



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

Greice Kelly Bezerra da Costa

Espectroscopia de fotoluminescência e excitação de amostras MgGa_2O_4 dopadas com Mn^{2+}

Rio de Janeiro
2009

Greice Kelly Bezerra da Costa

Espectroscopia de fotoluminescência e excitação de amostras MgGa_2O_4 dopadas com Mn^{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. Área de Concentração: Matéria Condensada.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Lilian Pantoja Sosman

Rio de Janeiro
2009

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

C837 Costa, Greice Kelly Bezerra da.
Espectroscopia de fotoluminescência e excitação de amostras MgGa_2O_4
dopadas com Mn^{2+} /Greice Kelly Bezerra da Costa. - 2009.
x, 64 f. : il.

Orientadora: LÍlian Pantoja Sosman.
Dissertação (Mestrado) - Universidade do Estado do Rio de Janeiro,
Instituto de Física Armando Dias Tavares.

1-Fotoluminescência –Teses. 2 -Espectroscopia –Teses .I. Sosman,
LÍlian Pantoja. II. Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Instituto de
Física Armando Dias Tavares.

CDU: 535.34

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

Assinatura

Data

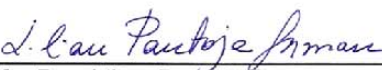
Greice Kelly Bezerra da Costa

**Espectroscopia de Fotoluminescência e Excitação de Amostras
MgGa₂O₄ Dopadas com Mn²⁺**

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. Área de concentração: Física da Matéria Condensada.

Aprovado em 20 de agosto de 2009.

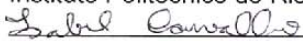
Banca Examinadora:




Profa. Dra. Lilian Parfoja Sosman
Instituto de Física Armando Dias Tavares (IFADT-UERJ)



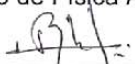
Norberto Cella
Instituto Politécnico do Rio de Janeiro (IPRJ/UERJ)



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



Profa. Dra. Ada Petronila López Gimenez
Instituto de Física Armando Dias Tavares (IFADT-UERJ)



Prof. Dr. Angel Alberto Tagliaferri
Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial (Inmetro)

DEDICATÓRIA

À meu esposo, pela compreensão seguida de abdições e auxílio nos momentos difíceis.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus pela oportunidade de poder estar hoje destacando pessoas importantes que passaram, e ou estão presentes de alguma forma, em minha vida.

À minha família, por terem contribuído de forma especial para minha formação pessoal.

Aos meus colegas do Instituto de Física da UERJ, por terem me acompanhado nos momentos mais difíceis dos estudos.

Aos professores do Instituto de Física da UERJ que tive oportunidade de ter aula, pois alguns serão tomados por mim como referência para o ensino de Física.

À Capes, pelo apoio financeiro.

Faço agradecimentos em especial aos mencionados abaixo:

À professora Jorgina Rosete Teixeira e ao Técnico de Laboratório Adelino Carlos (Carlinhos), por terem sido meu incentivo profissional contribuindo imensamente para a minha formação acadêmica.

À professora, e orientadora Dr^a Lílian Pantoja Sosman pelo incentivo profissional e pelo aprendizado adquirido durante o período de elaboração da dissertação.

À professora Dr^a Isabel C. S. Carvalho do departamento de Física da Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro (PUC-RIO) pela colaboração na elaboração da dissertação.

COSTA, Greice Kelly Bezerra da. *Espectroscopia de fotoluminescência e excitação de amostras $MgGa_2O_4$ dopadas com Mn^{2+}* . 2009. 64f. Dissertação (Mestrado em Física) – Instituto de Física Armando Dias Tavares, Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 2009.

Esta dissertação apresenta as espectroscopias de fotoluminescência e de excitação de amostras $MgGa_2O_4$ dopadas com 0,5% e 10,0% de Mn^{2+} , obtidas com temperatura ambiente.

As amostras policristalinas foram produzidas por reação de estado sólido sob alta temperatura no Laboratório de Preparação e Caracterização de Materiais do IFGW da UNICAMP e caracterizadas por Difração de Raios X no Laboratório de Cristalografia e Difração de Raios-X do Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (CBPF), e por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) na PUC-RIO e no Instituto de Biologia Roberto Alcântara Gomes (IBRAG-UERJ).

Os espectros de fotoluminescência mostraram emissões nas regiões espectrais do verde e do vermelho, para ambas as dopagens e foram analisados com base na teoria de Tanabe-Sugano. As emissões foram atribuídas à transição eletrônica proibida por spin ${}^4T_1(G) \rightarrow {}^6A_1(S)$ do íon impureza Mn^{2+} em sítios coordenados por oxigênios, com simetria tetraédrica (luminescência verde) e octaédrica (luminescência vermelha). A partir dos espectros de excitação, identificaram-se as transições de energia e com as matrizes de Tanabe-Sugano calcularam-se os parâmetros de campo cristalino e de Racah.

Palavras-Chave: Cerâmica; Mn^{2+} ; fotoluminescência; excitação

ABSTRACT

This work presents the room temperature photoluminescence and excitation spectroscopy data of MgGa_2O_4 samples doped with 0.5% and 10.0% Mn^{2+} .

The polycrystalline samples were produced by solid-state reaction at high temperature and characterized with X-ray Diffraction and SEM.

The photoluminescence spectra showed emission at green and red spectral regions, for both doping levels and were analyzed based on the Tanabe-Sugano Theory. The emissions were attributed to ${}^4T_1(G) \rightarrow {}^6A_1(S)$ spin-forbidden electronic transition of Mn^{2+} impurity ions in tetrahedral (green emission) and octahedral (red emission) oxygen coordinated sites. From excitation spectra, we identified the energy transitions and from Tanabe-Sugano matrices we calculated the crystal field and Racah parameters.

Keywords: Ceramics, Mn^{2+} , photoluminescence, excitation.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1.1 - Amostras de MgGa_2O_4 dopadas com (a) 0,5% de Mn^{2+} e (b) 10% de Mn^{2+}	07
Figura 2.1 - Difração de um feixe de raios X em uma rede cristalina	10
Figura 2.2 - Geometria Bragg-Brentano	12
Tabela 2.1 - Resultados experimentais e comparação com as tabelas do JCPDS-ICDD	14
Figura 2.4 - Microscópio Eletrônico de Varredura	16
Figura 2.5 - MEV do MgGa_2O_4 (a) com 0,5% de Mn^{2+} ampliado 3000x, (b) ampliado 5000x e (c) com 10% de Mn^{2+} ampliado 5000x	18
Figura 3.1 - Sistema cúbico	21
Figura 3.2 - Sítio tetraédrico (q) e sítio octaédrico (p)	21
Figura 3.3 - Diagrama de Tanabe-Sugano para a configuração eletrônica d^5	23
Figura 3.4 - Orbitais 3d	25
Figura 3.5 - Diagrama de níveis de energia de sítios tetraédricos	26
Figura 3.6 - Diagrama de níveis de energia octaédrico	27
Figura 4.1 - Níveis de energias ocupados, devido ao processo de excitação, com posteriores transições radiativas e não radiativas	31
Figura 4.2 - Esquema experimental do aparelho usado nas medidas de Luminescência e Excitação	32

LISTA DE GRÁFICOS

Figura 2.3 - Difratoograma de pó da amostra com 0,5% do Mn^{2+}	13
Figura 4.3 - Espectro de fotoluminescência da amostra $MgGa_2O_4$ com 0,5% e 10,0% de Mn^{2+}	35
Figura 4.4 - Espectros na temperatura ambiente do $MgGa_2O_4$ dopado com 0,5% do Mn^{2+} : luminescência (linha pontilhada) obtida com excitação de 300 nm e excitação da emissão em 501nm (linha cheia)	37
Figura 4.5 - Espectros na temperatura ambiente do $MgGa_2O_4$ dopado com 0,5% do Mn^{2+} : luminescência (linha pontilhada) obtida com excitação de 532 nm e excitação da emissão em 642nm (linha cheia)	39
Figura 4.6 - Espectros na temperatura ambiente do $MgGa_2O_4$ dopado com 10,0% do Mn^{2+} : luminescência (linha pontilhada) obtida com excitação de 300 nm e excitação da emissão em 501nm (linha cheia)	40
Figura 4.7 - Espectros na temperatura ambiente do $MgGa_2O_4$ dopado com 10,0% do Mn^{2+} : luminescência (linha pontilhada) obtida com excitação de 532 nm e excitação da emissão em 642nm (linha cheia)	41
Figura 4.8: (a) 0,5% de Mn^{2+} , emissão em 501 nm e $Dq/B = 1,18$; (b) 0,5% de Mn^{2+} , emissão em 642 nm e $Dq/B = 1,31$; (c) 10,0% de Mn^{2+} , emissão em 501 nm e $Dq/B = 1,18$; (d) 10,0% de Mn^{2+} , emissão em 642 nm e $Dq/B = 1,32$	43

SUMÁRIO

	INTRODUÇÃO GERAL	1
1	PRODUÇÃO DA AMOSTRA DE $\text{MgGa}_2\text{O}_4:\text{Mn}^{2+}$	6
2	CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DA AMOSTRA	8
2.1	Métodos de caracterização de uma amostra por Raios X	8
2.1.1	<u>Fluorescência de Raios X</u>	8
2.1.2	<u>Absorção de Raios X</u>	9
2.1.3	<u>Difração de Raios X</u>	9
2.1.3.1	Lei de Bragg	10
2.2	Caracterização da amostra por difração de Raios X	11
2.2.1	<u>Instrumentação Utilizada</u>	11
2.2.1.1	Geometria Bagg-Brentano	11
2.3	Resultados experimentais	13
2.4	Conclusão	15
2.5	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	16
2.5.1	<u>Visualização das estruturas poligonais</u>	18
3	INTRODUÇÃO À TEORIA DE CAMPO CRISTALINO	20
3.1	Diagrama de Tanabe-Sugano	22
3.2	Regras de Hund	24
3.3	Desdobramento dos estados do íon sobre o campo cristalino	25
3.3.1	<u>Campo cristalino tetraédrico</u>	26
3.3.2	<u>Campo cristalino octaédrico</u>	27
3.4	Intensidade do campo cristalino	27
3.5	Transições das configurações d^5	29
4	FOTOLUMINESCÊNCIA	31
4.1	Dados Experimentais.....	31
4.1.1	<u>Espectro de Fotoluminescência</u>	34
4.1.2	<u>Espectro de excitação e emissão do MgGa_2O_4 dopado com 0,5% de Mn^{2+}</u>	35
4.1.3	<u>Espectro de excitação e emissão do MgGa_2O_4 dopado com 10% de Mn^{2+}</u>	40
4.1.4	Níveis de energia Tanabe-Sugano do $\text{MgGa}_2\text{O}_4:\text{Mn}^{2+}$	43
5	CONCLUSÕES FINAIS.....	44
	REFERÊNCIAS.....	46
	APÊNDICE A.....	52
	APÊNDICE B.....	56

APÊNDICE C.....60
APÊNDICE D.....62
APÊNDICE E.....64

INTRODUÇÃO GERAL

A luminescência é proveniente da interação de uma onda eletromagnética com a matéria que armazena internamente, por tempo determinado, parte da energia proveniente da onda. A energia interna será responsável por transições que acontecem de forma radiativa ou não radiativa, sendo assim diferenciadas pela emissão de luz (luminescência) ou relaxamento térmico.

Os compostos luminescentes são caracterizados quanto a sua formação química em orgânicos ou inorgânicos, onde a emissão de luz no primeiro grupo ocorre através de elétrons pertencentes a moléculas individuais que os compõem e no segundo de acordo com defeitos pontuais que surgem na formação dos compostos ou devido à ocupação dos sítios estruturais por impurezas substitucionais (YEN; SHIONOYA; YAMAMOTO, 2007).

A luminescência dos materiais possui grande importância comercial, devido à sua extensa utilização em dispositivos e equipamentos emissores de luz. Abaixo seguem algumas aplicações facilmente encontradas na literatura.

a) Painéis de displays de plasma

Materiais que emitem no verde sob excitação com ultravioleta à vácuo (VUV) têm sido estudados, visando à obtenção de uma fonte de verde para painéis de displays de plasma (PDP) (HAO; WANG, 2007).

Os displays são diferenciados fundamentalmente por sua excitação, por exemplo, os eletroluminescentes são caracterizados essencialmente por um composto químico inserido entre camadas condutoras, nas quais circulam correntes elétricas ou um intenso campo elétrico, responsável pela ocorrência da emissão de radiação em forma de luz visível (ANOOP; KRISHNA; JAYARAJ, 2008), (SINGH et al., 2007), (WIKIPEDIA, 2008).

b) Tubos de raios catódicos

Fósforos são utilizados em revestimento de telas dos tubos de raios catódicos, fazendo que ocorra a emissão de luz visível ao ser submetida à radiação ultravioleta, ou feixes de elétrons (ZHAO et al., 2006). Verificam-se exemplos da utilização de fósforos, como revestimento de telas, em televisores de tubos de raios catódicos e de plasma, onde neste último o fósforo é excitado por gases nobres aquecidos e ionizados em forma de plasma (PRADO; BRACHER; GUIDI, 2006).

c) Dosímetros termoluminescentes

Cristais com número atômico efetivo, número de elétrons em diferentes níveis de energia, semelhante aos do tecido humano, são estudados para a produção de dosímetros termoluminescentes. Verifica-se o uso do cristal $\text{YAlO}_3:\text{Mn}^{2+}$ em dosimetria de radiação ionizante, cuja sensibilidade se refere à administração de dosagens que variam entre média a intensa (ZHYDACHEVSKII et al., 2007).

A termoluminescência é entendida como a emissão de luz por um material isolante ou semicondutor durante seu aquecimento (ROJAS, 2005).

d) Vidros luminescentes

Vidros fabricados com óxido de chumbo, bismuto e gálio dopados com íons terra rara neodímio, luminescem quando submetidos à radiação (DUMBAUGH, 2008).

e) Lâmpadas

Encontram-se pesquisas voltadas para a produção de lâmpadas especiais, diferenciadas das tradicionais por possuírem uma camada luminescente. São exemplos de tais lâmpadas, as formadas por halosfato de metal alcalino-terroso ativada por Sb^{3+} ou por Sb^{3+} e Mn^{2+} (PI8307180-6, 2008).

f) Folha eletroluminescente

Uma folha eletroluminescente, composta por uma camada de fósforo eletroluminescente, foi produzida para iluminar um comutador, que é um aparelho utilizado na substituição de uma porção do circuito elétrico ou como conector de vários circuitos e interruptores, utilizado em aparelhos, tais como: aparelho telefônico móvel, controle remoto, tocador de CD (NAKAMURA; SHIGENOBU; YAMADA, 2007).

g) LEDs utilizados como:

Indicadores na queima de fusíveis, sensores desconectados, painéis de automóveis, aviões, calculadoras, semáforos, balizamento em geral, cinemas, escadas, passagens, brinquedos, eletrodomésticos, displays, etc (PHILIPS, 2008), (BRAGA, 2008). Os displays por sua vez fazem parte de vários painéis informativos, caixas eletrônicas, monitores, entre outros (HIRAKAWA; CUGNASCA; CUGNASCA, 2008).

Considerando a importância óptica dos metais de transição inseridos em isolantes, devido suas largas bandas de luminescência e absorção sobre as regiões do visível e infravermelho próximo, serão descritas abaixo as regiões luminescentes de alguns metais de transição.

- ✓ O íon titânio inserido na rede hospedeira do tipo espinel aluminato de magnésio ($\text{MgAl}_2\text{O}_4: \text{Ti}^{4+}$), após ser excitado por fótons com energia referente ao comprimento de onda de 300nm, mostrou uma luminescência intensa em 490nm (azul) em simetria octaédrica (IZUMI et al., 2007), (KUDO et al., 2006).
- ✓ Os íons Vanádio (V^{5+}); Cobalto (Co^{2+}) e Níquel (Ni^{2+}) inseridos na rede hospedeira do tipo espinel aluminato de magnésio (MgAl_2O_4) mostraram picos de luminescência, respectivamente, em 505nm (azul-esverdeada) em simetria octaédrica; 450nm (Azul) em simetria tetraédrica sob excitação indiscriminada, 710nm (Vermelha) com simetria indiscriminada sob excitação de 240nm e 470nm (Azul-esverdeado) em simetria octaédrica, sob excitação de 242nm (IZUMI et al., 2007).
- ✓ O íon Cromo inserido nas redes hospedeiras do tipo espinel aluminato de magnésio e galato de magnésio, respectivamente $\text{MgAl}_2\text{O}_4: \text{Cr}^{3+}$ e $\text{MgGa}_2\text{O}_4: \text{Cr}^{3+}$, após serem excitados por fótons de 400nm, mostrou uma luminescência vermelha intensa com picos em 690nm e 700nm, respectivamente em simetria octaédrica (IZUMI et al., 2007).
- ✓ O íon Manganês inserido nas redes hospedeiras aluminato de magnésio ($\text{MgAl}_2\text{O}_4: \text{Mn}^{2+}$) e ($\text{KCaF}_3: \text{Mn}^{2+}$), mostrou luminescências centradas, na primeira estrutura, em 520nm (Verde) e 650nm (Vermelha) sob excitações de 450nm e 310nm, respectivamente, já na segunda estrutura, em 530nm (Verde) com excitação de 520nm, ambas em simetria octaédrica (MAZURAK; RATUSZNA; DANIEL, 1998), (SINGH et al., 2007), (TOMITA et al., 2003).
- ✓ O íon Ferro inserido na rede hospedeira NaAlSiO_4 ($\text{NaAlSiO}_4: \text{Fe}^{3+}$), após ser excitado por fótons de 264 nm mostrou uma luminescência intensa em 684nm (Vermelha) em simetria octaédrica (T.R.N.KUTTY; M.NAYAK, 1998).

