

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

Thiago Lemos Alvarenga



Programa de Pós-Graduação em Física  
Instituto de Física Armando Dias Tavares  
Universidade do Estado do Rio de Janeiro – UERJ

13 de fevereiro de 2020

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

- 1 Introdução
- 2 Campo Cristalino
- 3 Diagramas e Matrizes de Tanabe-Sugano
- 4 O composto  $Zn_2SnO_4$
- 5 Amostras
- 6 Técnicas Experimentais e Resultados Obtidos
  - Espectros de Emissão
  - Espectros de Excitação
  - Tempo de Vida Radiativo
- 7 Trabalhos Futuros

- 1 Introdução
- 2 Campo Cristalino
- 3 Diagramas e Matrizes de Tanabe-Sugano
- 4 O composto  $Zn_2SnO_4$
- 5 Amostras
- 6 Técnicas Experimentais e Resultados Obtidos
  - Espectros de Emissão
  - Espectros de Excitação
  - Tempo de Vida Radiativo
- 7 Trabalhos Futuros

# Introdução

$Zn_2SnO_4$  :  $Co^{2+}$  (0, 1%) obtido pelo método do estado sólido.

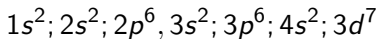
Compostos cerâmicos: Propriedades ópticas notáveis, longa vida útil, baixo custo e são amigáveis ao meio ambiente.

Materiais dopados com metais de transição: Alta refletância, ampla emissão e absorção (visível e infravermelho) e possuem bandas largas (luminescência sintonizável).

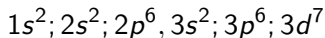
Aplicações:

- 1 Laser do estado sólido
- 2 Industria de pigmentos
- 3 Sensoriamento

## Distribuição eletrônica do cobalto



## Distribuição eletrônica do íon $Co^{2+}$



O nível mais energético é o **3d**, sendo preenchido parcialmente.

- 1 Introdução
- 2 Campo Cristalino**
- 3 Diagramas e Matrizes de Tanabe-Sugano
- 4 O composto  $Zn_2SnO_4$
- 5 Amostras
- 6 Técnicas Experimentais e Resultados Obtidos
  - Espectros de Emissão
  - Espectros de Excitação
  - Tempo de Vida Radiativo
- 7 Trabalhos Futuros

O campo cristalino pode ser considerado como o potencial eletrostático criado no local do íon dopante de camada incompleta, pelos ânions da rede denominados ligantes.

## Hamiltoniana do campo cristalino

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

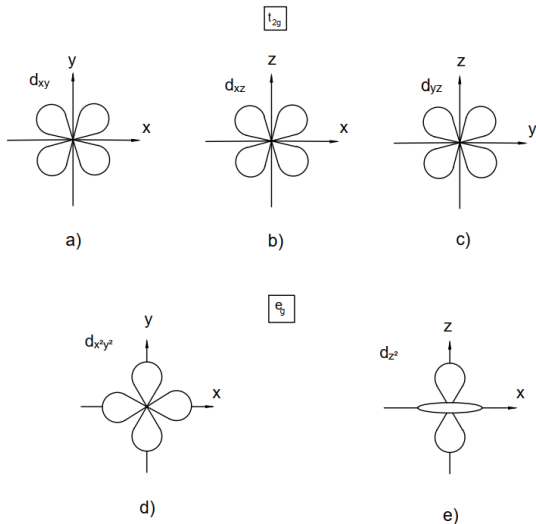
$\hat{H}_0$  representa a energia cinética somada à interação eletrostática elétron-núcleo;

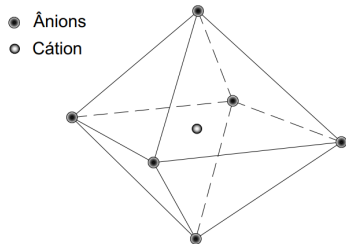
$\hat{H}_{ee}$  representa a interação eletrostática elétron-elétron ( $B$  e  $C$ );

$\hat{H}_{ls}$  representa o acoplamento spin orbita ( $\epsilon$ );

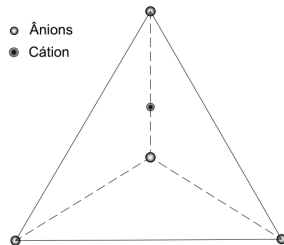
$\hat{H}_{cc}$  representa o termo do campo cristalino ( $Dq$ ).

