, R.; BINAY, K. Observation of non-linear optical and photoluminescence properties in ferroelectric  $0.94[\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3] - 0.06\text{LiNbO}_3$  single crystals. *Mater. Lett.*, [S.l.], v. 143, p. 105 – 107, 2015.

- Ghiban, B. et al. Structural characterization of a new cobalt alloy for dental applications. *J. Optoelectron. Adv. M.*, [S.l.], v. 15, n. 7-8, p. 911–917, 2013.
- HUANFU, Z. et al. Enhanced sintering ability and microwave dielectric properties of LiZnNbO<sub>4</sub> ceramics with pretreatment of raw materials. *J. Alloys Compd.*, [S.l.], v. 665, p. 113 – 118, 2016.
- JCPDS-ICDD. [S.l.]: Newtown Square, 2002.
- KARLSSON, G. et al. Diode-pumped Er–Yb:glass laser passively q switched by use of Co<sup>2+</sup>:MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> as a saturable absorber. *Appl. Opt.*, OSA, [S.l.], v. 39, n. 33, p. 6188–6192, Nov 2000.
- KIRSH, Y. Kinetic analysis of thermoluminescence. *Phys. stat. sol. (a)*, WILEY-VCH Verlag, [S.l.], v. 129, n. 1, p. 15–48, 1992.
- KITTEL, C. *Introduction to Solid State Physics*. 8th ed. ed. [S.l.]: Wiley, 2005. ISBN 9780471415268.
- KROL, D. M.; BLASSE, G.; POWELL, R. C. The influence of the li/nb ratio on the luminescence properties of LiNbO<sub>3</sub>. *J. Chem. Phys.*, [S.l.], v. 73, n. 1, p. 163–166, 1980.
- KRSMANOVIĆ, R. M. et al. 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. *Appl. Phys. A*, [S.l.], v. 104, n. 1, p. 483–492, Jul 2011.
- KULESHOV, N. V. et al. Absorption and luminescence of tetrahedral co<sup>2+</sup> ion in mgal<sub>2</sub>o<sub>4</sub>. *J. Lumin.*, [S.l.], v. 55, n. 5, p. 265 – 269, 1993.
- LOPEZ A.; MENDES, G.; HONORATO A.; NASCIMENTO M.P.; FONTES M. Novo método de fabricação do supercondutor de YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub> para aplicação na divulgação em ensino de física. *Notas Técnicas: CBPF*, [S.l.], v. 3, n. 3, p. 24–28, 2013.
- LUMINESCENCE and second harmonic generation in Eu<sup>2+</sup>/Eu<sup>3+</sup> embedded B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : LiNbO<sub>3</sub> non-linear glass–ceramics. *Opt. Mater. (Amst.)*, [S.l.], v. 33, n. 11, p. 1732 – 1736, 2011.
- MALYAREVICH, A. M.; YUMASHEV, K. V. Saturable absorbers based on tetrahedrally coordinated transition-metal ions in crystals (review). *J. Appl. Spectrosc.*, [S.l.], v. 76, n. 1, p. 1–43, Jan 2009.
- MARFUNIN, A.S. *Physics of minerals and inorganic materials: an introduction*. [S.l.]: Springer, 1979. ISBN 9783540089827.
- MARFUNIN, A. S. *Spectroscopy, Luminescence and Radiation Centers in Minerals*. 1. ed. [S.l.]: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1979. ISBN 978-3-642-67114-2, 978-3-642-67112-8.
- MARIN S.J.AND O'KEEFFE, M.; PARTIN, D.E. Structures and crystal chemistry of ordered spinels: LiFe<sub>5</sub>O<sub>8</sub>, LiZnNbO<sub>4</sub>, and Zn<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub>. *J. Solid State Chem.*, [S.l.], v. 113, n. 2, p. 413 – 419, 1994.
- MU, C. et al. Room temperature magnetic and dielectric properties of cobalt doped cacu<sub>3</sub>ti<sub>4</sub>o<sub>12</sub> ceramics. *J. Appl. Phys.*, [S.l.], v. 117, n. 17, p. 17B723, 2015.