- ✓ O íon Cobre inserido na rede hospedeira (ZnS:Cu), após ser excitado por fótons de 325nm mostrou uma luminescência intensa em 460nm (Azul) e 507nm (Verde) (S.J.XU et al., 1998).
- ✓ O íon Zinco inserido na rede hospedeira (ZnO:Zn), após ser excitado por gás nitrogênio (N₂), mostra uma luminescência intensa em 486nm (Verde) (TERANISHI; SUZUKI; ITOH, 2008).

O estudo que será apresentado foi realizado com o Mn²⁺ inserido no MgGa₂O₄, tendo como objetivo principal a luminescência, importante por suas possíveis aplicações tecnológicas.

Os espectros de absorção e emissão do Mn²⁺ (configuração eletrônica d⁵) apresentam largas bandas de transferência de cargas na região do ultravioleta, cuja posição caracteriza o sítio de simetria ocupado (GRITSYNA, 2000), (TATUMI et al., 2005). Este íon, em sítio tetraédrico, também apresenta uma intensa luminescência na região do verde, enquanto em sítio octaédrico ela é localizada próxima à região infravermelha (ZHANG et al., 2001), (ZHYDACHEVSKII et al., 2007).

A escolha do material a ser utilizado nas diversas áreas de aplicação em escala industrial é realizada se levando em consideração a eficiência na emissão de luz e sua estabilidade química (COPELAND et al., 2001), dentre outros. Concordando com este critério, verifica-se que a intensa luminescência do Mn²⁺ e sua grande estabilidade química fazem com que este dopante seja empregado na produção de lâmpadas e tubos de raios catódicos (COPELAND et al., 2001), (DUAN et al., 2008).

A dissertação apresentada está estruturada de forma a possibilitar o estudo de fotoluminescência do MgGa₂O₄: Mn²⁺, estando assim dividida em cinco capítulos:

- ✓ Capítulo 1: Produção da amostra

Expõe o método de preparo, a equação estequiométrica utilizada no cálculo das massas dos reagentes e o tratamento térmico adotado.

- ✓ Capítulo 2: Caracterização estrutural da amostra

Apresenta uma introdução aos métodos de difração de raios X e microscopia eletrônica de varredura, com os respectivos resultados e suas análises.

✓ Capítulo 3: Introdução à teoria de Campo Cristalino

Exibe a teoria de campo cristalino e o diagrama de Tanabe-Sugano, de modo que se entendam os estados da configuração eletrônica do dopante e seus comportamentos em um campo cristalino.

✓ Capítulo 4: Fotoluminescência

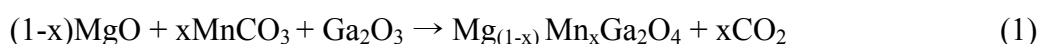
Apresenta dados experimentais e análises de fotoluminescência e fotoluminescência de excitação, os cálculos dos parâmetros de energia de campo cristalino e de Racah (repulsão intereletrônica) das amostras produzidas.

✓ Capítulo 5: Conclusões finais

1 PRODUÇÃO DAS AMOSTRAS DE $\text{MgGa}_2\text{O}_4:\text{Mn}^{2+}$

Duas amostras foram formadas a partir de quantidades estequiométricas de óxido de magnésio (MgO), óxido de gálio (Ga_2O_3) e carbonato de manganês (MnCO_3), através de reação do estado sólido ou seja, produção das amostras usando componentes químicos em pó, sob alta temperatura. As quantidades dos precursores utilizados, com purezas de 99,9%, foram as necessárias para se obter duas amostras com massa de 1g (uma grama) cada.

A partir da teoria espera-se obter a equação abaixo, estequiometricamente balanceada.



As massas dos compostos químicos (em gramas) utilizados para a produção do galato de magnésio, os cálculos são mostrados nos Apêndices C e D, foram:

✓ Utilizando dopagem de 0,5% do cátion bivalente de Manganês (Mn^{2+}).

✗ 0,1760g de MgO ;

✗ 0,8220g de Ga_2O_3 ;

✗ 0,0020g de MnCO_3 .

✓ Utilizando dopagem de 10% do cátion bivalente de Manganês (Mn^{2+}).

✗ 0,157g de MgO ;

✗ 0,81g de Ga_2O_3 ;

✗ 0,05g de MnCO_3 .

Os compostos químicos em pó foram misturados e triturados manualmente em uma cuba de ágata durante três horas, sendo posteriormente prensado em uma prensa hidráulica sobre 4 (quatro) toneladas em 4 (quatro) pequenas pastilhas com diâmetro de 8 mm, espessura de 2 mm e massa de 0,25g cada.

O tratamento térmico das pastilhas consiste em colocá-las em um forno elétrico, com aquecimento resistivo, do Laboratório de Preparação e Caracterização de Materiais do IFGW da UNICAMP, à pressão ambiente durante 6h (seis horas) a uma temperatura de 1500 °C. Após esse período a amostra permaneceu no forno, que foi desligado, e a amostra retornou à temperatura ambiente por inércia.

A figura 1.1 mostra as pastilhas de MgGa_2O_4 dopadas com concentrações de (a) 0,5%: Mn^{2+} e (b) 10%: Mn^{2+} .

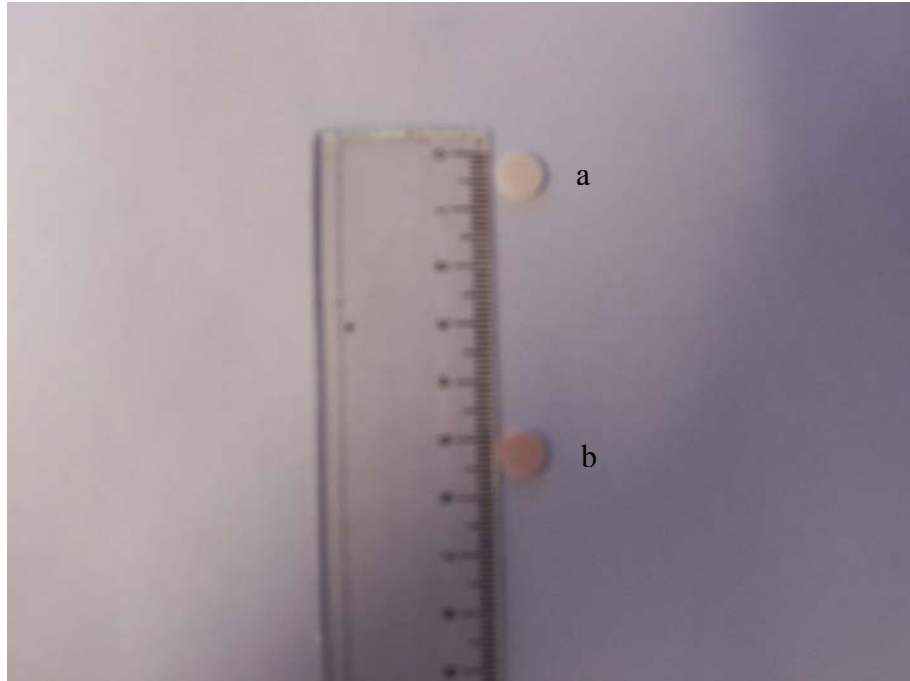


Figura 1.1: Amostras de MgGa_2O_4 dopadas com (a) 0,5% de Mn^{2+} e (b) 10% de Mn^{2+} .

Na figura 1.1 se observa que as amostras com 0,5% de Mn^{2+} têm tonalidade quase branca, enquanto as amostras com 10% de Mn^{2+} possuem coloração mais rosada. A coloração rosa é característica da dopagem com o íon manganês (Mn^{2+}).

2 CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DA AMOSTRA

Os três métodos para a identificação dos componentes químicos de uma amostra usando raios X. São eles: Fluorescência, Absorção e Difração. Neste trabalho utilizou-se o método de difração de raios X na amostra galato de magnésio dopado com 0,5% do cátion bivalente de manganês (MgGa_2O_4 : 0,5% de Mn^{2+}).

A seguir é feito um resumo de cada método, dando maior ênfase à difração de raios X, a fim de explicar a escolha da técnica utilizada para caracterizar a amostra.

2.1 Métodos de caracterização de uma amostra por Raios X

2.1.1 Fluorescência de Raios X

Ao irradiar uma amostra com um feixe de raios X, proveniente de um tubo de raios X ou uma fonte radioativa, seus elementos são excitados pela absorção do feixe primário emitindo assim linhas características de fluorescência de raios X.

Os feixes primários são provenientes da fonte de radiação, neste caso são constituídos por fótons de raios X, sendo seu comprimento de onda dependente do metal emissor de raios X (cobre, cobalto, por exemplo.).

A precisão desta técnica nas medidas e detecções são progressivamente afetadas à medida que o número atômico (Z) decresce, tomando como referência $Z=23$ do elemento químico Vanádio-V. Isto ocorre devido à emissão Auger, que atua como um ruído sobre a análise de fluorescência de raios X.

A emissão Auger surge em elementos químicos com baixa energia de ligação, ou seja, baixos números atômicos. Assim, quanto menor for a energia de ligação, mais freqüente será a sua ocorrência.

A ocorrência Auger se baseia no deslocamento de elétrons das camadas mais internas do átomo submetido à radiação de energia $h\nu$, processo idêntico à fluorescência de raios X. A instabilidade atômica provoca emissão de elétrons Auger, sendo assim a emissão de fótons de fluorescência é reduzida e conseqüentemente se têm picos de contagem de fótons menos intensos em relação à energia de ligação do elemento analisado.

Como a amostra utilizada é composta por oxigênio O ($Z=8$), magnésio Mg ($Z=12$) e gálio Ga ($Z=31$), que são elementos com baixos números atômicos com exceção do gálio,

conclui-se que este não é um bom método a ser utilizado (BORGES, 1980), (SKOOG et al., 2002).

2.1.2 Absorção de Raios X

Os átomos possuem uma característica própria quanto à absorção de raios X, assim em uma mistura ou composto a absorção depende dos elementos e de suas proporções presentes na amostra. Este método, porém, é muito utilizado quando se quer identificar somente um elemento com um alto número atômico em relação aos outros que compõem a matriz analisada, devido à largura dos picos de absorção.

Elementos com altos números atômicos possuem picos de absorção mais largos dependendo assim maior tempo na contagem de fótons para sua formação, tornando-se uma técnica enfadonha na identificação de mais de um elemento “pesado”.

Este método não deve ser empregado para caracterizar elementos leves. Segundo SKOOG et al (2002), são considerados elementos leves os que possuem número atômico menor que 23, devido o fenômeno de espalhamento que ocorre com maior intensidade nestes elementos, reduzindo assim a intensidade da absorção. (BORGES, 1980); (SKOOG et al., 2002).

O espalhamento também ocorre em materiais “pesados”, porém com pouca intensidade, podendo assim ser desprezado.

Assim, como se pretende identificar o composto galato de magnésio, não somente o gálio que é considerado como um elemento pesado na amostra, descarta-se este método para esse trabalho.

2.1.3 Difração de Raios X

A difração, fenômeno que ocorre com o desvio do feixe de sua trajetória de propagação retilínea após encontrar uma barreira ou obstáculo, é resultante dos raios X espalhados pela estrutura cristalina, devido à distância entre os centros espalhadores (átomos) e o comprimento de onda da radiação possuírem a mesma ordem de grandeza. Assim, para que haja difração de raios X na amostra que recebe esta radiação ela deve possuir as seguintes características (BORGES, 1980); (SKOOG et al., 2002):

- ✓ Espaçamento entre camadas consecutivas de átomos aproximadamente iguais ao comprimento de onda da radiação;

✓ Os centros espalhadores devem estar espacialmente distribuídos em um arranjo altamente regular.

Os cristais caracterizam-se por sua estrutura molecular regular, ou seja, a matéria cristalina apresenta uma homogeneidade periódica na distribuição das suas partículas elementares. Desta forma se pode dizer que qualquer amostra detentora de propriedades físicas idênticas em todos os seus pontos se identifica como sendo um cristal (REZENDE, 1996). Os raios do feixe difratado sofrerão interferências construtivas e destrutivas, gerando máximos e mínimos que darão origem ao difratograma para a análise das amostras.

2.1.3.1 Lei de Bragg

Ao incidir um feixe de raios X na superfície de um cristal, formando um ângulo θ entre o feixe e a superfície, têm-se uma parte do feixe difratada pela camada dos átomos desta superfície e a parte restante penetrando a segunda camada de átomos. Nesta camada, novamente uma fração é difratada e o restante passa para a terceira camada. O processo de incidência e reflexão é repetido consecutivamente em todas as camadas que compõem o cristal, conforme mostrado na figura 2.1.

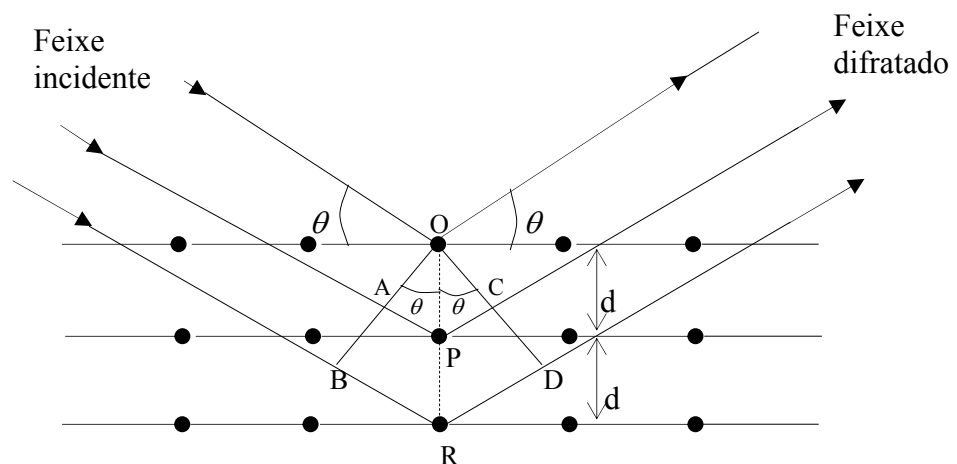


Figura 2.1- Difração de um feixe de raios X em uma rede cristalina

Na figura 2.1 têm-se um feixe colimado de raios X atingindo a superfície do cristal em um ângulo θ , ocorrendo espalhamento devido a interação da radiação com os átomos localizados em O, P e R.

Considerando apenas os raios incidentes nos centros O e P, a radiação espalhada estará em fase em OC se a distância \overline{AP} somada com \overline{PC} for igual a um múltiplo inteiro do comprimento de onda incidente λ , ou seja:

$$\overline{AP} + \overline{PC} = n \lambda \quad (2.1)$$

onde n é um número inteiro ≥ 1 .

Da trigonometria é fácil ver que $\overline{AP} = \overline{PC} = d \sin \theta$, sendo d a distância interplanar do cristal, como se pode ver na figura 2.1. Desta forma, se obtêm que:

$$2 d \sin \theta = n \lambda \quad (2.2)$$

A equação (2.2) responsável pela interferência construtiva é conhecida como a Lei de Bragg (KITTEL, 2006); (SKOOG et al., 2002).

2.2 Caracterização da amostra por difração de Raios X

2.2.1 Instrumentação Utilizada

A difração de raios X foi realizada no Laboratório de Cristalografia e Difração de Raios X do Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (CBPF), RJ que possui caráter multi-usuário. O equipamento utilizado foi o difratômetro de pó X Pert Pro da Panalytical com tensão de funcionamento de 40 KV, corrente de 40mA, anodo de cobre e comprimento de onda igual a 1,54056 Å. A contagem foi feita em 1s para cada passo de 0,05° com intervalo de varredura entre 10° e 100°.

2.2.1.1 Geometria Bragg-Brentano

O difratômetro de pó X Pert Pro da Panalytical utiliza a geometria de Bragg-Brentano. Nesta geometria a fonte de raios X e o detector se movem, enquanto a amostra permanece fixa entre a fonte e o detector, como se pode observar na figura 2.2 (BARBOSA, 2008). Esta geometria também é conhecida como geometria $\theta - \theta$, fornecendo os ângulos de difração de raios X da amostra de estrutura cristalina em pó.