# Orbitais eletrônicos dos átomos de configuração eletrônica d.





Simetria octaédrica.



Simetria tetraédrica.



## Características da simetria tetraédrica

- Possui menos ligantes;
- Os ligantes não estão apontados diretamente para nenhum orbital;

## Relação entre os parâmetros de campo cristalino

$$\Delta_{Tet} = -\frac{4}{9}\Delta_{Oct}$$

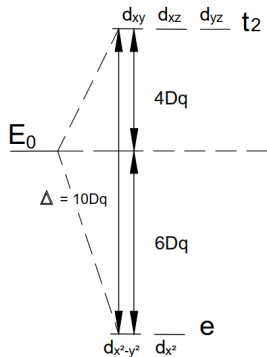
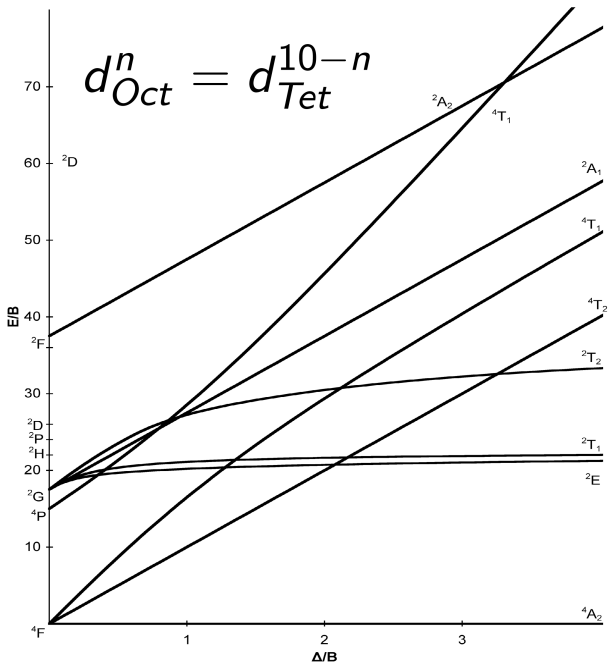


Figura: Desdobramento dos níveis de energia em simetria tetraédrica.

- 1 Introdução
- 2 Campo Cristalino
- 3 Diagramas e Matrizes de Tanabe-Sugano**
- 4 O composto  $Zn_2SnO_4$
- 5 Amostras
- 6 Técnicas Experimentais e Resultados Obtidos
  - Espectros de Emissão
  - Espectros de Excitação
  - Tempo de Vida Radiativo
- 7 Trabalhos Futuros



# Matrizes de Tanabe-Sugano

Para as transições observadas nesse trabalho foram utilizadas as seguintes matrizes de Tanabe-Sugano:

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

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

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

$$C = 4B$$

- 1 Introdução
- 2 Campo Cristalino
- 3 Diagramas e Matrizes de Tanabe-Sugano
- 4 O composto  $Zn_2SnO_4$**
- 5 Amostras
- 6 Técnicas Experimentais e Resultados Obtidos
  - Espectros de Emissão
  - Espectros de Excitação
  - Tempo de Vida Radiativo
- 7 Trabalhos Futuros

# O composto $Zn_2SnO_4$

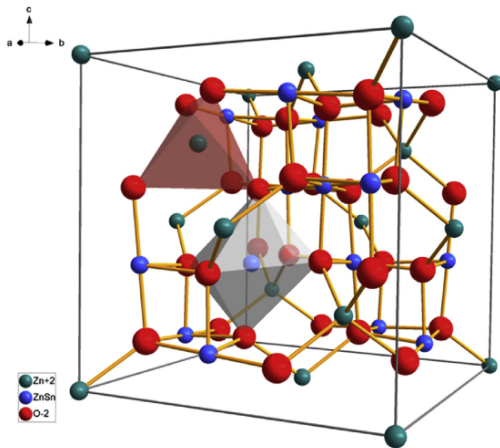


Figura: Representação esquemático do composto  $Zn_2SnO_4$ .