- NIKOLIĆ, M. V. et al. Far infrared reflectance of sintered  $\text{Zn}_2\text{TiO}_4$ . *J. Mater. Sci.*, [S.l.], v. 43, n. 16, p. 5564–5568, Aug 2008.
- OLIVEIRA, H. P. M. de et al. Dispositivos poliméricos eletroluminescentes. *Quím. Nova*, scielo, [S.l.], v. 29, p. 277 – 286, 04 2006.
- OPTICS, Ocean. *Example Setups*. [s.n.], 2017. Disponível em: <https://oceanoptics.com/knowledge-support/example-setups/>. Acesso em: 17 jun. 2017.
- OPTICS, Ocean. *USB4000 Optical Bench Options*. [s.n.], 2017. Disponível em: <https://oceanoptics.com/product-details/usb4000-optical-bench-options/#1>. Acesso em: 17 jun. 2017.
- ORERA, V. M. et al. Luminescence of tetrahedrally coordinated  $\text{Co}^{2+}$  in zirconia. *J. Phys. Condens. Matter*, v. 5, n. 22, p. 3717, 1993.
- 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. *J Adv Ceram*, [S.l.], v. 4, n. 4, p. 267–271, Dec 2015.
- PODLIPENSKY, A. V. et al.  $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$  and  $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$  saturable-absorber q switches for  $1.54\mu\text{m}$  Er:glass lasers. *Opt. Lett.*, OSA, [S.l.], v. 24, n. 14, p. 960–962, Jul 1999.
- RASOULI, S.; DANAEE, I.; PANAH, N. B. Electrochemical investigation of anticorrosive properties of nano-crystalline  $\text{Zn}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}$  green ceramic pigments synthesized by microwave-assisted gel combustion method. *J. Indian Chem. Soc.*, [S.l.], v. 88, n. 7, p. 969–976, 2011.
- RESTREPO, J. H. S. *Filmes finos de Sistemas Moleculares Orgânicos Dopados: Estudo da influência dos métodos de deposição nas propriedades ópticas e elétricas*. 2011. 163 f. Dissertação (Mestrado em Física) — Departamento de Física, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2011.
- ROUSSET, A. et al. Electrical properties of  $\text{Mn}_{3-x}\text{Co}_x\text{O}_4$  ( $0 \leq x \leq 3$ ) ceramics: An interesting system for negative temperature coefficient thermistors. *Int. J. Appl. Ceram. Tec.*, [S.l.], v. 10, n. 1, p. 175–185, 2013.
- SANTOS R.M.S.; SANTOS, M.F.; COSTA M.F.D. Quimioluminescência e bioluminescência. *Quím. Nova*, [S.l.], v. 16, n. 3, p. 200–209, 1993.
- SHANNON, R. D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallogr., A, Found. Crystallogr.*, [S.l.], v. 32, n. 5, p. 751–767, Sep 1976.
- SOSMAN, L. P.; ABRITTA, T. Optical spectroscopy of  $\text{MgGa}_2\text{O}_4:\text{Co}^{2+}$ . *Solid State Commun.*, [S.l.], v. 82, n. 10, p. 801 – 803, 1992.
- SOSMAN, L. P. et al. Photoacoustic spectroscopy of  $\text{Co}^{2+}$  in  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  and  $\text{MgGa}_2\text{O}_4$ . *Chem. Phys. Lett.*, [S.l.], v. 227, n. 4, p. 485 – 489, 1994.
- SOSMAN, L. P. et al. Dependence of  $\text{MgGa}_2\text{O}_4:\text{Co}^{2+}$  photoluminescence on temperature and impurity concentration. *J. Opt. A: Pure Appl. Opt.*, [S.l.], v. 10, n. 10, p. 104025, 2008.