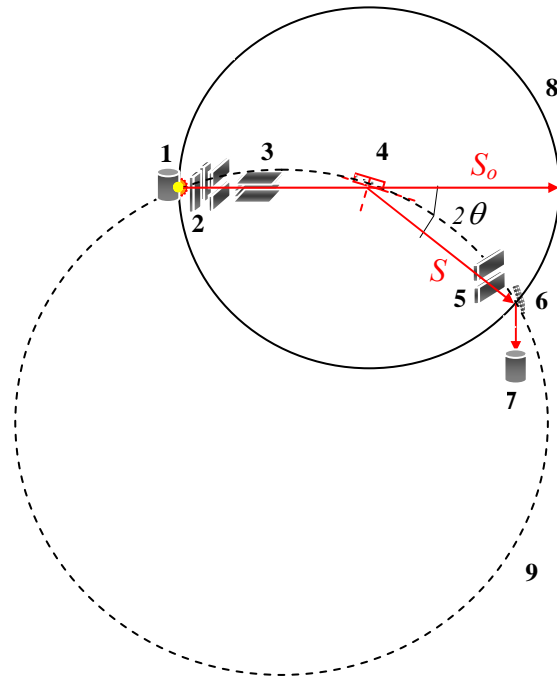


Figura 2.2-Geometria Bragg-Brentano

Na figura 2.2 temos:

- ✓ S_0 - Direção do feixe incidente;
- ✓ S - Direção do feixe difratado;
- ✓ 2θ - Ângulo de difração;
- 1- Fonte de raios X;
- 2- Fendas que colimam o feixe de raios X na direção vertical e horizontal sobre a superfície da amostra;
- 3- Fendas Soller, que são responsáveis pela redução da divergência do feixe em uma direção;
- 4- Amostra policristalina;
- 5- Fendas *anti-Scattering* são responsáveis pelo impedimento da detecção de raios X secundários espalhados por moléculas de ar;
- 6- Monocromadores, que são responsáveis por permitir somente a passagem de feixes segundo a condição de Bragg;
- 7- Detector;
- 8- Círculo do difratômetro de raio fixo, onde fonte e detector se movem com amostra parada no centro;
- 9- Círculo de focalização de raio variável com θ , onde se encontram os focos do feixe incidente e difratado.

2.3 Resultados experimentais

Utilizou-se 0,25 g de massa de uma amostra triturada em pó para se fazer sua caracterização por difração de raios X . A figura 2.3 mostra o difratograma obtido.

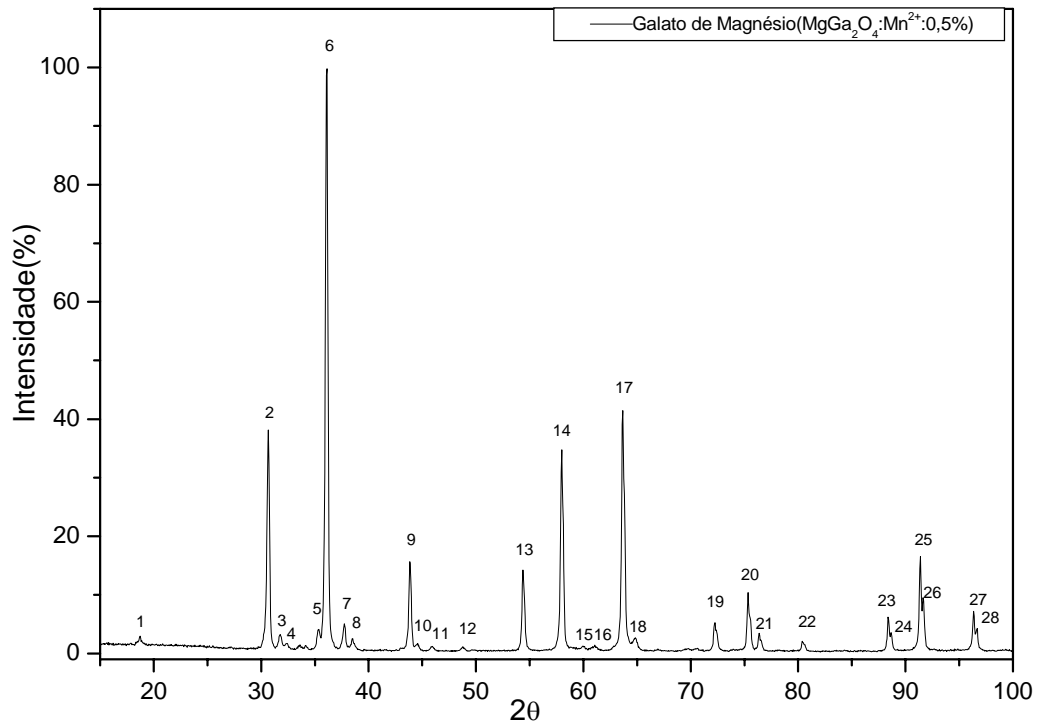


Figura 2.3: Difratograma de raios X da amostra em pó com 0,5% do Mn²⁺.

A figura 2.3 (difratograma do pó) foi construída com o auxílio do programa *Origin*, a partir dos ângulos de difração de Bragg e as intensidades difratadas relativas referentes a cada ângulo. As linhas de difração, numeradas de 1 a 28 no difratograma são listadas na Tabela 2.1. Com os dados, usando um programa de cálculo simples do Excel, foram obtidas as distâncias interplanares correspondentes a cada ângulo de difração empregado. Os ângulos de difração foram obtidos segundo condições de Bragg, e o registro da contagem de fótons difratados foi feito no intervalo de tempo de 1s para cada 0,05° do ângulo de Bragg. As intensidades relativas foram conseguidas ao dividir a intensidade obtida para cada linha pela intensidade máxima e multiplicar o resultado por 100. Com isso a linha de maior contagem é a de 100% e todas as outras linhas têm intensidade relativa a esta mais intensa.

Tabela 2.1: Resultados experimentais e comparação com as tabelas do JCPDS-ICDD*

Resultados Experimentais Angstrom (Å)				Tabela JCPDS 10-113 MgGa ₂ O ₄		Tabela JCPDS 11-0370 β -Ga ₂ O ₃	
Linhas	2θ	d(Å)	I%	d(Å)	I%	d(Å)	I%
1	18,73	4,735	3	4,779	6		
2	30,67	2,912	38	2,927	40		
3	31,70	2,814	3			2,812	100
4	32,54	2,759	2			2,673	60
5	35,39	2,535	4			2,547	100
6	36,03	2,484	100	2,495	100		
7	37,65	2,383	5	2,390	8		
8	38,48	2,335	3			2,344	80
9	43,84	2,064	16	2,070	25		
10	44,58	2,031	2			2,020	50
11	45,91	1,974	1			1,978	70
12	48,81	1,866	1			1,869	60
13	54,36	1,686	14	1,690	16		
14	58,05	1,589	35	1,594	35		
15	59,92	1,541	1			1,542	60
16	61,14	1,516	1			1,527	60
17	63,60	1,460	41	1,463	45		
18	64,88	1,437	3			1,439	100
19	72,25	1,307	5	1,309	8		
20	75,35	1,261	10	1,263	14		
21	76,48	1,246	3	1,248	6		
22	80,31	1,194	2	1,195	4		
23	88,32	1,105	6	1,106	8		
24	88,77	1,102	4				
25	91,42	1,076	16	1,078	20		
26	91,62	1,074	10				
27	96,38	1,034	7	1,035	10		
28	96,78	1,031	4				

JCPDS-ICDD* (Joint Committee on Powder Diffraction Standards - International Centre for Diffraction Data)

A partir dos ângulos obtidos, do comprimento de onda de raios X incidente e considerando os máximos de primeira ordem para interferência construtiva ($n = 1$) foi possível obter as distâncias interplanares da rede cristalina através da Lei de Bragg $2d \sin \theta = n \lambda$ (equação 2.2). Não foi possível indexar as linhas de difração a uma única fase, no caso a amostra desejada MgGa₂O₄. Verificou-se que alguns picos surgiram devido à presença do componente β -Ga₂O₃.

Comparando os valores das distâncias interplanares e as intensidades relativas de cada linha de difração obtidas para a amostra utilizada, com a base de dados formada por tabelas

JCPDS (Banco de dados, 1996) de compostos químicos, identificamos os componentes da amostra.

Identificou-se a maioria das linhas, com exceções referentes às linhas 24, 26 e 28.

As linhas 24 e 28 têm baixa intensidade (< do que 5%) e por isso não são significativas para o nosso propósito, que é verificar se o MgGa_2O_4 foi efetivamente formado. A linha 26, com intensidade de 10% é significativa. Porém não foi possível associar esta linha a nenhum dos óxidos componentes ou a qualquer impureza provável na amostra.

2.4 Conclusão

Por comparação entre os dados experimentais e os dados tabelados obtidos do banco de dados JCPDS e expostos na Tabela 2.1, se pode observar que:

A linha tabelada no JCPDS mais intensa do composto MgGa_2O_4 é aquela para $d = 2,495 \text{ \AA}$. Como se pode ver nos dados obtidos (Tabela 2.1), a linha mais intensa é com $d = 2,484 \text{ \AA}$ (linha 6) em concordância com a linha tabelada.

A segunda linha tabelada no JCPDS mais intensa é a aquela para $d = 1,463 \text{ \AA}$ em concordância com os dados experimentais, onde também se pode observar (Tabela 2.1) que a segunda linha mais intensa é dada por $d = 1,460 \text{ \AA}$ (linha 17).

A terceira linha tabelada no JCPDS mais intensa é a aquela para $d = 2,927 \text{ \AA}$ em concordância com os dados experimentais, onde também se pode observar (Tabela 2.1) que a terceira linha mais intensa é dada por $d = 2,912 \text{ \AA}$ (linha 2).

A quarta linha tabelada no JCPDS mais intensa é a aquela para $d = 1,594 \text{ \AA}$ em concordância com os dados experimentais, onde também se pode observar (Tabela 2.1) que a quarta linha mais intensa é dada por $d = 1,589 \text{ \AA}$ (linha 14).

A quinta linha tabelada no JCPDS mais intensa é a aquela para $d = 2,070 \text{ \AA}$ em concordância com os dados experimentais, onde também se pode observar (Tabela 2.1) que a quinta linha mais intensa é dada por $d = 2,064 \text{ \AA}$ (linha 9).

A sexta linha tabelada no JCPDS mais intensa é a aquela para $d = 1,078 \text{ \AA}$ em concordância com os dados experimentais, onde também se pode observar (Tabela 2.1) que a sexta linha mais intensa é dada por $d = 1,076 \text{ \AA}$ (linha 25).

Foi identificado também o composto $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$, cujas linhas tabeladas no JCPDS mais intensas são aquelas para $d_1 = 2,812 \text{ \AA}$, $d_2 = 2,547 \text{ \AA}$ e $d_3 = 1,439 \text{ \AA}$. Consultando a tabela 2.1 verifica-se que a linha mais intensa tabelada d_1 está relacionada aos dados obtidos com

$d = 2,814 \text{ \AA}$; $I\% = 3$ (linha 3), d_2 com $d = 2,535$; $I\% = 4$ (linha 5) e d_3 com $d = 1,437$; $I\% = 3$ (linha 18).

2.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A MEV pode ser entendida como um processo de focagem de um feixe de elétrons, realizado pelas lentes de um microscópio em um pequeno *spot*¹ sobre a amostra que será analisada por meio da varredura.

A incidência do feixe de elétrons sobre a amostra produzirá raios difratados, constituídos por elétrons secundários e *backscattered*². Os elétrons secundários são provenientes das camadas superficiais da amostra, característicos por possuírem baixa energia, resultante dos elétrons primários (provenientes do feixe que incide na amostra) no momento da interação, em relação ao feixe incidente e serem inelásticos.

Os raios provenientes da amostra serão coletados por detetores, onde serão posteriormente selecionados e processados para fornecer a imagem do material no monitor. A figura 2.4 mostra o funcionamento do microscópio eletrônico de varredura (LEAL, 2000).

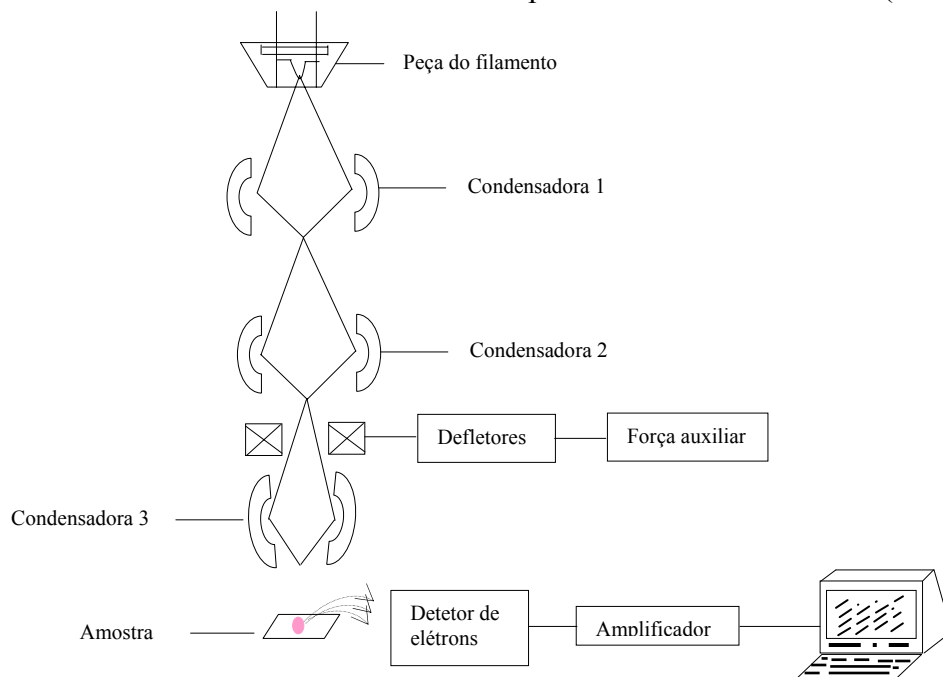


Figura 2.4: Microscópio Eletrônico de Varredura

¹ *Spot* é a forma de iluminação da microscopia eletrônica, cujo filamento de elétrons é direcionado por lentes condensadoras sobre o material.

² *Backscattered* são elétrons secundários elásticos que possuem energia similar às dos elétrons primários, sendo produzidos em diversas profundidades do material.

A figura 2.4 mostra o esquema de funcionamento da MEV descrito anteriormente, onde os componentes do sistema foram discriminados e terão suas atuações especificadas abaixo:

- ✓ Peça do filamento: Responsável pela geração dos elétrons;
- ✓ Condensadora 1: É uma lente eletromagnética, responsável pela redução do *spot* diretamente proveniente da fonte luminosa e conseqüente controle da passagem dos elétrons;
- ✓ Condensadora 2: É uma lente eletromagnética, responsável pela redução do *spot* proveniente da condensadora 1 e conseqüente controle da passagem dos elétrons;
- ✓ Defletores: São responsáveis pela varredura do *spot* sobre o material, mudando a direção do feixe eletrônico.
- ✓ Força Auxiliar: É responsável pelo fornecimento de energia auxiliar aos defletores, para o desempenho do processo de varredura;
- ✓ Condensadora 3: É a lente eletromagnética também conhecida como objetiva, responsável por reduzir o *spot* proveniente da condensadora 2 e focá-lo sobre o material;
- ✓ Amostra: Recebe o *spot* proveniente da condensadora 3;
- ✓ Detetor de elétrons: É responsável por captar e detectar o sinal gerado pelo choque dos elétrons com a amostra;
- ✓ Amplificador: É responsável pela amplificação do sinal proveniente do detetor;
- ✓ Monitor: Mostra a figura proveniente do sinal emitido pelo amplificador.

A amostra que terá sua estrutura visualizada pela MEV deve ser preparada de forma a possibilitar a posterior aplicação da técnica de microscopia propriamente dita. A preparação da amostra é realizada de acordo com sua porosidade ou geometrias (MANNHEIMER, 2002).

A amostra na qual se realizou a MEV- $\text{MgGa}_2\text{O}_4:\text{Mn}^{2+}$ - é um composto cerâmico que por sua vez possui estrutura porosa e geometria de um espinel parcialmente invertido com sítios tetraédricos e octaédricos. Baseado nestas características, segundo Mannheimer (2002) o preparo prévio da amostra é realizado com a impregnação de um material condutor por aplicação de vácuo e consecutivo restabelecimento da pressão atmosférica.

O Galato de Magnésio dopado com Mn^{2+} foi previamente preparado através da impregnação de grafite, sendo suas estruturas poligonais posteriormente visualizadas.