Fonte:(ZHANG et al., 2016)

- 1 Introdução
- 2 Campo Cristalino
- 3 Diagramas e Matrizes de Tanabe-Sugano
- 4 O composto  $Zn_2SnO_4$
- 5 Amostras**
- 6 Técnicas Experimentais e Resultados Obtidos
  - Espectros de Emissão
  - Espectros de Excitação
  - Tempo de Vida Radiativo
- 7 Trabalhos Futuros

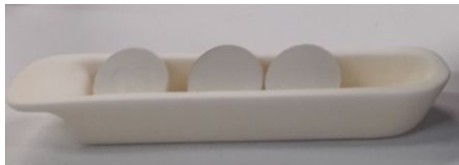


Figura: Amostras antes do tratamento térmico.

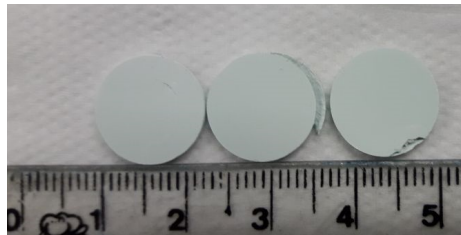


Figura: Amostras após o primeiro tratamento térmico.

**Não houve alteração na coloração da amostra após os demais tratamentos térmicos.**

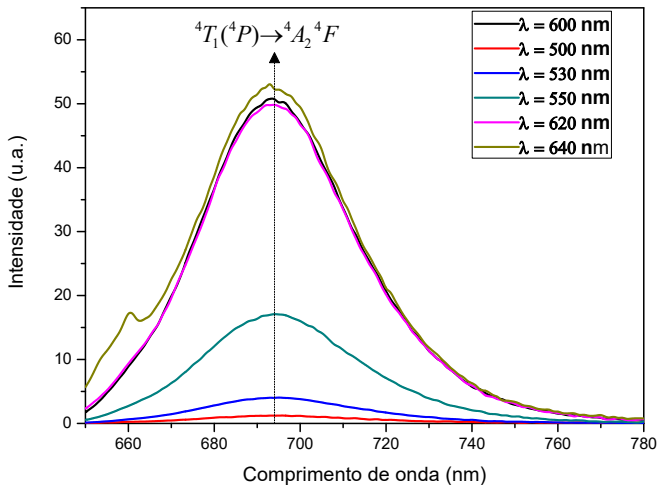


- 1 Introdução
- 2 Campo Cristalino
- 3 Diagramas e Matrizes de Tanabe-Sugano
- 4 O composto  $Zn_2SnO_4$
- 5 Amostras
- 6 Técnicas Experimentais e Resultados Obtidos**
  - Espectros de Emissão
  - Espectros de Excitação
  - Tempo de Vida Radiativo
- 7 Trabalhos Futuros

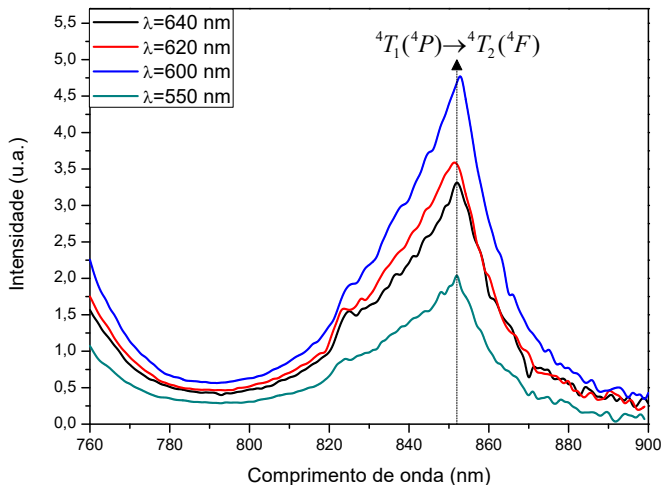
## Equipamento utilizado

- Espectrofluorímetro QuantaMaster UV-VIS QM 300 PLUS;
- Resolução espectral de 1nm;
- Lâmpada de xenônio pulsada com potência de 75W .