- STULTZ, R. D. et al. Divalent uranium and cobalt saturable absorber q-switches at 1,5 $\mu$ m. *Adv. Solid State Lasers*, Optical Society of America, [S.l.], p. QS7, 1995.
- TANABE, Y.; SUGANO, S. On the absorption spectra of complex ions. i. *J. Phys. Soc. Jpn.*, [S.l.], v. 9, n. 5, p. 753–766, 1954.
- TANABE, Y.; SUGANO, S. On the absorption spectra of complex ions ii. *J. Phys. Soc. Jpn.*, [S.l.], v. 9, n. 5, p. 766–779, 1954.
- 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*. 2. ed. [S.l.]: Wiley, 2011. ISBN 0470746963,9780470746967,0470746955,9780470746950.
- WOOD, D. L.; REMEIKA, J. P. Optical absorption of tetrahedral  $\text{Co}^{3+}$  and  $\text{Co}^{2+}$  in garnets. *J. of Chem. Phys.*, [S.l.], v. 46, n. 9, p. 3595–3602, 1967.
- YE, M. et al. Metal ions doped complex cobalt blue pigment research. *Adv. Mat. Res.*, Trans Tech Publications Ltd, [S.l.], v. 415, p. 194–199, 2012.
- YUMASHEV, K. V. et al. Nonlinear spectroscopy and passive q-switching operation of a  $\text{Co}^{2+}:\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}$  crystal. *J. Opt. Soc. Am. B*, OSA, [S.l.], v. 16, n. 12, p. 2189–2194, Dec 1999.
- ZAKOSKY-NEUBERGER, I. et al. Optical and luminescence properties of  $\text{Co}:\text{AgCl}_{0.2}\text{Br}_{0.8}$  crystals and their potential applications as gain media for middle-infrared lasers. *Appl. Phys. Lett.*, [S.l.], v. 99, n. 20, p. 201111, 2011.
- ZINK, J. I. Triboluminescence. *Acc. Chem. Res.*, [S.l.], v. 11, n. 8, p. 289–295, 1978.

## APÊNDICE A – Tipos de luminescência

A seguir descreveremos brevemente alguns fenômenos associados à luminescência, que são classificados de acordo com a energia de excitação e o meio no qual ocorrem.

### **Triboluminescência**

A triboluminescência (TBL) é a emissão de luz gerada quando energia mecânica é aplicada sobre um sólido. A TBL conecta as propriedades espectroscópicas, estruturais, mecânicas e elétricas dos sólidos. A origem da palavra vem do grego “*tribein*”, que significa friccionar. A primeira observação registrada de TBL, cujo autor é conhecido, foi feita por Francis Bacon, em 1605 (ZINK, 1978). Ele relatou que torrões de açúcar emitem luz quando triturados.

Os principais tipos de energia mecânica que geram a TBL são: pressão anisotrópica (a pressão não é a mesma em todas as direções) ou esmagamento de cristais, movimento de um fluido sobre a superfície de um sólido, choque térmico que causa tensão, trincamento ou mudanças de fase e cristalização rápida que também pode causar tensão ou trincamento.

### **Bioluminescência**

A bioluminescência (BL) é o processo de emissão de luz visível por organismos vivos, dentre eles: animais, plantas, bactérias e fungos. A emissão é decorrente de reações catalisadas por enzimas com alto rendimento quântico total, que é a razão entre os fótons produzidos e as moléculas reagidas. A química da BL, em geral, envolve oxigênio, um substrato (luciferina), que é um composto químico que sofre uma reação catalisada, ou seja, foi adicionado um catalisador com o objetivo de agilizar a velocidade da reação e uma enzima (luciferase) (SANTOS R.M.S.; SANTOS, 1993).

A BL acontece sob diversas formas, cujas quatro funções biológicas principais para o fenômeno são: iluminação, defesa, comunicação sexual e atração de presas. Um grande número de espécies bioluminescentes são marinhas, em contraste com as poucas espécies terrícolas (espécies adaptadas a vida em ambientes terrestres) e de água doce encontradas.