2.5.1 Visualização das estruturas poligonais

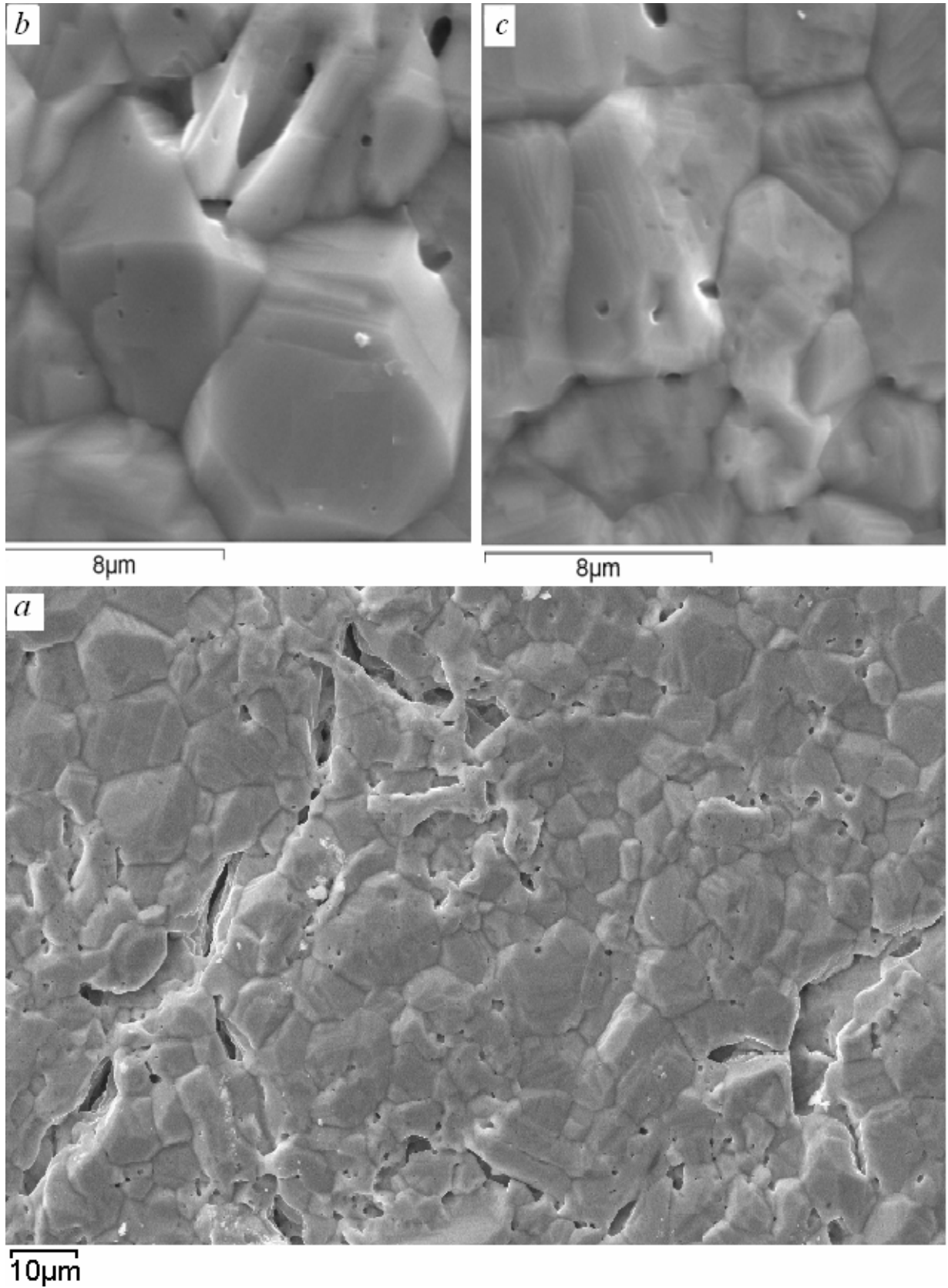


Figura 2.5: MEV do MgGa_2O_4 (a) com 0,5% de Mn^{2+} ampliado 3000x, (b) ampliado 5000x e (c) com 10% de Mn^{2+} ampliado 5000x.

A figura 2.5 mostra as imagens resultantes da MEV, realizadas no Instituto de Biologia Roberto Alcântara Gomes (IBRAG-UERJ) e na PUC-RIO, ambas no aparelho ZEISS DSM 960.

Na figura 2.5(a) observa-se um agregado de polígonos uniformemente compactos e uma grande distribuição de grãos de diversos tamanhos de porosidade não homogênea e randomicamente distribuída.

A figura 2.5 (b) e (c) mostra uma morfologia similar em ambas as amostras dopadas com 0,5% de Mn^{2+} e 10% de Mn^{2+} respectivamente, mostrando que a morfologia não possui mudança significativa com o aumento da dopagem.

3 INTRODUÇÃO À TEORIA DE CAMPO CRISTALINO

Este trabalho foi desenvolvido baseado no estudo de fotoluminescência do íon Mn^{+2} , que atua como um dopante sobre a amostra cristalina do galato de magnésio ($MgGa_2O_4$).

O cátion bivalente de manganês possui camada de valência $3d^5$. Ressalta-se que o termo camada de valência foi aqui utilizado por se tratar de um metal de transição que possui obrigatoriamente a última camada instável como sendo a mais energética, diferentemente, por exemplo, dos íons terras-raras que possuem configuração $4f^n 5s^2 p^6$, onde a camada instável ($4f^n$) está localizada internamente. O número de elétrons n varia de acordo com o elemento, sendo 14 o máximo permitido nesta camada (KITTEL, 2006).

Pode-se então definir o campo cristalino, de acordo com as características da amostra estudada como sendo o potencial eletrostático criado entre os ligantes, que são cargas pontuais negativas localizadas em torno do cátion (dopante). A intensidade do campo e o caráter da ligação dopante-ligante são fornecidos respectivamente pelo parâmetro de campo cristalino Dq e o de Racah B (MARFUNIN, 1979).

O parâmetro de campo cristalino, Dq , é definido por:

$$Dq = \frac{Q \langle r^4 \rangle}{R^5} \quad (3.1)$$

Onde o parâmetro de campo cristalino Dq depende da carga efetiva dos ligantes (Q), do valor médio do raio orbital r elevado à quarta potência (r^4) e da distância íon-ligante R elevado à quinta potência (R^5) (MARFUNIN, 1979), (HENDERSON, 1989). A carga efetiva é a carga atômica na molécula, podendo ser obtida através do momento de dipolo elétrico μ da molécula (MARFUNIN, 1979).

A carga efetiva Q em função do momento de dipolo elétrico, μ , é definida por:

$$Q = \frac{\mu}{X} \quad (3.2)$$

Onde X é a distância internuclear dos ligantes.

O galato de magnésio possui uma estrutura relativamente simples e muito simétrica, estrutura cristalina, sendo considerado um espinel parcialmente invertido pertencente ao grupo espacial $Fd3m$ com parâmetro de rede $a = (8,286 \pm 0,003) \text{ \AA}$ (B.YASODA et al., 2005). O grupo espacial $Fd3m$ é característico de compostos, cujas estruturas são representadas por um átomo centrado em cada face da célula cúbica unitária (CHVÁTAL, 2007).

A célula unitária é o menor volume possível, proveniente da estrutura cristalina através do traço que fará ligação de uma origem escolhida a três outros pontos equivalentes. Este menor volume que caracteriza a célula unitária deve focalizar a melhor forma de simetria do cristal e possuir o maior número de ângulos retos possíveis, ou o maior número de ângulos iguais ou ainda o maior número de arestas iguais. A célula unitária do composto pertencente ao grupo espacial $Fd3m$, cuja característica diferencial se deve a igualdade dos parâmetros reticulares ($a = b = c$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$) (CHVÁTAL, 2007). Veja a figura 3.1.

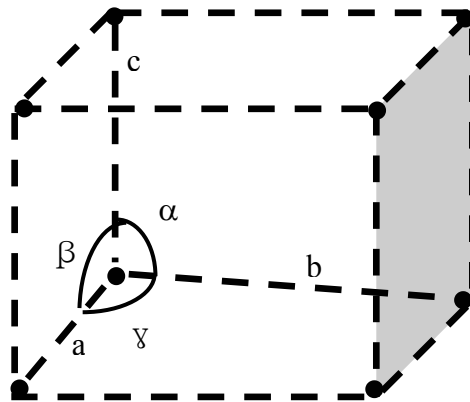


Figura 3.1: Sistema cúbico

O sítio ocupado pelo Mn^{2+} no cristal é uma propriedade que pode ser investigada por técnicas espectroscópicas. No caso do $MgGa_2O_4:Mn^{2+}$, o arranjo possui sítios com simetrias tetraédrica e octaédrica (figura 3.2), onde os cátions de magnésio e gálio estão distribuídos aleatoriamente sobre os sítios. O dopante Mn^{2+} atua como impureza substitucional dos cátions Mg^{2+} em um ou nos dois sítios (SOSMAN, 1994).

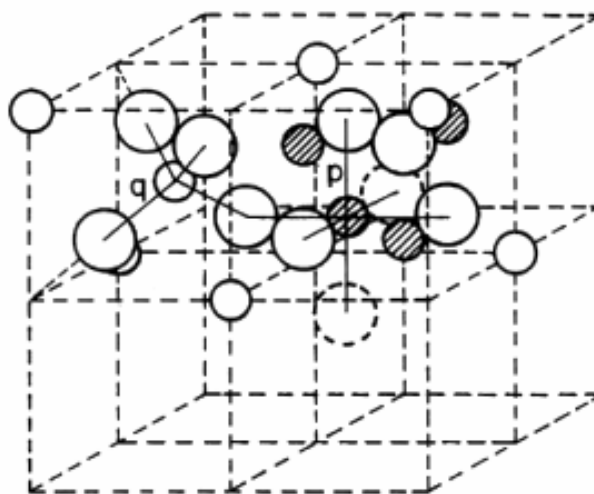


Figura 3.2: Sítio tetraédrico (q) e sítio octaédrico (p)

Na figura 3.2 pode-se observar uma representação do espinel, onde os círculos brancos grandes são os oxigênios, os círculos brancos pequenos e os hachurados são os íons de gálio e magnésio respectivamente, distribuídos aleatoriamente entre os sítios tetraédricos (q) e octaédricos (p), conforme mencionado anteriormente.

3.1 Diagrama de Tanabe-Sugano

O diagrama de Tanabe-Sugano, mostrado na Figura 3.3, mostra os níveis de energia do campo cristalino octaédrico, em função do parâmetro do campo cristalino $\Delta=10 Dq$ para íons com configuração eletrônica d^5 . Dq fornece o termo de desdobramento do campo cristalino cúbico, caracterizando assim o sítio de ocupação do dopante.

Os níveis de energia são expressos em unidades de E/B , ou seja, adimensional, pois tanto a energia quanto o parâmetro de Racah B são expressos em cm^{-1} . Onde B é um parâmetro de repulsão inter eletrônica que indica o tipo de ligação íon-ligante.

O parâmetro $\Delta=10 Dq$ é expresso de forma adimensional através de Dq/B , devido a ambos possuírem a mesma unidade de medida, cm^{-1} (MARFUNIN, 1979).

A relação entre os sítios é dada por (MARFUNIN, 1979) d^{N-n} (octaédrico) = d^n (tetraédrico), onde N é o número máximo de elétrons na camada d e n é o número de elétrons na camada d do dopante. Ou seja, a distribuição dos níveis para a configuração d^n em campo tetraédrico é igual à distribuição para a configuração d^{N-n} em campo cristalino octaédrico. No caso do Mn^{2+} , que tem configuração d^5 , $N = 10$, e $n = 5$. Portanto, d^5 (octaédrico) = d^5 (tetraédrico), e todos os espectros obtidos serão então analisados tomando como base o diagrama de Tanabe-Sugano para a configuração d^5 .

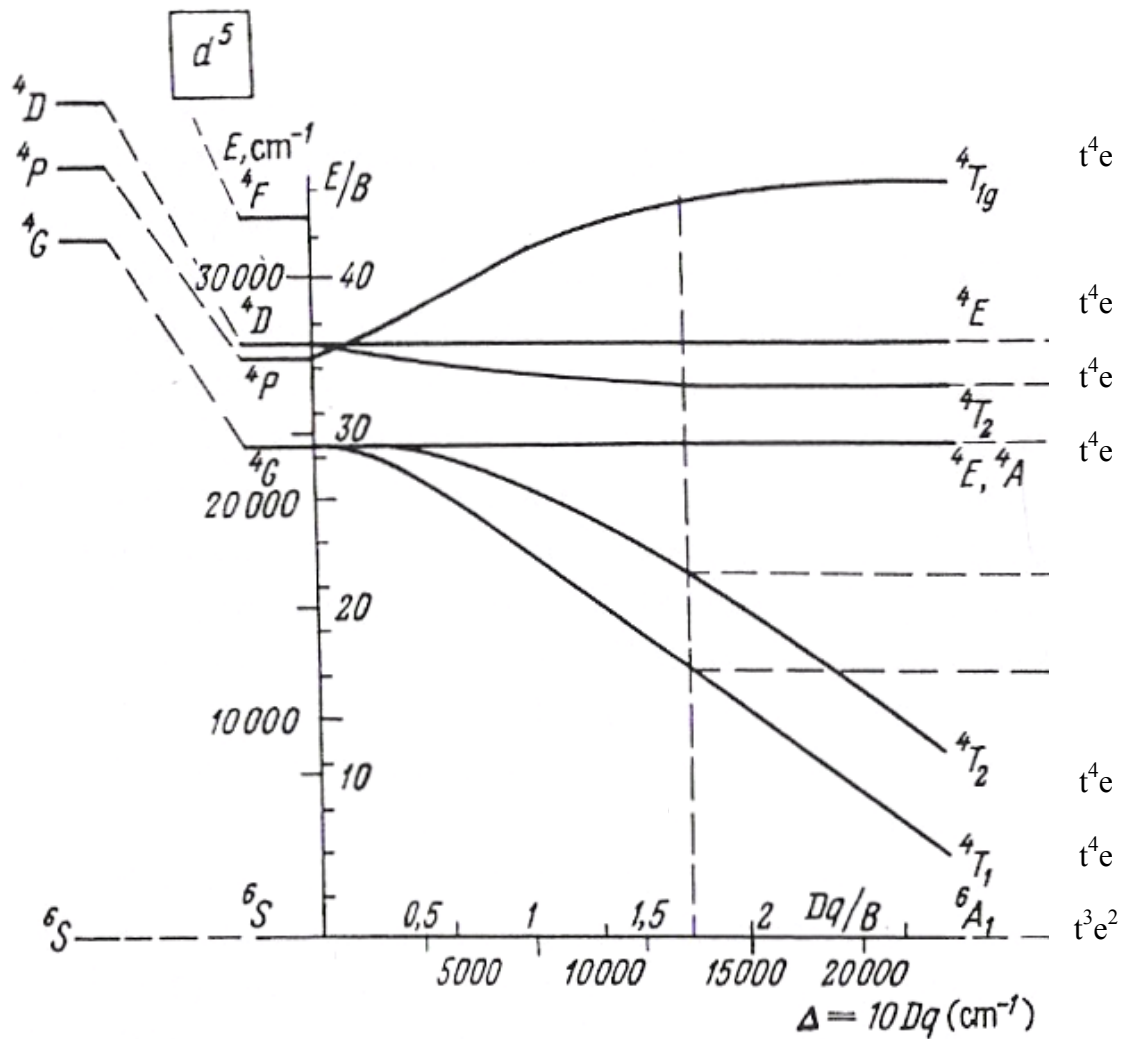


Figura 3.3: Diagrama de Tanabe-Sugano para a configuração eletrônica d^5

O estado fundamental do íon livre Mn^{2+} (Figura 3.3) é representado por 6S , conforme será mostrado no item 3.2 referente às Regras de Hund. Este estado, na presença do campo cristalino, passa a ser representado por 6A_1 , já os estados excitados do íon livre 4G ; 4P ; 4D na presença do campo cristalino desdobram-se respectivamente em 4T_1 , 4T_2 , ${}^4E + {}^4A$; ${}^4T_{1g}$; 4T_2 , 4E .

Os termos $t^m e^n$ (Figura 3.3) indicam o número m de elétrons no orbital t somados a n elétrons no orbital e , cuja soma ($m+n$) é igual a 5, conforme a configuração eletrônica estudada (d^5).

A partir das estruturas formadas, tetraédrica e octaédrica, pode-se analisar a influência dos campos sobre o evento da separação dos orbitais, que é chamada de parâmetro de desdobramento do campo cristalino ($\Delta = 10 Dq$).

3.2 Regras de Hund

Utilizando as regras de Hund, que são compostas por três tópicos, é possível obter o estado fundamental do íon livre Mn^{2+} , que é representado na figura 3.3 por 6S (BARTOLO, 1968), (HENDERSON, 1989), (RUSSEL, 1982).