# Espectro de emissão na região do visível.



# Espectro de emissão na região do infravermelho.



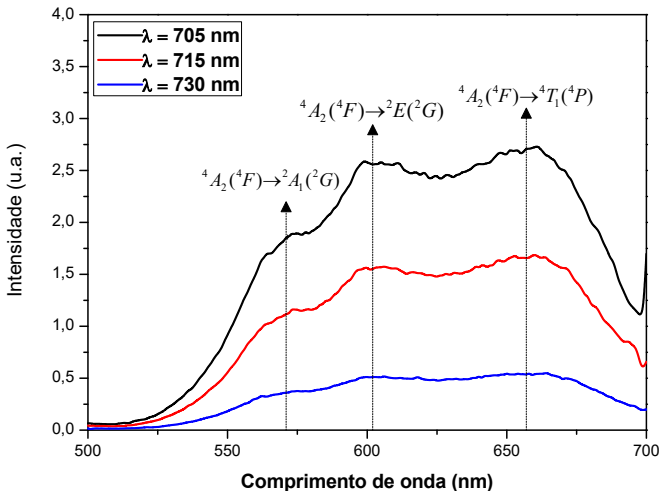
A partir das subtrações da matrizes de Tanabe-Sugano foi possível encontrar os seguintes parâmetros:

Transição ${}^4T_1 \rightarrow$	Comprimento de onda (nm)	Energia ( $cm^{-1}$ )
${}^4A_2({}^4F)$	694	14409
${}^4T_2({}^4F)$	851	11751

$B = 783cm^{-1}$ ;  $Dq = 266cm^{-1}$ ;  $C = 3524cm^{-1}$ ;  $Dq/B = 0,34$

Relação entre os níveis de energia.

# Espectro de excitação.

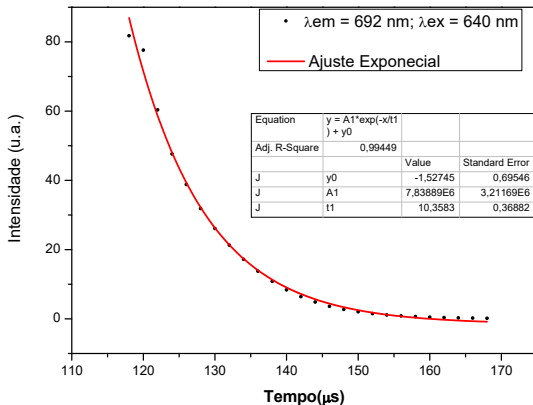


# Parâmetros Obtidos Através do Espectro de Excitação

Transição ${}^4A_2({}^4F)$	Comprimento de onda (nm)	Energia ( $cm^{-1}$ )	$E/B$
${}^2A_1({}^2G)$	574	17422	20,17
${}^2E(2G)$	602	16611	18,96
${}^4T_1({}^4P)$	657	15221	17,36
$B_{médio} = 872cm^{-1}$ $Dq = 194cm^{-1}$ $C = 3924cm^{-1}$ $Dq/B = 0,20$			

Parâmetros calculados a partir do espectros de excitação da amostra. O valor de **B** para o íon livre é de  $Co^{2+}$  é  $1115cm^{-1}$ .

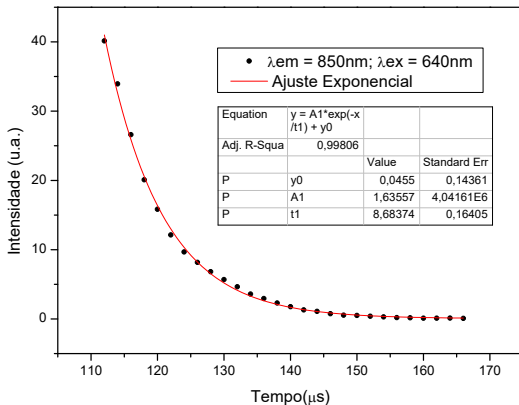
# Curva de decaimento da luminescência da amostra na região do visível.