As reações bioluminescentes são ferramentas analíticas importantes na química clínica e na investigação científica. Temos como exemplo o vagalume, seu sistema bioluminescente é usado como um método universal de quantificação de ATP (adenosina trifosfato), que consiste num método amplamente utilizado para contagem de células, e também para a detecção de microorganismos como *Staphylococcus aureus* e *Leptospira*

*interrogans*, entre outros. Essa reação luminescente pode ser avaliada em processos biológicos como sangue, urina e plasma, como também no controle de qualidade de alimentos (SANTOS R.M.S.; SANTOS, 1993).

### Quimioluminescência

A quimioluminescência (QL) é a emissão de luz que ocorre como resultado de reações químicas. Esse tipo de luminescência ocorre devido à quebra de ligações químicas ricas em energia, tais como: peróxidos, hidroperóxidos ou 1,2-dioxetanos, e pode ocorrer nas fases gasosa, sólida ou líquida, sendo esta última a mais aplicada.

O fenômeno da QL foi introduzido em 1888, pelo alemão Eilhard Wiedeman (SANTOS R.M.S.; SANTOS, 1993). Já em 1928, outro alemão, H. Albrecht (SANTOS R.M.S.; SANTOS, 1993) descreveu as propriedades do luminol (5 amino-2, 3-dihidro-1, 4-ftalazinadiona), que é o composto quimioluminescente mais conhecido. O luminol, ao entrar em contato com tecidos biológicos, que podem ser facilmente encontrados no local de um crime, como sêmen e, principalmente, sangue, irá luminescer após ser irradiado por luz ultravioleta (UV).

Um episódio curioso aconteceu na Segunda Guerra Mundial, em que soldados japoneses utilizavam pó de Cypridina, um crustáceo muito comum nos mares japoneses, junto com saliva, originando uma luz azulada que os ajudava na leitura de mapas sem que os inimigos os notassem (SANTOS R.M.S.; SANTOS, 1993).

### Termoluminescência

A termoluminescência (TL) é a luz emitida de uma amostra sólida (comumente um isolante ou semicondutor) quando aquecida (sua temperatura pode ser tão baixa quanto o hélio líquido e tão alta quanto a temperatura ambiente) após ser irradiada por radiação eletromagnética, dentre elas: raios X com comprimento de onda ( $\lambda$ )  $\lambda = (10^{-8} \sim 10^{-11})$  m, raios gama  $\lambda < 10^{-12}$  m e luz ultravioleta (UV)  $\lambda = (4 \times 10^{-7} \sim 10^{-8})$  m (KIRSH, 1992). Uma peculiaridade de um material termoluminescente é que este não emitirá luz quando reaquecido após seu resfriamento, a menos que seja reexposto à radiação.

O fenômeno da TL pode ser usado para fins dosimétricos (dosímetro é um instrumento usado para a medição ou avaliação da dose absorvida durante uma exposição a radiações ionizantes) e também para datação arqueológica e geológica. Além disso, a TL tem se mostrado útil para o estudo de defeitos na rede cristalina que atuam como “armadilhas” para elétrons e buracos.

## Eletroluminescência

A eletroluminescência (EL) é um processo de emissão de luz gerado através de excitação eletrônica, pela passagem de corrente elétrica através do material. A EL pode ocorrer em materiais inorgânicos semicondutores, cristais orgânicos e polímeros orgânicos (OLIVEIRA et al., 2006).

A EL foi descrita pela primeira vez por G. Destriau em 1936 (RESTREPO, 2011), em um composto de ZnS em forma de pó inserido numa matriz dielétrica. Na década de 1960, com o surgimento de novos materiais e técnicas experimentais, foi possível produzir dispositivos baseados na EL em níveis industriais, e que foram aplicados principalmente à iluminação.