A convenção utilizada para representar o estado fundamental do íon livre será:

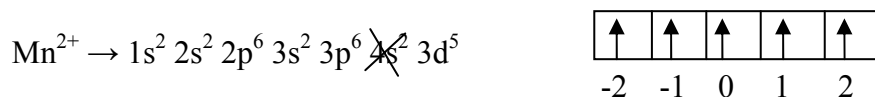
$${}^{2S+1}L_J$$

Onde:

$2S+1$ é a multiplicidade de spin;

L é o momento angular orbital total representado pela subcamada S, P, D, F, ..., conforme seu valor obtido segundo as regras de Hund. Por exemplo, $L = 0$ é caracterizado pela subcamada S, $L = 1$ pela subcamada P, $L = 2$ pela subcamada D e assim sucessivamente.

Sabendo-se que o átomo de manganês possui número atômico $Z=25$, faz-se a distribuição dos elétrons do cátion Mn^{2+} segundo o diagrama de Pauli, obtendo-se:



Como o nível mais externo é o $3d^5$, aplicando-se as regras de Hund, obtêm-se:

1ª) O valor do spin total (S) é o maior permitido pelo princípio da exclusão de Pauli;

$$S = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} + \frac{1}{2} + \frac{1}{2} + \frac{1}{2} = 5/2 \text{ (É a soma dos spins dos 5 elétrons em } 3d \text{)}.$$

2ª) O valor do momento angular orbital total (L) é o maior valor compatível com o spin total obtido anteriormente, respeitando o princípio de exclusão de Pauli;

$$L = |\sum m_L| = |(-2) + (-1) + 0 + 1 + 2| = 0, \text{ corresponde ao estado S.}$$

3ª) O valor do momento angular total (J) é definido como sendo;

$$J = |L-S| \text{ estando menos da metade da camada ocupada,}$$

$$J = |L+S| \text{ estando mais da metade da camada ocupada,}$$

$\mathbf{J} = \mathbf{S}$ estando exatamente metade da camada ocupada, o que é o caso do Mn^{2+} , onde a camada d, originalmente com 10 elétrons está semi-completa.

Neste caso, $\mathbf{J} = \mathbf{S} = 5/2$.

Utilizando os dados obtidos na convenção, obtêm-se o estado fundamental ${}^6S_{5/2}$, conforme mostrado no diagrama de Tanabe-Sugano.

3.3 Desdobramento dos estados do íon sobre o campo cristalino

Os orbitais d são representados na figura 3.4. Nesta figura, os lobos representam as nuvens eletrônicas, que são os orbitais. Estes orbitais, no íon livre, têm energias degeneradas. Porém, quando o íon dopante é inserido na rede, estes orbitais são desdobrados e se distribuem entre estados triplamente degenerados t e duplamente degenerados e .

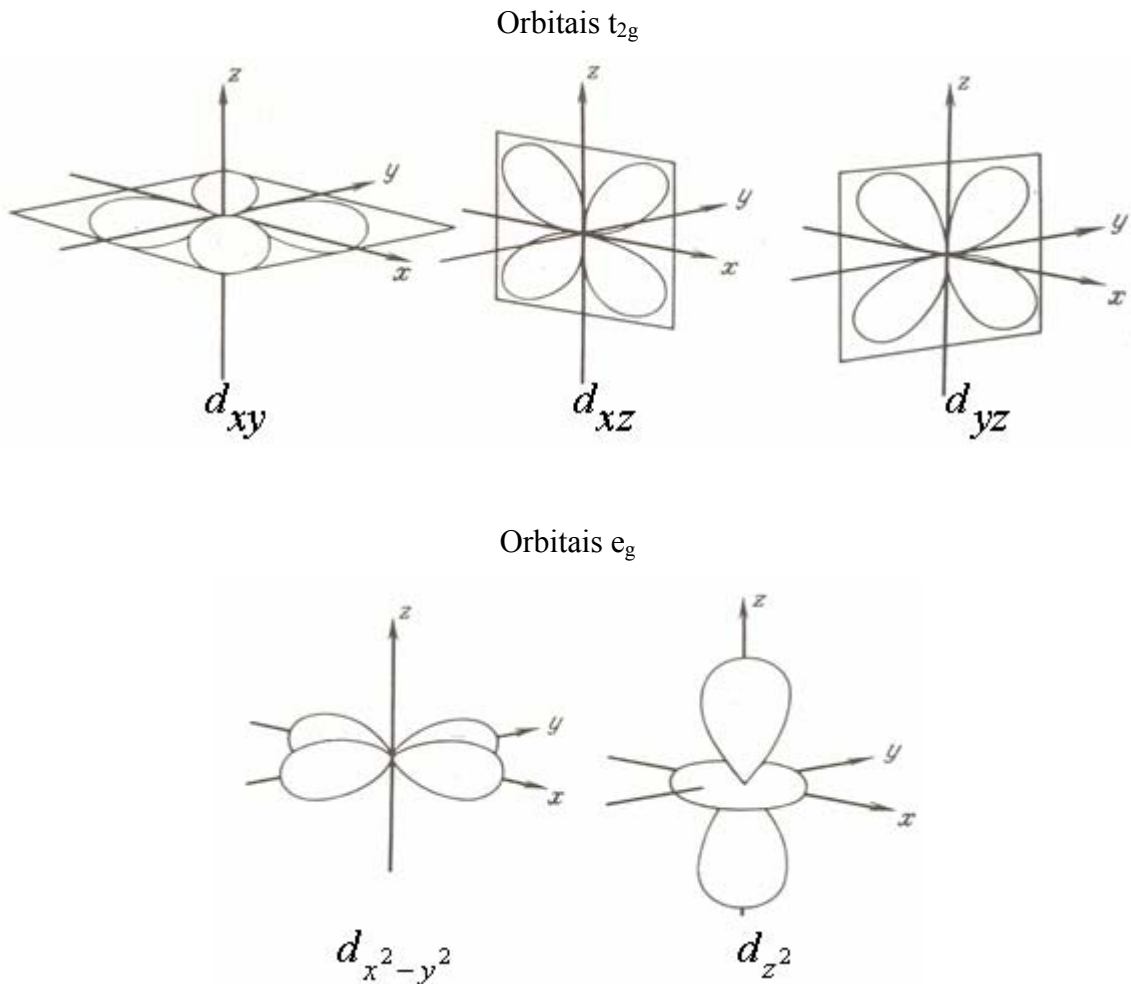


Figura 3.4: Orbitais 3d

A figura 3.4 pode ser entendida utilizando-se o núcleo do íon dopante como o centro de referência de eixos cartesianos (x,y,z).

Os orbitais d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} e $d_{x^2-y^2}$ apresentam quatro lobos localizados respectivamente entre os eixos xy, xz, yz e sobre os eixos x e y, já o orbital d_{z^2} é compreendido como sendo constituído por um par de lobos em torno do eixo z e uma nuvem em forma de anel entre os dois lobos (D.F.Shriver e P.W.Atkins, 2006), (MARFUNIN, 1979). Os orbitais t_{2g} são triplamente degenerados e os orbitais e_g duplamente degenerados, levando-se a um diagrama de níveis de energia em que a separação entre os orbitais $\Delta = 10 Dq$ é formada de acordo com o campo cristalino em questão, neste caso, tetraédrico e octaédrico (D.F.Shriver e P.W.Atkins, 2006).

O índice subscrito g dos orbitais (figura 3.4) é utilizado em campos cristalinos de centro simétrico, indicando possuir centro de simetria, como no caso do sítio octaédrico, no qual o íon dopante, no centro do octaedro está em um sítio com alta simetria. O campo cristalino tetraédrico não possui centro simétrico, logo o índice subscrito g neste campo será eliminado (MARFUNIN, 1979).

3.3.1 Campo cristalino tetraédrico

Conforme se pode observar na figura 3.5 para sítios tetraédricos, os orbitais triplamente degenerados t_2 encontram-se acima dos níveis d do íon livre e os duplamente degenerados e localizam-se abaixo. A disposição dos orbitais pode ser entendida através do detalhamento da figura 3.4 em campos tetraédricos.

Na simetria tetraédrica os orbitais duplamente degenerados e apontam para as posições entre os ligantes, já os triplamente degenerados t_2 apontam mais diretamente para os ligantes, por isso os orbitais t_2 são mais energéticos do que os orbitais e (D.F.Shriver e P.W.Atkins, 2006).

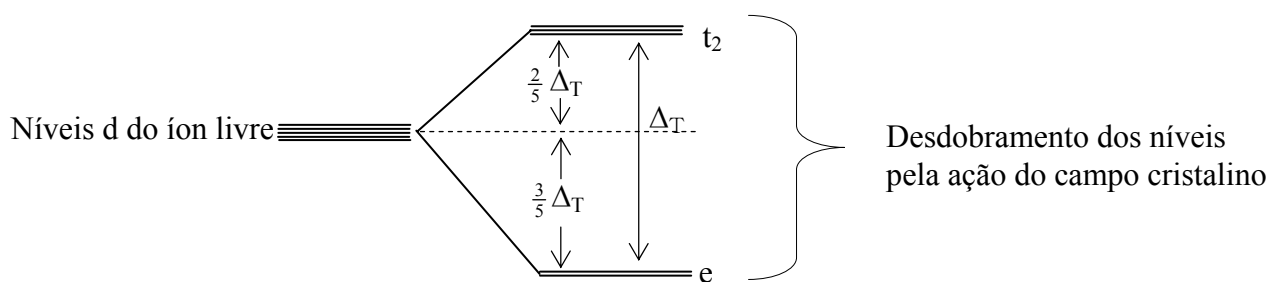


Figura 3.5: Diagrama de níveis de energia de sítios tetraédricos

No diagrama de Tanabe-Sugano, na figura 3.3, se observa que a configuração eletrônica possui degenerescência orbital, por exemplo, o estado 6A_1 é constituído por 2 elétrons no nível e , mais três elétrons no orbital t .

O parâmetro de campo tetraédrico é menor do que o octaédrico, sendo representado pela relação: $Dq_{tet} = \frac{4}{9} Dq_{oct}$ (MARFUNIN, 1979), (HENDERSON, 1989).

3.3.2 Campo cristalino octaédrico

Conforme se pode observar na figura 3.6 os orbitais duplamente degenerados e encontram-se acima do nível d do íon livre e os triplamente degenerados t_2 localizam-se abaixo da energia média. A disposição dos orbitais pode ser entendida através do detalhamento da figura 3.4 em campos octaédricos, conforme feito anteriormente para campos tetraédricos.

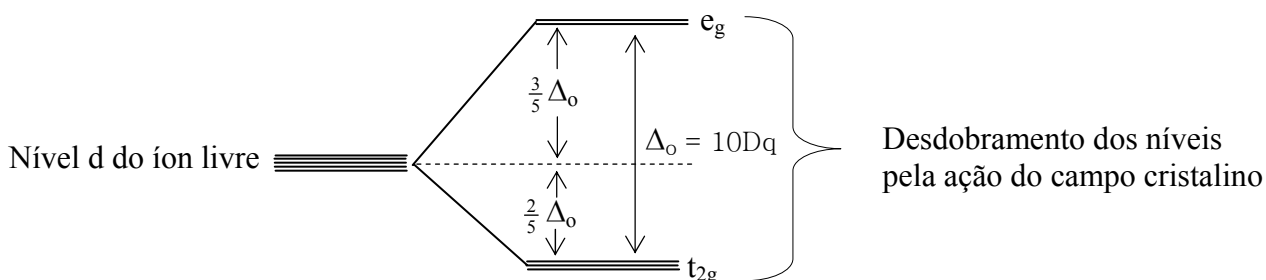


Figura 3.6: Diagrama de níveis de energia octaédrico

Na simetria octaédrica os orbitais duplamente degenerados e_g apontam diretamente para os ligantes, pois se encontram localizados sobre os eixos cartesianos, sendo assim fortemente repelidos pelos ligantes, já orbitais triplamente degenerados t_{2g} apontam para as posições entre os ligantes, sofrendo assim uma repulsão menos intensa (D.F.Shriver e P.W.Atkins, 2006).

3.4 **Intensidade do campo cristalino**

O desdobramento dos níveis de energia do íon em função do campo cristalino varia de acordo com a configuração eletrônica do íon estudado. Assim, conforme a interação, o campo cristalino é classificado como fraco, médio e forte. A distribuição dos elétrons sobre os orbitais de acordo com a intensidade do campo é classificada como de spin alto ou baixo. No

primeiro caso, o número de spins de elétrons paralelos é grande, já no segundo caso o número de spins de elétrons paralelos é menor (MARFUNIN,1979). Por exemplo, analisando a configuração eletrônica d^5 do Mn^{2+} sobre a ação do campo cristalino, verifica-se que todos os spins dos elétrons estão paralelos, logo de acordo com a classificação mencionada, possui spin alto e está sobre a ação de um campo fraco ou médio.



A Hamiltoniana que representa a energia total do íon sobre o campo cristalino é dada por:

$$H = H_0 + H_{ee} + H_{CF} + H_{LS} \quad (3.3)$$

A seguir defini-se brevemente cada um dos itens da hamiltoniana do íon dopante.

Hamiltoniana do íon livre, H_0 .

A Hamiltoniana do íon livre é composta pela energia cinética do i -ésimo elétron da camada incompleta d do dopante e a energia potencial de interação deste i -ésimo elétron com o seu núcleo. O somatório é feito sobre os n elétrons de valência do íon impureza. No caso do Mn^{2+} , que possui configuração eletrônica $3d^5$, $n = 5$, ou seja:

$$H_0 = - \sum_{i=1}^n \frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m_i} - \sum_{i=1}^n \frac{Ze^2}{r_i} \quad (3.4)$$

Hamiltoniana de interação elétron-elétron, H_{ee} .

A Hamiltoniana é representada pela interação do i -ésimo elétron com o j -ésimo elétron de valência do íon impureza.

$$H_{ee} = \sum_{i \neq j=1}^n \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (3.5)$$

Hamiltoniana de interação do íon com o campo cristalino, H_{CF} .

A Hamiltoniana é representada pela interação do i -ésimo elétron com o potencial (campo cristalino) eletrostático $V(r_i, \theta_i, \phi_i)$, criado pelos ânions na posição do i -ésimo elétron.

$$H_{CF} = eV(r_i, \theta_i, \phi_i) \quad (3.6)$$

Hamiltoniana de interação spin – órbita, H_{LS} .

A Hamiltoniana é representada pelo produto do parâmetro de acoplamento spin-órbita $\xi(\vec{r}_i)$, momento angular orbital l_i e spin s_i , do i -ésimo elétron.

$$H_{LS} = \sum_{i=1}^n \xi(\vec{r}_i) \vec{l}_i \cdot \vec{s}_i \quad (3.7)$$

A configuração eletrônica d^5 do Mn^{2+} caracteriza um campo cristalino de intensidade média, cujo parâmetro de desdobramento do campo octaédrico Dq possui valores dentro do intervalo $(1000-2000)cm^{-1}$, de forma que as hamiltonianas que compõem a energia total deste íon em campo cristalino são ordenadas da seguinte forma: $H_{ee} > H_{CF} > H_{LS}$. A distribuição dos elétrons sobre os orbitais (figura 3.3), $t_{2g}^3 e_g^2$, $t_{2g}^4 e_g$ dentro do campo cristalino médio possui um maior número de elétrons com spin paralelos, sendo classificado assim como de spin alto, levando-se em consideração a distribuição segundo as regras de Hund (MARFUNIN, 1979).

As soluções da hamiltoniana de interação íon-campo cristalino fornecem os estados de energia do Mn^{2+} , mostrados no diagrama de Tanabe-Sugano, figura 3.3.

3.5 Transições das configurações d^5

A configuração eletrônica $3d^5$ caracteriza o Mn^{2+} como um íon estável, devido à ocupação de exatamente metade da camada d .

Estados de um íon livre ou sobre um campo cristalino representados por $^{2S+1}L_J$, possuem a multiplicidade de spin $(2S+1)$ como identificadora de transições permitidas ou proibidas. Transições entre estados de mesma multiplicidade de spin são permitidas e com espectros de alta intensidade, já as transições entre estados de diferentes multiplicidades de spin são proibidas e apresentam espectros de baixa intensidade.

O estado fundamental do íon livre Mn^{2+} é representado por 6S , quando submetido a um campo cristalino com simetria octaédrica ou tetraédrica, passa a ser representado pelo estado singlete 6A_1 , de mesma multiplicidade de spin do estado anterior, sem a ocorrência de desdobramentos do estado.

Os estados excitados do íon livre Mn^{2+} são 4G , 4P , 4D , 4F , 2I , 2H , 2G , 2F , 2D , 2P , 2S , onde as transições dos estados dubletos – sextetos são proibidas por spin e raramente detectadas no espectro do Mn^{2+} . As transições dos estados quartetos – sextetos também são proibidas por spin, mas são observadas no espectro do Mn^{2+} com baixa intensidade (MARFUNIN,1979).