$\tau = 10 \mu s$ , para a região do visível



# Curva de decaimento da luminescência da amostra na região do infravermelho.



$\tau = 9\mu\text{s}$ , para a região do infravermelho.

- 1 Introdução
- 2 Campo Cristalino
- 3 Diagramas e Matrizes de Tanabe-Sugano
- 4 O composto  $Zn_2SnO_4$
- 5 Amostras
- 6 Técnicas Experimentais e Resultados Obtidos
  - Espectros de Emissão
  - Espectros de Excitação
  - Tempo de Vida Radiativo
- 7 Trabalhos Futuros

- Produzir outras amostras com diferentes concentrações do dopante e estudar a relação destas concentrações com a intensidade da luminescência;
- Estudar a ocupação do íon  $Co^{2+}$  no sítios octaédricos da amostra.

# Agradecimentos



LIETA



UNIVERSIDADE DE COIMBRA

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

Thiago Lemos Alvarenga



Programa de Pós-Graduação em Física  
Instituto de Física Armando Dias Tavares  
Universidade do Estado do Rio de Janeiro – UERJ

13 de fevereiro de 2020

Orientador: Dra. Lilian Pantoja Sosman

# Amostra tratada à 900°C

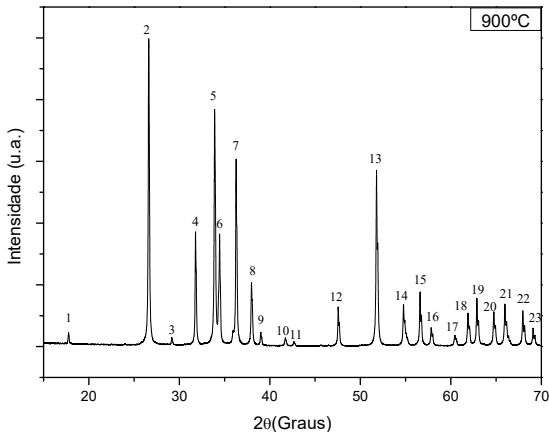


Figura: Difratoograma de raios X da amostra tratada à temperatura de 900°C.

# Amostra tratada à 900°C

Difração de Raios X				$Zn_2SnO_4$		$SnO_2$		$ZnO$	
Picos	$2\theta$	$d(\text{Å})$	I %	$d(\text{Å})$	I %	$d(\text{Å})$	I %	$d(\text{Å})$	I %
1	17.76	4.99	4.50	4.99	36.40				
2	26.62	3.35	100.00			3.35	100.00		
3	29.18	3.06	2.80	3.06	21.10				
4	31.79	2.82	37.10					2.82	57.80
5	33.90	2.64	76.70			2.64	76.20		
6	34.45	2.60	36.40	2.61	100.00				
7	36.27	2.48	60.70					2.48	100.00
8	37.96	2.37	20.60			2.37	20.70		
9	39.01	2.31	4.60			2.31	3.50		
10	41.72	2.17	2.70	2.16	22.50				
11	42.68	2.12	1.60			2.12	1.20		
12	47.56	1.91	12.80					1.91	22.90
13	51.79	1.77	56.60			1.76	54.60		
14	54.78	1.68	13.60			1.67	12.80		
15	56.60	1.63	17.60					1.63	32.40
16	57.82	1.59	6.00			1.59	6.30		
17	60.45	1.53	3.50	1.53	33.00				
18	61.89	1.50	10.90			1.5	11.30		
19	62.88	1.48	15.10					1.48	27.60
20	64.75	1.44	11.10			1.44	11.80		
21	65.97	1.42	13.80			1.41	14.40		
22	67.96	1.38	11.60					1.38	24.30
23	69.08	1.36	5.90					1.36	11.40

**Tabela:** Resultados experimentais da difração e comparação com as tabelas do ICSD.

# Amostra tratada à 1270°C

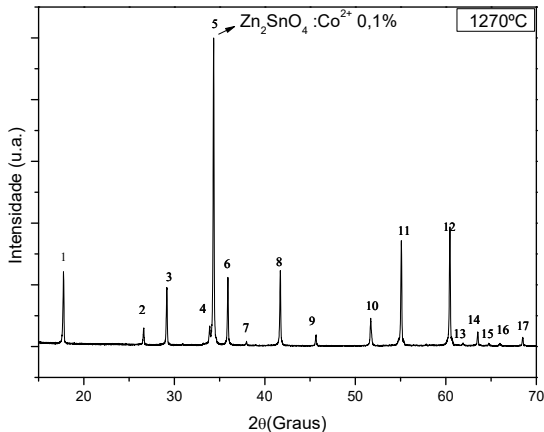


Figura: Difratoograma de raios X da amostra tratada à temperatura de  $1270^\circ C$ .