Com os trabalhos de Roger Partridge em 1975 (RESTREPO, 2011), que conseguiu observar a EL em materiais poliméricos, e Ching W. Tang e Steven Van Slyke em 1987 (RESTREPO, 2011), que reportaram o desenvolvimento do primeiro diodo orgânico emissor de luz, a EL em materiais orgânicos tem sido objeto de muito interesse, tanto na área acadêmica como industrial.

A fabricação de dispositivos orgânicos deu início ao surgimento de novas tecnologias em iluminação, painéis solares e *display* de alta resolução. Uma destas aplicações é o dispositivo orgânico emissor de luz (OLED), que funciona devido ao processo de eletroluminescência e que é construído a partir da sobreposição de camadas de diferentes filmes orgânicos crescidos por diferentes técnicas de deposição.

## Sonoluminescência

A sonoluminescência (SL) é o processo onde a energia de uma onda sonora é convertida em flashes de luz. Para produzir a SL, uma bolha de ar deve estar suspensa em um fluido e ser bombardeada por ondas acústicas. A bolha formada dentro do recipiente receberá vibrações mecânicas geradas por um ultrassom e, após processos intermediários, luminescerá.

A SL foi descoberta em 1934 pelos físicos alemães H. Frenzel e H. Schultes (CRUM; ROY, 1994), na Universidade de Colônia (Alemanha). Eles observaram que, ao colocarem uma placa fotográfica em um recipiente com água e exposta a ondas acústicas, esta sofreu um escurecimento. Eles atribuíram esse resultado à luminescência do campo sonoro, hoje conhecida como sonoluminescência.

## Catodoluminescência

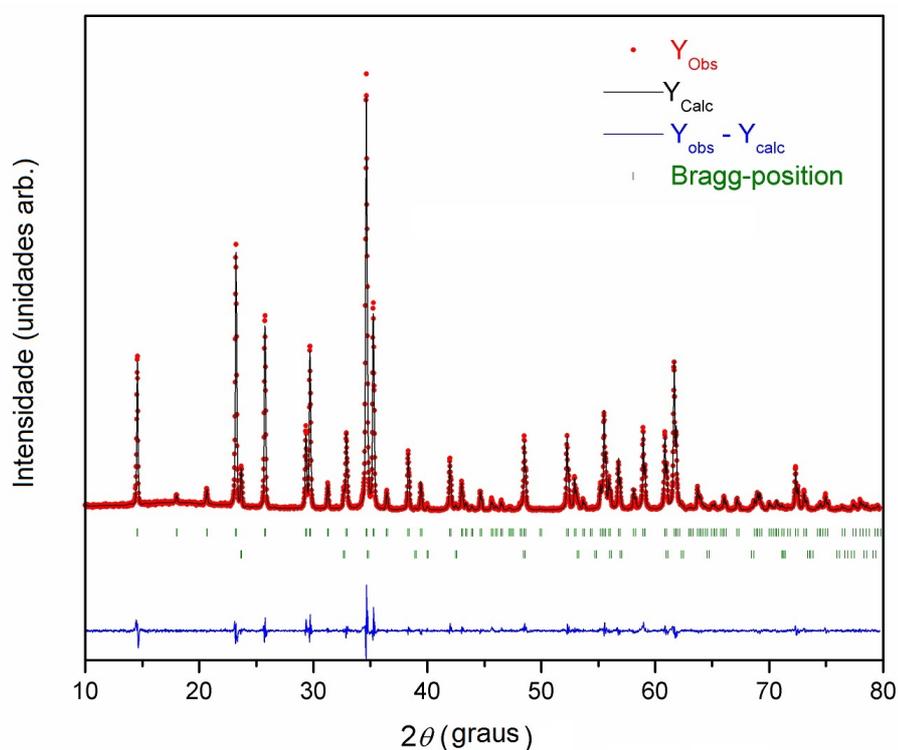
A catodoluminescência (CL) é o fenômeno de emissão de luz de uma amostra isolante ou semicondutora quando bombardeada por elétrons de alta energia através de um catodo (BOGGS; KRINSLEY, 2006). O sinal de CL é formado por fótons de três regiões do espectro eletromagnético (ultravioleta, visível e infravermelho), emitidos como resultado de transições eletrônicas entre as bandas de valência (são completamente ocupadas por elétrons e possuem baixa energia) e de condução (são parcialmente ocupadas por elétrons e possuem energia superior à de valência) nos semicondutores. E também por transições entre os níveis de energia dentro da banda proibida (região localizada entre a banda de valência e de condução) nos isolantes (materiais com ampla banda proibida).