As transições sexteto-quarteto são divididas em dois tipos, conforme a intensidade do campo cristalino:

✓ Dependendo da intensidade do campo cristalino apresentam bandas largas, provenientes das transições ${}^4T_1({}^4G) \leftrightarrow {}^6A_1({}^6S)$; ${}^4T_1({}^4P) \leftrightarrow {}^6A_1({}^6S)$; ${}^4T_2({}^4G) \leftrightarrow {}^6A_1({}^6S)$; ${}^4T_2({}^4D) \leftrightarrow {}^6A_1({}^6S)$. As transições ocorrem através da absorção do feixe de luz pelos elétrons do íon impureza no estado fundamental, neste caso ${}^6A_1({}^6S)$, sendo assim excitados para um estado de energia superior.

✓ Independentes da intensidade do campo cristalino apresentam bandas muito estreitas, provenientes das transições $({}^4E + {}^4A_1) {}^4G \leftrightarrow {}^6A_1({}^6S)$; ${}^4E({}^4D) \leftrightarrow {}^6A_1({}^6S)$. As bandas estreitas são devido aos níveis $({}^4E + {}^4A_1) {}^4G$, ${}^4E({}^4D)$ serem praticamente constantes no campo cristalino, caracterizando não sofrer perturbação significativa pelos íons vizinhos.

4 FOTOLUMINESCÊNCIA

Um material, ao ser excitado com um feixe de luz ultravioleta ou visível, poderá ter parte dos seus elétrons transferidos do estado fundamental para um nível mais energético. Após um certo intervalo de tempo neste estado, os elétrons retornam ao estado fundamental através de emissões de energia radiativa (fótons com energia inferior às do feixe de excitação) ou não radiativa (relaxamento térmico). A figura 4.1 mostra o provável processo de excitação (seta cheia vertical para cima) e decaimento do Mn^{2+} , com a ocorrência de transições radiativas (seta cheia) e não radiativas (seta pontilhada).

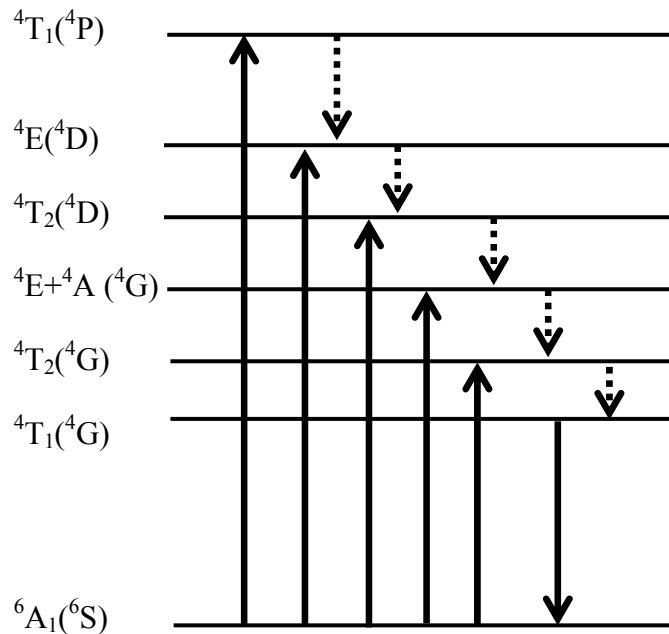


Figura 4.1: Níveis de energias ocupados, devido ao processo de excitação, com posteriores transições radiativas e não radiativas.

4.1 Dados Experimentais

As medidas de fotoluminescência e excitação foram realizadas no Laboratório Multiusuário de Espectroscopia do Departamento de Física da Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro (PUC-RIO), em temperatura e pressão atmosférica ambiente. O equipamento usado foi o espectrômetro fluorescente QuantaMasterTM UV VIS, com resolução de 3nm.

Os resultados foram corrigidos de acordo com as respostas experimentais obtidas e por variações nas intensidades da lâmpada, ou seja, se fez uma normalização com o espectro de emissão da lâmpada. A figura 4.2 mostra um esquema experimental do aparato utilizado nas medidas de fotoluminescência e Excitação (PHOTON ...,2008).

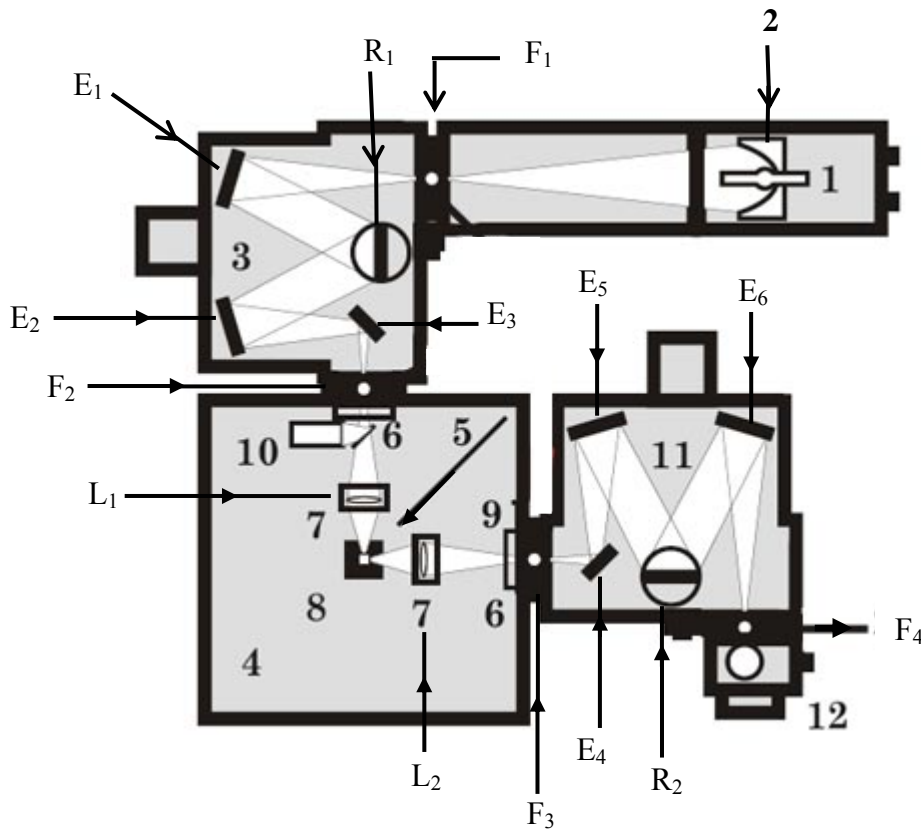


Figura 4.2: Esquema experimental do aparelho usado nas medidas de Luminescência e Excitação.

Legenda:

1- Lâmpada de Xenônio de 75W.

F₁, F₂, F₃ e F₄ – Fendas ajustáveis;

2- Espelho elipsoidal;

R₁, R₂ – Redes de difração;

3- Monocromador de excitação;

L₁, L₂ – Lentes;

4- Compartimento da amostra;

E₁, E₂, E₃, E₄, E₅ e E₆ – Espelhos.

5- localização da amostra;

6-Filtro;

7- Feixe de excitação e emissão da amostra;

8- Amostra;

9-Feixe emitido pela amostra que incide na fenda F_3 ;

10- Unidade responsável pela correção do posicionamento (alinhamento) do feixe de excitação;

11- Emissão monocromática;

12- Detector de fótons;

De um modo geral, as medidas de fotoluminescência e excitação no aparelho utilizado ocorrem da seguinte forma.

A lâmpada de Xenônio emite um feixe de luz policromático, que é focalizado por um espelho elipsoidal na fenda F_1 ;

A fenda F_1 está ajustada, de forma a direcionar o feixe no espelho colimador E_1 que se encontra localizado no monocromador;

A fenda F_1 é colocada num foco do espelho elipsoidal E_1 que colima o feixe e o reflete na direção da rede de difração R_1 ;

O espelho E_1 funciona como um colimador do feixe proveniente de F_1 e irá refleti-lo na direção da rede de difração R_1 ;

A rede de difração R_1 encontra-se posicionada para refletir um determinado comprimento de onda λ , ou melhor um $(\lambda \pm \Delta\lambda)$ no espelho E_2 , onde $\Delta\lambda$ aparece devido a imprecisão do aparelho na obtenção de um comprimento de onda específico;

O espelho E_2 focaliza $(\lambda \pm \Delta\lambda)$ proveniente de R_1 no espelho E_3 ;

A fenda F_2 é colocada num foco do espelho E_3 que colima o feixe e o reflete em direção ao filtro para cortar os comprimentos de onda indesejáveis, que é representado pelo número 6 na figura 4.2;

A luz agora incide na lente L_1 , localizada no compartimento da amostra;

A lente L_1 focaliza a luz de excitação para a amostra;

A amostra excitada luminesce (emite luz); essa emissão incidirá na lente L_2 que irá convergi - lá para a fenda F_3 ;

A luz emitida pela amostra passará por um segundo filtro posicionado antes da fenda F_3 . Este filtro tem como função bloquear a luz de excitação, para que não seja detectada no fotodetector. A luminescência passa pela fenda F_3 que se encontra posicionada no foco do espelho E_4 ;

O espelho E_4 colima e reflete a luz para o espelho E_5 ;

O espelho E_5 focaliza a luz na rede de difração R_2 ;

A rede de difração R_2 reflete para o espelho E_6 um determinado ($\lambda \pm \Delta\lambda$);

A fenda F_4 é colocada num foco do espelho E_6 que irá colimar e direcionar ($\lambda \pm \Delta\lambda$) para o detector de fótons, a luz monocromática é coletada e gerará um sinal elétrico proporcional à sua intensidade luminosa.

4.1.1 Espectros de Fotoluminescência

Em seguida serão apresentados os espectros de fotoluminescência do galato de magnésio ($MgGa_2O_4$).

Os dados experimentais que possibilitaram a formação dos espectros foram obtidos no espectrômetro fluorescente QuantaMasterTM UV VIS, cujo esquema experimental foi mostrado na figura 4.2 e a obtenção da fotoluminescência será descrita abaixo.

A luz policromática proveniente da lâmpada de xenônio é direcionada para o compartimento denominado monocromador. Dentro deste monocromador encontra-se uma rede de difração R_1 que se encontra fixa em um determinado ângulo, a fim de permitir somente a passagem do comprimento de onda de 300nm. Este comprimento de onda será responsável pela excitação da amostra, que se encontra localizada em seu compartimento.

A amostra emitirá luz após ter sido excitada com comprimento de onda de 300 nm. A luz policromática emitida será direcionada para outro compartimento em que se encontra uma rede de difração R_2 . A rede de difração R_2 é móvel, a fim de que a sua posição angular permita a passagem de apenas um comprimento de onda específico. Variou-se a posição angular da rede consecutivamente, resultando assim o espectro de fotoluminescência, que é um gráfico de contagem de fótons emitidos pela amostra com determinado comprimento de onda.

Na figura 4.3 observamos os espectros da amostra $MgGa_2O_4$ dopadas com 0,5% e 10,0% de Mn^{2+} , respectivamente, linha cheia e pontilhada.

Ao excitar as amostras com comprimento de onda de 300nm, observou-se uma intensa banda de luminescência no verde para as duas amostras, com máximo de intensidade em 501nm. Concluindo-se que o posicionamento dos picos de luminescência independe da quantidade de dopante utilizado para a produção da amostra.

O pico de luminescência em 501nm é característico de transições proibidas por spin ${}^4T_1({}^4G) \rightarrow {}^6A_1({}^6S)$ do Mn^{2+} (configuração eletrônica d^5) (B.YASODA et al, 2005), (HAO;

WANG, 2007), (IZUMI, K. et al, 2007), (M.GAFT et al., 1998), (SINGH, Vijay et al, 2007), (TRAN et al., 1995), (WANG; WANG; SU, 2004).

Verificou-se que a intensidade da emissão varia de acordo com a quantidade de dopante na amostra, pois a amostra com 0,5% de Mn^{2+} possui pico de emissão menos intenso em relação à de 10,0%. A intensidade integrada do espectro de luminescência para a amostra com 0,5% de Mn^{2+} é aproximadamente 60% da intensidade integrada do espectro de emissão para amostra de 10,0%. A intensidade integrada é a área sob a curva de luminescência. As duas emissões foram medidas com idênticas condições experimentais, para que fosse possível a comparação.

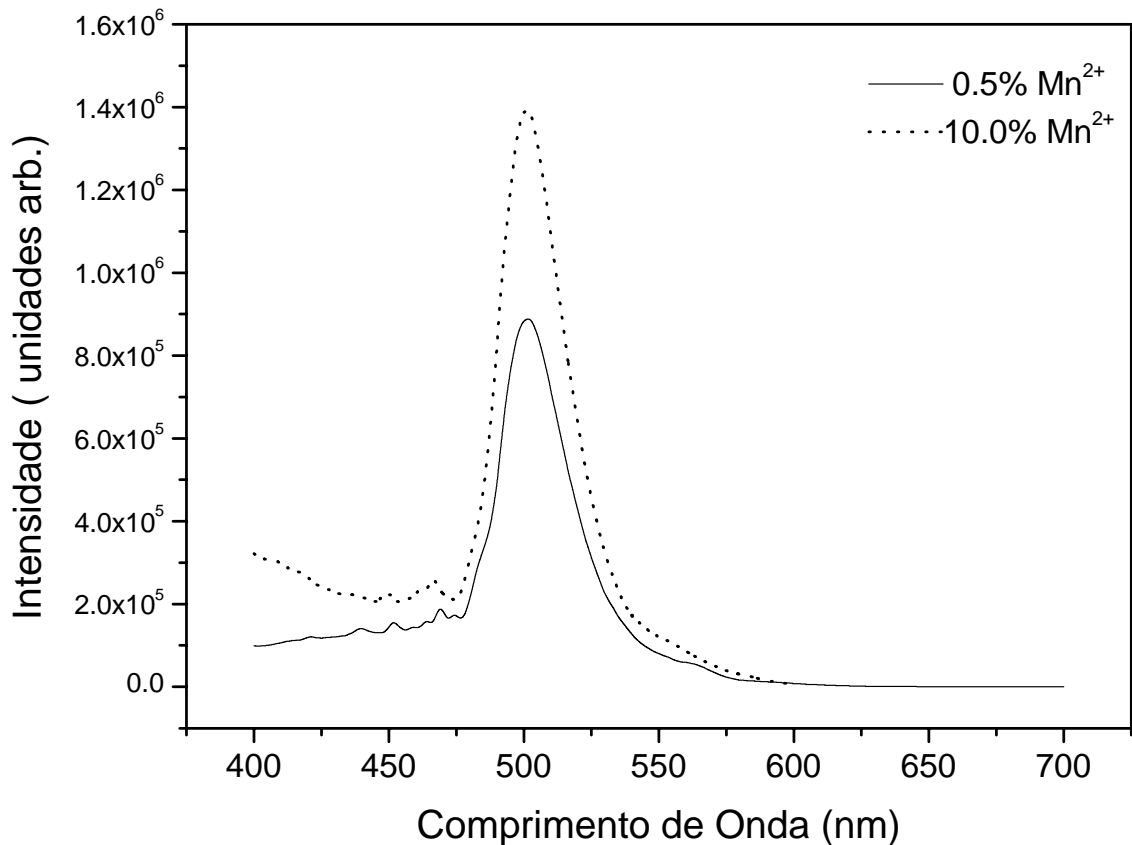


Figura 4.3: Espectro de fotoluminescência da amostra $MgGa_2O_4$ com 0,5% e 10,0% de Mn^{2+} .

4.1.2 Espectro de emissão e excitação do $MgGa_2O_4$ dopado com 0,5% de Mn^{2+}

Sabe-se que a rede hospedeira $MgGa_2O_4$ possui dois grupos de sítios para ocupação do Mn^{2+} , devido a essas possibilidades de ocupação se decidiu selecionar os comprimentos de

onda de excitação, na tentativa de se observar as emissões provenientes dos sítios tetraédricos e octaédricos separadamente.

A fotoluminescência obtida em 501 nm, após a excitação da amostra MgGa_2O_4 dopada com 0,5% de Mn^{2+} com um comprimento de onda de 300 nm, foi explicada na subseção 4.1.1 e pode ser vista na figura 4.4 (linha pontilhada). Na figura 4.5 (linha pontilhada) podemos ver a emissão da amostra com 0,5% de Mn^{2+} , obtida com o comprimento de onda de excitação de 532nm. A medida foi feita de forma análoga àquela explicada para a fotoluminescência obtida em 501nm.

Os comprimentos de onda de excitação obtidos figura 4.4 (linha cheia) e figura 4.5 (linha cheia), a partir do monitoramento no comprimento de onda de emissão serão agora explicados.

Os comprimentos de onda de excitação mostrados na figura 4.4 (linha cheia) foram obtidos a partir do monitoramento no comprimento de onda de emissão de 501 nm. O objetivo desta medida é verificar como a emissão luminescente em 501nm varia em função do comprimento de onda que atinge a amostra.