# Amostra tratada à 1270°C

Difração de Raios X				$Zn_2SnO_4$		$SnO_2$	
Picos	$2\theta$	d (Å)	I %	d (Å)	I %	d (Å)	I %
1	17.76	5.00	24.30	4.99	36.40		
2	26.62	3.35	5.90			3.35	100.00
3	29.17	3.06	18.90	3.06	21.10		
4	33.87	2.65	6.30			2.64	76.20
5	34.35	2.61	100.00	2.61	100.00		
6	35.92	2.50	22.20	2.50	23.30		
7	37.97	2.37	1.70			2.37	20.70
8	41.71	2.17	24.30	2.16	22.50		
9	45.65	1.99	3.60	1.98	2.30		
10	51.70	1.77	9.00	1.77	5.50		
11	55.09	1.67	34.20	1.66	30.90		
12	60.46	1.53	38.50	1.53	33.00		
13	61.90	1.50	10.80			1.5	11.30
14	63.53	1.46	4.70	1.46	3.50		
15	64.76	1.44	1.00			1.44	11.80
16	65.99	1.42	1.10			1.41	14.40
17	68.50	1.37	2.90	1.37	1.60		

**Tabela:** Resultados experimentais da difração e comparação com as tabelas do ICSD.

# Amostra tratada à 1300°C

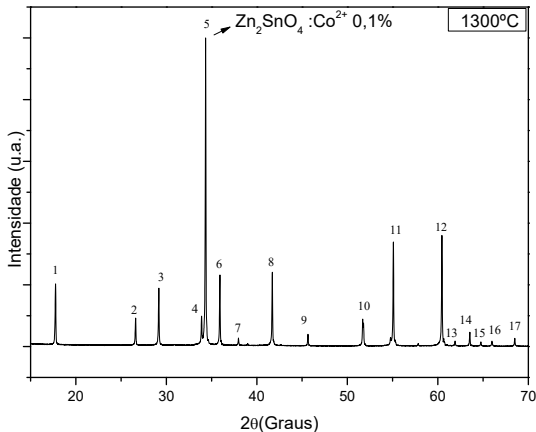


Figura: Difratoograma de raios X da amostra tratada à temperatura de  $1300^\circ C$ .

# Amostra tratada à 1300°C

Difração de Raios X				$Zn_2SnO_4$		$SnO_2$	
Picos	$2\theta$	d (Å)	I %	d (Å)	I %	d (Å)	I %
1	17.75	5.00	20.20	4.99	36.40		
2	26.61	3.35	9.20			3.35	100.00
3	29.17	3.06	18.90	3.06	21.10		
4	33.89	2.65	9.70			2.64	76.20
5	34.35	2.61	100.00	2.61	100.00		
6	35.92	2.50	23.00	2.50	23.30		
7	37.97	2.37	2.70			2.37	20.70
8	41.71	2.17	24.60	2.16	22.50		
9	45.66	1.99	3.70	1.98	2.30		
10	51.70	1.77	9.20	1.77	5.50		
11	55.08	1.67	34.30	1.66	30.90		
12	60.46	1.53	38.20	1.53	33.00		
13	61.90	1.50	1.10			1.50	11.30
14	63.51	1.46	4.70	1.46	3.50		
15	64.75	1.44	1.40			1.44	11.80
16	65.96	1.42	1.70			1.41	14.40
17	68.52	1.37	2.60	1.37	1.60		

**Tabela:** Resultados experimentais da difração e comparação com as tabelas do ICSD.

# Desdobramento dos níveis de energia dos orbitais $d^3$ .