A técnica da CL tem sido aplicada em uma grande variedade de problemas no campo da geologia, como identificação e reconhecimento de diferentes gerações de minerais, e da paleontologia, como detalhes de estruturas externas e internas de fósseis (BOGGS; KRINSLEY, 2006).

**APÊNDICE B** – Método de refinamento de Rietveld

A Figura 24 mostra o difratograma e o refinamento de Rietveld para a amostra  $\text{LiZnNbO}_4:\text{Co}^{2+}(0,1\%)$ . Os círculos correspondem aos dados observados ( $Y_{\text{obs}}$ ). Os dados calculados ( $Y_{\text{calc}}$ ) são mostrados por uma linha sólida e foram obtidos pela análise de Rietveld. A diferença entre os dados calculados e os observados é representada por uma linha sólida na parte inferior ( $Y_{\text{obs}} - Y_{\text{calc}}$ ).

Figura 24 - Difratograma e refinamento de Rietveld.

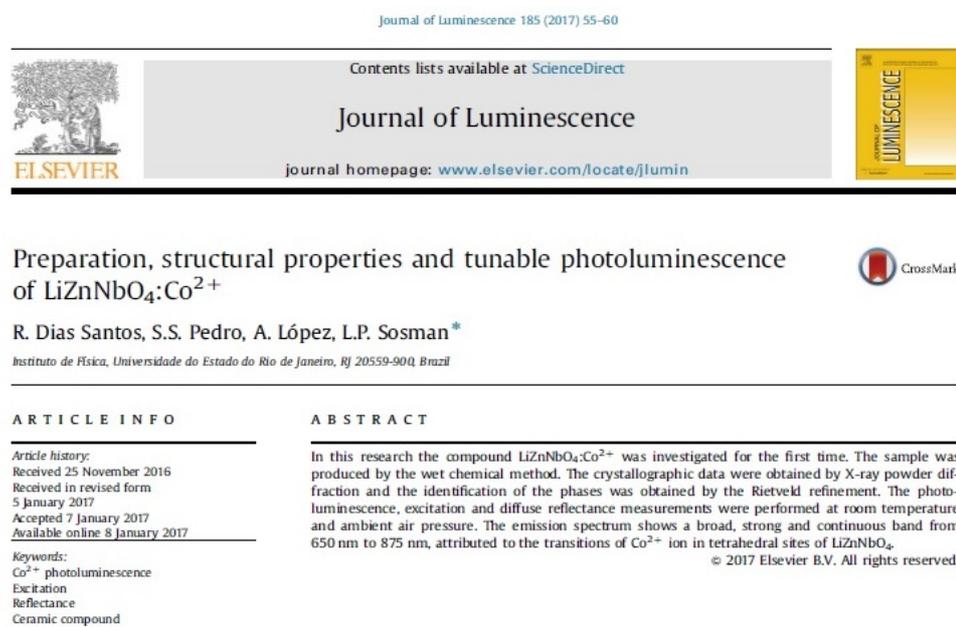


Legenda: Dados de difração de raios X e refinamento de Rietveld para o composto  $\text{LiZnNbO}_4:\text{Co}^{2+}(0,1\%)$ .

Fonte: O autor, 2017.

## ANEXO A – Artigo publicado

Figura 25 - Artigo publicado.



Legenda: Artigo publicado na revista *Journal of Luminescence*.

Fonte: O autor, 2017.