Uma luz policromática proveniente da lâmpada de xenônio é direcionada para o monocromador na figura 4.2. Dentro do monocromador encontra-se uma rede de difração móvel R_1 . Para cada variação no ângulo da rede de difração R_1 são direcionados determinados comprimentos de onda para a excitação na amostra. A rede será rotacionada para que luz de excitação com comprimento de onda entre 250 nm e 480 nm incida na amostra. Isto se chama de “varredura da rede”. Após a amostra ser excitada, emitirá fótons que serão direcionados para a rede de difração R_2 , que se encontra fixa na posição correspondente ao comprimento de onda da luminescência em 501nm. Desta forma, serão enviados para a fenda F_4 e consecutivamente para o detector de fótons, fótons com comprimentos de onda de 501 nm. Este procedimento resulta no espectro de excitação, que é a contagem de fótons com comprimento de onda de 501nm emitidos pela amostra em função do comprimento de onda da radiação incidente na amostra (radiação de excitação). Ou seja, o espectro de excitação apresentado é um gráfico da intensidade da luminescência em 501nm em função do comprimento de onda incidente na amostra.

De forma análoga é feita a explicação para a obtenção do espectro de excitação figura 4.5, com monitoramento no comprimento de onda de luminescência de 642 nm. Porém aqui a varredura da rede foi entre 250 nm e 580nm.

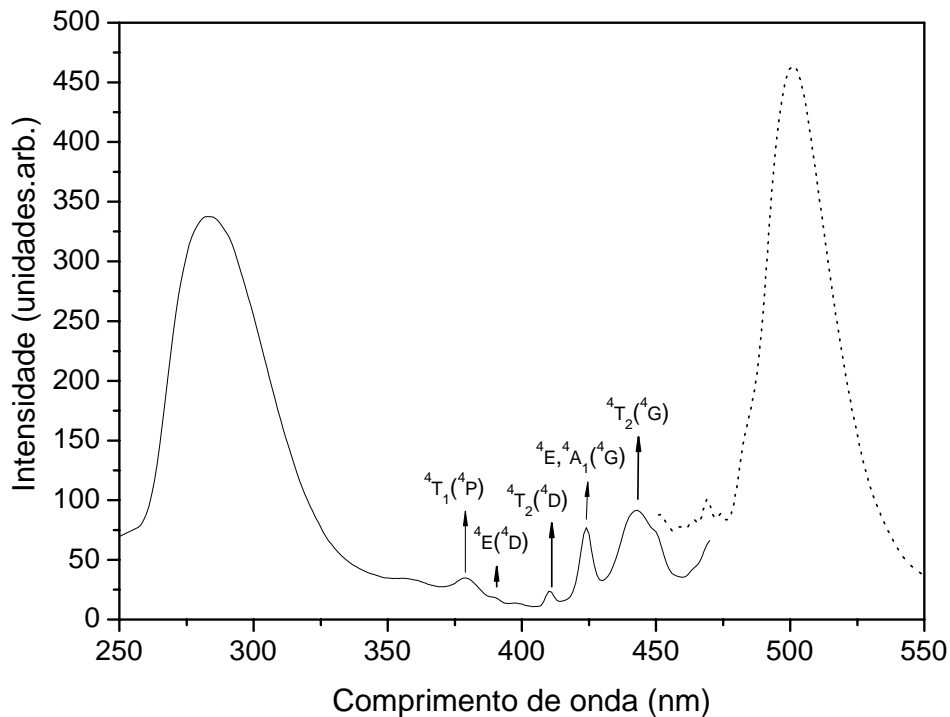


Figura 4.4: Espectros na temperatura ambiente do MgGa_2O_4 dopado com 0,5% do Mn^{2+} : luminescência (linha pontilhada) obtida com excitação de 300 nm e excitação da emissão em 501nm (linha cheia).

A luminescência verde (em 501nm), à temperatura ambiente, do MgGa_2O_4 dopado com 0,5% do Mn^{2+} e excitado com comprimento de onda de 300nm é mostrada na figura 4.4, com pico de luminescência em 501nm. O pico da banda de emissão (linha pontilhada) em 501nm é associada com a emissão do nível ${}^4T_1({}^4G) \rightarrow {}^6A_1({}^6S)$ de transição eletrônica proibida por spin do Mn^{2+} (M.GAFT et al., 1998), (SINGH, Vijay et al, 2007), (SINGH, Vijay et al,2008), (TOMITA, Ayana et al. 2003), (WANG; WANG; SU, 2004).

O espectro de excitação (linha cheia) mostra uma banda intensa em 283 nm e algumas bandas com picos fracos sobre regiões de energias mais baixas. A intensa banda de excitação pode ser observada em diversas amostras oxidas dopada com Mn^{2+} (HAO; WANG, 2007), (V.R.KUMAR et al., 2004), (WANG; WANG; SU, 2004), sendo associada a transições de transferência de cargas, entre os íons Mn^{2+} e O^{2-} .

Observando o espectro e comparando as posições em energia e formato das bandas com o diagrama de níveis de energia de Tanabe Sugano para a configuração d^5 (TANABE; SUGANO, 1954), fez-se as atribuições das transições. Levando em consideração que estados

pouco influenciados pelo campo cristalino originam linhas finas no espectro pode-se associar o pico em 424 nm à transição ${}^6A_1({}^6S) \rightarrow {}^4E, {}^4A_1({}^4G)$. Observou-se também um pico fraco e relativamente estreito centrado em 410 nm, sendo esta banda atribuída à transição eletrônica ${}^6A_1({}^6S) \rightarrow {}^4T_2({}^4D)$. As outras bandas são atribuídas as transições eletrônicas proibidas por spin ${}^6A_1({}^6S) \rightarrow {}^4T_1({}^4P)$, ${}^6A_1({}^6S) \rightarrow {}^4E({}^4D)$ e ${}^6A_1({}^6S) \rightarrow {}^4T_2({}^4G)$ com picos centrados, respectivamente em 378 nm, 389 nm e 442 nm. Usando o diagrama de Tanabe Sugano e matrizes (TANABE; SUGANO, 1954), (TREES, 1951), (MEHRA, 1968) e das transições determinadas pela excitação, obtêm-se que o parâmetro de campo cristalino (Dq) e o de Racah B são iguais a, respectivamente, 784 cm^{-1} e 665 cm^{-1} , com a correção de Trees $\alpha = 181 \text{ cm}^{-1}$. O valor obtido de Dq sugere que a emissão em 501nm é devido ao Mn^{2+} coordenado tetraedricamente pelos íons oxigênio. Os valores obtidos do parâmetro de Racah B são inferiores ao valor do parâmetro de Racah do íon livre (1300 cm^{-1}) (B.N.FIGGS, 1976), indicando que os íons Mn^{2+} e O^{2-} apresentam uma ligação de caráter covalente predominante nesta amostra.

Os resultados obtidos concordam com trabalhos prévios sobre o Mn^{2+} em sítio tetraédrico (HAO; WANG, 2007), (IZUMI, K. et al, 2007), (M.GAFT et al., 1998), (SINGH, Vijay et al, 2007), (SINGH, Vijay et al,2008), (TOMITA, Ayana et al. 2003), (V.R.KUMAR et al., 2004), (WANG; WANG; SU, 2004).

A figura 4.5 mostra a fotoluminescência em temperatura ambiente da mesma amostra anterior (MgGa_2O_4 dopada com 0,5% de Mn^{2+}) excitada com comprimento de onda de 532 nm (linha cheia) e o espectro de excitação monitorado em 642 nm (linha pontilhada). A emissão em 642 nm pode ser atribuída à transição eletrônica ${}^4T_1({}^4G) \rightarrow {}^6A_1({}^6S)$ do Mn^{2+} em sítio octaédrico (HAO; WANG, 2007), (MAZURAK; RATUSZNA; DANIEL, 1998), (SANADA et al., 2007), (TRAN et al., 1995).

As cinco bandas são determinadas através da transição do estado fundamental ${}^6A_1({}^6S)$ para os seguintes estados mais energéticos: ${}^4T_1({}^4P)$ com 349 nm, ${}^4E({}^4D)$ com 371 nm, ${}^4T_2({}^4D)$ com 398 nm, ${}^4E, {}^4A_1({}^4G)$ com 428 nm e ${}^4T_2({}^4G)$ com 468 nm. Todas as cinco bandas ocorrem devido às transições eletrônicas proibidas por spin do Mn^{2+} em sítio octaédrico (HAO; WANG, 2007), (SANADA et al., 2007), (WANG; WANG; SU, 2004).

Usando, novamente, o diagrama de Tanabe Sugano e matrizes (TANABE; SUGANO, 1954) e das transições determinadas pela excitação, obtêm-se que o parâmetro de campo cristalino (Dq) e o de Racah B são iguais a, respectivamente, 933 cm^{-1} e 712 cm^{-1} , com a correção Trees $\alpha = 100 \text{ cm}^{-1}$. Os cálculos são mostrados detalhadamente no Apêndice A.

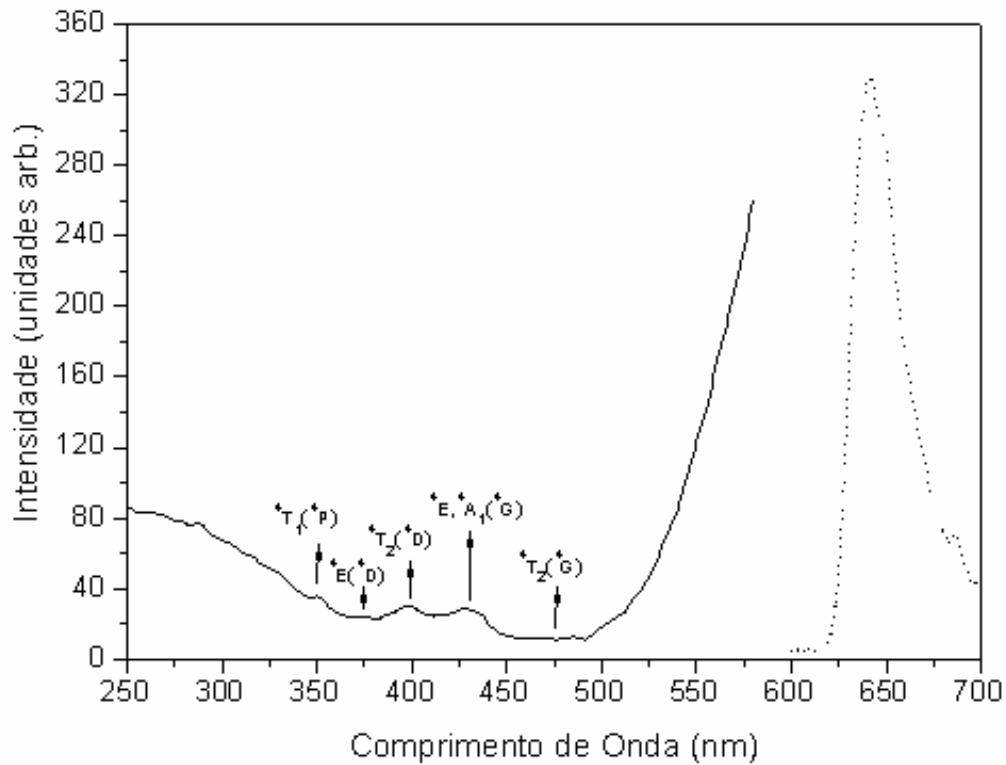


Figura 4.5: Espectros na temperatura ambiente do MgGa_2O_4 dopado com 0,5% do Mn^{2+} : luminescência (linha pontilhada) obtida com excitação de 532 nm e excitação da emissão em 642nm (linha cheia).

Comparando com a literatura atual se verifica que é correta a atribuição da banda de emissão vermelha à transição eletrônica proibida por spin ${}^4\text{T}_1({}^4\text{G}) \rightarrow {}^6\text{A}_1({}^6\text{S})$ do Mn^{2+} em meio octaédrico (HAO; WANG, 2007), (MAZURAK; RATUSZNA; DANIEL, 1998), (SANADA et al., 2007), (TRAN et al., 1995). A estreita e fraca estrutura em 685nm é atribuída a impurezas espúrias ou outro estado de oxidação do átomo de manganês neste material.

4.1.3 Espectro emissão e excitação do MgGa_2O_4 dopado com 10% de Mn^{2+} .

A figura 4.6 mostra o espectro de luminescência (linha pontilhada) da amostra MgGa_2O_4 dopada com 10% de Mn^{2+} , sendo o comprimento de onda de excitação de 300nm e o espectro de excitação (linha cheia).

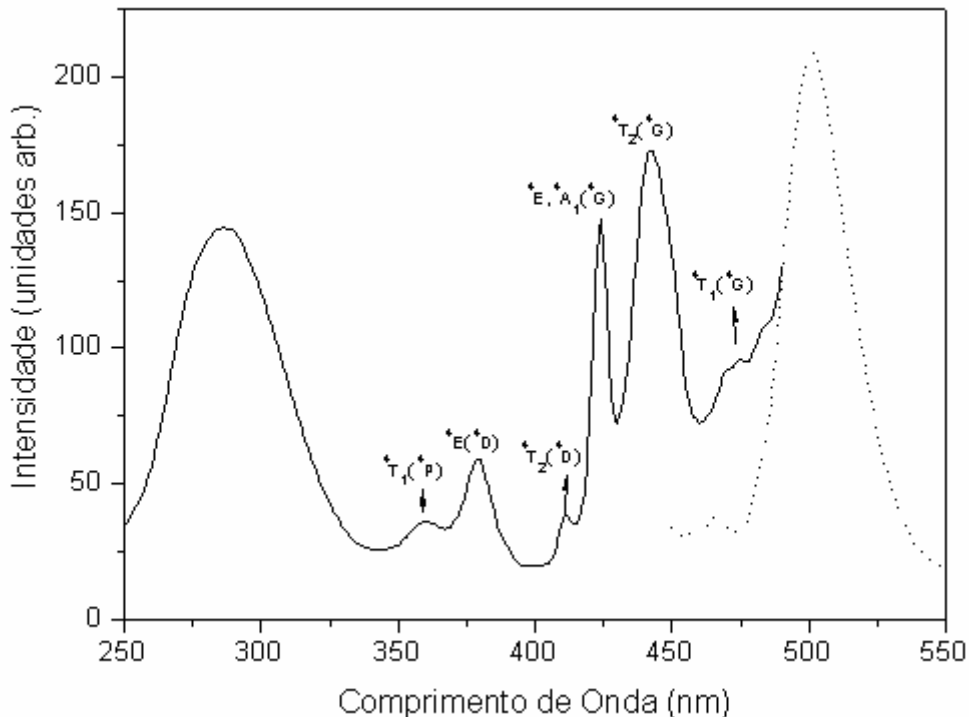


Figura 4.6: Espectros na temperatura ambiente do MgGa_2O_4 dopado com 10,0% do Mn^{2+} : luminescência (linha pontilhada) obtida com excitação de 300 nm e excitação da emissão em 501nm (linha cheia).

Observa-se uma luminescência verde na figura 4.6, proveniente da excitação com comprimento de onda de 300nm. A emissão em 501nm (linha pontilhada) corresponde à transição ${}^4\text{T}_1({}^4\text{G}) \rightarrow {}^6\text{A}_1({}^6\text{S})$ do Mn^{2+} (M.GAFT et al., 1998), (SINGH, Vijay et al, 2007), (SINGH, Vijay et al, 2008), (TOMITA, Ayana et al. 2003), (WANG; WANG; SU, 2004).

O espectro de excitação (linha cheia) apresenta uma banda intensa de transferência de carga em 286nm e muitas outras transições eletrônicas associadas a ${}^6\text{A}_1({}^6\text{S}) \rightarrow {}^4\text{T}_1({}^4\text{P})$ (360nm), ${}^6\text{A}_1({}^6\text{S}) \rightarrow {}^4\text{E}({}^4\text{D})$ (379nm), ${}^6\text{A}_1({}^6\text{S}) \rightarrow {}^4\text{T}_2({}^4\text{D})$ (411nm), ${}^6\text{A}_1({}^6\text{S}) \rightarrow {}^4\text{E}, {}^4\text{A}_1({}^4\text{G})$ (424nm), ${}^6\text{A}_1({}^6\text{S}) \rightarrow {}^4\text{T}_2({}^4\text{G})$ (442nm) e ${}^6\text{A}_1({}^6\text{S}) \rightarrow {}^4\text{T}_1({}^4\text{G})$ (473nm) (HAO; WANG, 2007), (IZUMI, K. et al, 2007), (M.GAFT et al., 1998), (SINGH, Vijay et al, 2007), (SINGH, Vijay

et al, 2008), (TOMITA, Ayana et al. 2003), (V.R.KUMAR et al., 2004), (WANG; WANG; SU, 2004).

Obtiveram-se os parâmetros de campo cristalino e de Racah B, respectivamente iguais a 798 cm^{-1} e 690 cm^{-1} , com a correção de Trees $\alpha = 145 \text{ cm}^{-1}$. Pode-se associar o valor de Dq obtido com o Mn^{2+} tetraedricamente coordenado com íons oxigênicos.

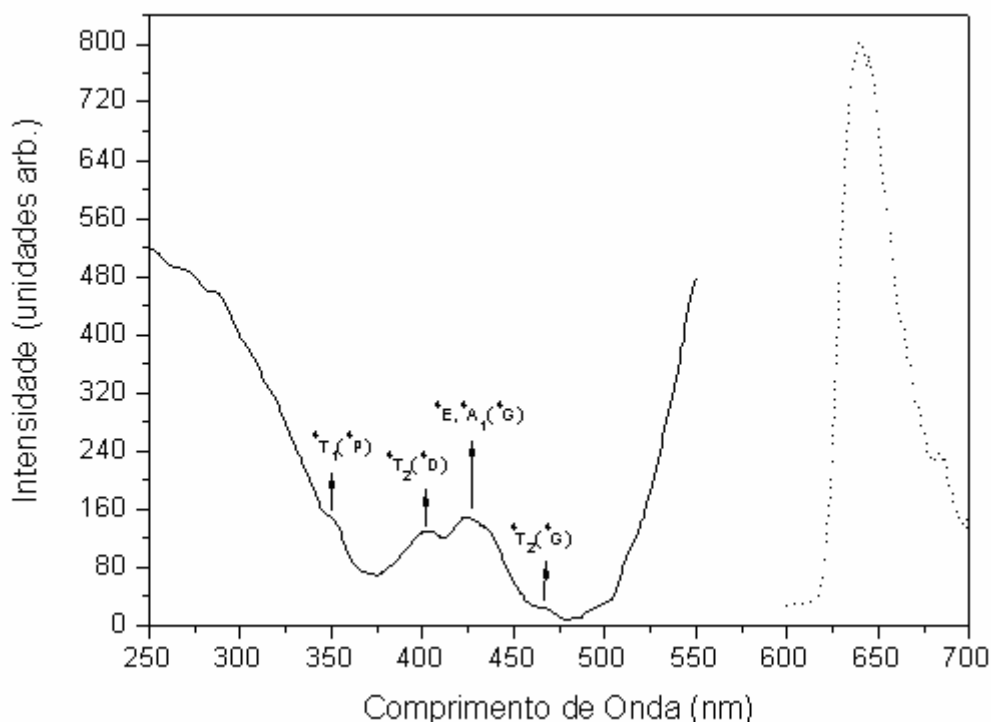


Figura 4.7 - Espectros na temperatura ambiente do MgGa_2O_4 dopado com 10,0% do Mn^{2+} : luminescência (linha pontilhada) obtida com excitação de 532 nm e excitação da emissão em 642nm (linha cheia).

Visualizou-se uma luminescência vermelha, do MgGa_2O_4 dopado com 10% de Mn^{2+} à temperatura ambiente, na figura 4.7, proveniente da excitação com comprimento de onda de 532nm. O baricentro da banda de emissão está localizado em 640nm, sendo associada à transição ${}^4\text{T}_1({}^4\text{G}) \rightarrow {}^6\text{A}_1({}^6\text{S})$ do Mn^{2+} em sítio octaédrico.

Identificaram-se as seguintes transições no espectro de excitação: ${}^6\text{A}_1({}^6\text{S}) \rightarrow {}^4\text{T}_1({}^4\text{P})$ em 351nm, ${}^6\text{A}_1({}^6\text{S}) \rightarrow {}^4\text{T}_2({}^4\text{D})$ em 403nm, ${}^6\text{A}_1({}^6\text{S}) \rightarrow {}^4\text{E}, {}^4\text{A}_1({}^4\text{G})$ em 424nm e ${}^6\text{A}_1({}^6\text{S}) \rightarrow {}^4\text{T}_2({}^4\text{G})$ em 467nm.

Obtiveram-se, do espectro de excitação, os parâmetros de campo cristalino e de Racah B, respectivamente iguais a 968 cm^{-1} e 732 cm^{-1} , com a correção de Trees $\alpha = 81 \text{ cm}^{-1}$. Pode-se, então associar o valor de Dq obtido com o Mn^{2+} octaedricamente coordenado com íons oxigênios. Os cálculos são apresentados detalhadamente no Apêndice B.

As transições da excitação da amostra dopada com 10% de Mn^{2+} são mais definidas e sua intensidade é superior em comparação as da amostra dopada com 0,5% de Mn^{2+} . Esta é uma fonte de informação sobre o movimento entre orbitais eletrônicos de íons impurezas (estados d, s e p) e orbitais eletrônicos de ânions ligantes que originam a luminescência. Neste caso, a amostra com maior concentração de impureza (10,0% de Mn^{2+}) provavelmente possui uma interação acentuada sobre os orbitais eletrônicos d-s-p e, portanto melhor emissão característica do que a amostra dopada com 0,5% de Mn^{2+} (TOYODA; MATSUZAWA; SHEN, 2001). Esta interação também é associada à intensa banda de transferência de carga observada no espectro de excitação.

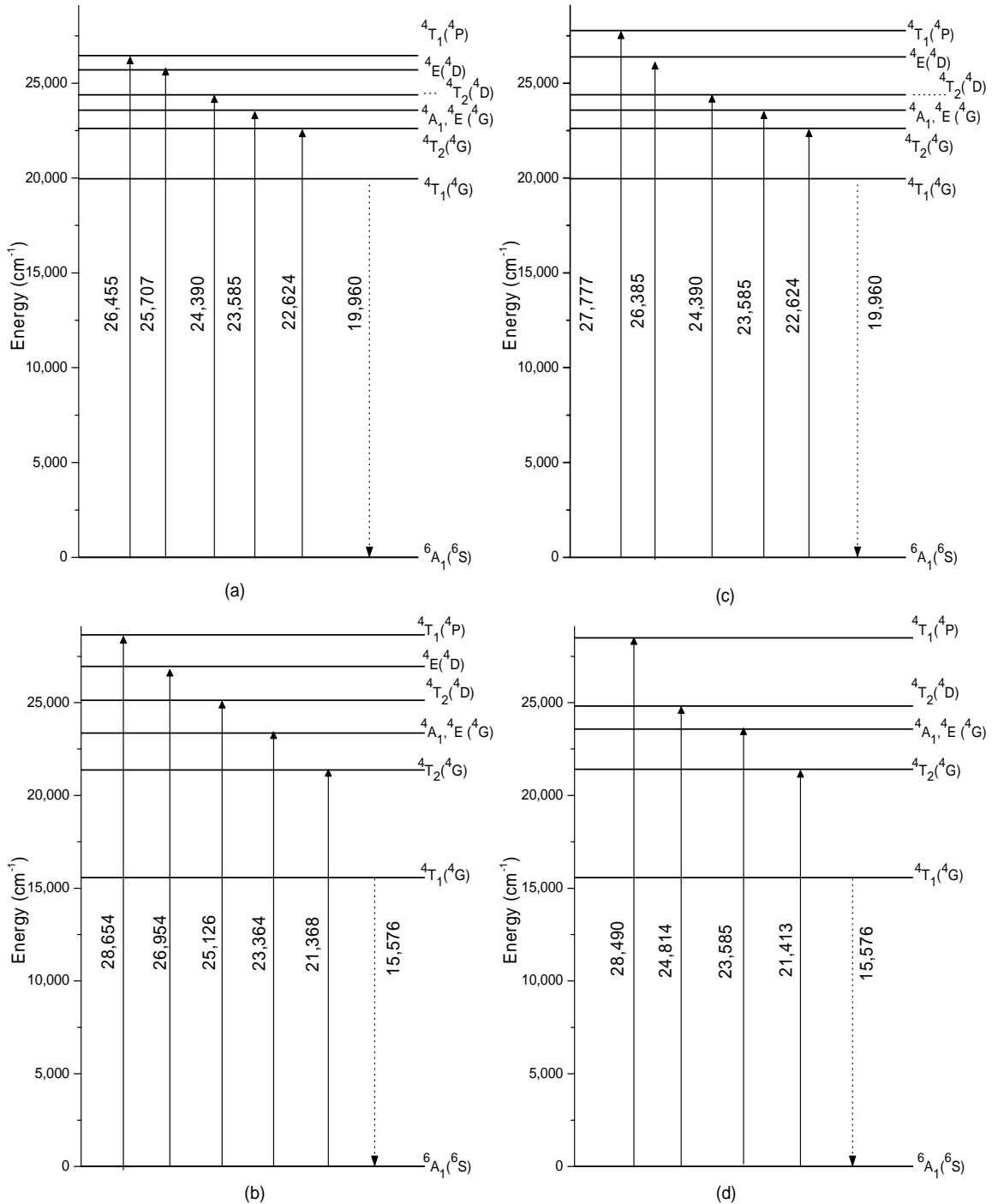
4.1.4 Níveis de energia Tanabe-Sugano do $\text{MgGa}_2\text{O}_4:\text{Mn}^{2+}$ 

Figura 4.8: (a) 0,5% de Mn^{2+} , emissão em 501 nm e $Dq/B = 1,18$; (b) 0,5% de Mn^{2+} , emissão em 642 nm e $Dq/B = 1,31$; (c) 10,0% de Mn^{2+} , emissão em 501 nm e $Dq/B = 1,18$; (d) 10,0% de Mn^{2+} , emissão em 642 nm e $Dq/B = 1,32$.

5 CONCLUSÕES FINAIS

Esta dissertação mostrou dados provenientes da investigação de fotoluminescência do MgGa_2O_4 dopado com 0,5% e 10,0% de Mn^{2+} , espectroscopia de excitação, difração de raios X e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) (COSTA et al., 2009).

A difração de raios X indica a presença de MgGa_2O_4 e Ga_2O_3 na formação do composto, sendo que as linhas mais intensas estão associadas à fase espinel.

A Microscopia Eletrônica de Varredura indica que não ocorre alteração morfológica significativa, de acordo com o aumento na quantidade de dopante.

Os espectros ópticos do MgGa_2O_4 : Mn^{2+} na temperatura ambiente mostram a configuração característica do Mn^{2+} . Este fato era esperado, posto que pela valência igual entre os íons Mg^{2+} e Mn^{2+} a substituição dos íons Mn^{2+} é mais provável em sítios do Mg^{2+} do que em sítios do Ga^{3+} .

A emissão nas duas amostras consiste de duas bandas associadas a transições eletrônicas proibidas por spin ${}^4\text{T}_1({}^4\text{G}) \rightarrow {}^6\text{A}_1({}^6\text{S})$. As transições na amostra são atribuídas ao íon Mn^{2+} tetraedricamente (emissão verde) e octaedricamente (emissão vermelha) coordenado por átomos oxigênio.

A amostra com 0,5% de Mn^{2+} possui parâmetros de campo cristalino Dq e de Racah B iguais a, respectivamente, 784 cm^{-1} e 665 cm^{-1} para sítios tetraédricos e respectivamente, 933 cm^{-1} e 712 cm^{-1} para sítios octaédricos.

A amostra com 10,0% de Mn^{2+} possui parâmetros de campo cristalino Dq e de Racah B iguais a, respectivamente, 798 cm^{-1} e 690 cm^{-1} para sítios tetraédricos e respectivamente, 968 cm^{-1} e 732 cm^{-1} para sítios octaédricos.

As bandas de emissão na extensa região de comprimento de ondas foram atribuídas às transições eletrônicas proibidas por spin ${}^4\text{T}_1({}^4\text{G}) \rightarrow {}^6\text{A}_1({}^6\text{S})$ do Mn^{2+} em sítios tetraédricos e octaédrico.

Os valores obtidos do parâmetro de Racah B para as amostra estudadas são inferiores ao valor do parâmetro de Racah do íon livre (1300 cm^{-1}) (B.N.FIGGS, 1976), indicando que os íons Mn^{2+} e O^{2-} apresentam uma ligação de característica mais covalente do que iônica, predominante na amostra.

A intensa emissão da amostra com 10,0% de Mn^{2+} é maior do que a emissão medida para a amostra com 0,5% de Mn^{2+} , sugerindo que as transições não radiativas não são competitivas no sistema presente no intervalo de concentração estudado, pois se fossem competitivas, a luminescência teria uma intensidade mais baixa para a amostra de 10%.

As amostras podem ser excitadas na região do ultravioleta (UV), gerando uma intensa fonte de emissão na região verde. A investigação da amostra sobre excitação verde mostrou uma banda de emissão no vermelho.

Levando-se em consideração a intensa luminescência do Mn^{2+} , sua grande estabilidade química (COPELAND et al., 2001), (DUAN et al., 2008), as diversas utilizações de materiais luminescentes expostos na introdução geral e a partir dos resultados apresentados, conclui-se que estes compostos são bons candidatos para potenciais aplicações como fontes de luz verde e vermelha em dispositivos ópticos. Para determinarmos os tipos de dispositivos que poderiam utilizar o $MgGa_2O_4:Mn^{2+}$ como fonte de radiação, será necessária a realização de outros experimentos, tais como: determinação da eficiência quântica da luminescência, medidas da luminescência em função da temperatura, medidas de durabilidade, dureza e outras medidas mecânicas, magnéticas etc.

REFERÊNCIAS

ANOOP, G.; KRISHNA, K. Mini; JAYARAJ, M. K.. $Mg_{1.96-1.96x}Zn_{1.96x}GeO_4:Mn_{0.04}$ phosphors for electroluminescent display applications. **Journal of Alloys And Compounds**, Elsevier, p. 1-4. 9 jan. 2008.

Banco de dados: JCPDS-ICDD (Joint Committee on Powder Diffraction Standards- International Centre for Diffraction Data) 11-0370; 10-113 – 1996.

BARBOSA, Laudo. **Mini curso - Cristalografia e Difração de Raios X**: Terceira Aula - O Difratômetro. Disponível em: <www.cbpf.br/~raiox/Minicurso_RX_Laudo_3.ppt>. Acesso em: 05 mar. 2008.

BARTOLO, Baldassare Di. **Optical Interactions in Solids**. Cambridge, Massachusetts: John Wiley & Sons, Inc, 1968. 541 p .

BORGES, Frederico Sodré. **Elementos de Cristalografia**. 2ª Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1980. 625 p.

BRAGA, Newton C.. **Mecatronica atual: LEDs Pisca-Pisca**. Disponível em: <www.mecatronicaatual.com.br/secoes/leitura/68>. Acesso em: 04 out. 2008.

B.N.FIGGS. **Introduction to Ligand Fields**. New York: John Wiley & Sons, 1976.

B.YASODA et al. Electron paramagnetic resonance and luminescent properties of $Mn^{2+}:MgGa_2O_4$ phosphor. **Journal of Applied Physics** **98,053910 (2005)**, [S.I.], p. 053910-1-053910-5. 14 set. 2005. Disponível em: <<http://jap.aip.org/jap/copyright.jsp>>. Acesso em: 28 jul. 2006.

COPELAND, Thomas S. et al. Synthesis and luminescent properties of Mn^{2+} -doped zinc silicate phosphors by sol-gel methods. **Journal of Luminescence**, Elsevier, p. 168-173. 26 nov. 2001.

COSTA, G.k.b et al. Preparation, structure analysis and photoluminescence properties of $\text{MgGa}_2\text{O}_4:\text{Mn}^{2+}$. **Optical Materials**, [s.l], v. 31, n. , p.1620-1627, 2009.

CHVÁTAL, Marek. **Mineralogia para principiantes: CRISTALOGRAFIA**. Rio de Janeiro: Editado Pela Sociedade Brasileira de Geologia, 2007. 232 p.

D.F.SHRIVER; P.W.ATKINS. **Química Inorgânica**. 3ª Porto Alegre: Bookman, 2006. 816 p.

DUMBAUGH, W. H.. **VIDRO DE ÓXIDOS DE CHUMBO, DE BISMUTO E DE GÁLIO DOPADO COM A TERRA-RARA NEODÍMIO**. Elaborada por:

PatentesOnline.com.br. Disponível em: <<http://www.patentesonline.com.br/vidro-de-oxidos-de-chumbo-de-bismuto-e-de-galio-dopado-com-a-terra-rara-neodimio-18052.html>>. Acesso em: 30 out. 2008.

DUAN, C. J. et al. Preparation and photoluminescence properties of Mn^{2+} -activated $\text{M}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ (M=Ca, Sr, Ba) phosphors. **Journal of Solid State Chemistry**, Elsevier, p. 751-757. 06 jan. 2008.

GRITSYNA, V.t. et al. Neutron irradiation effects in magnesium-aluminate spinel doped with transition metals. **Journal of Nuclear Materials**, Elsevier, p. 927-931. 2000.

HAO, Yan; WANG, Yu-hua. Synthesis and photoluminescence of new phosphors $\text{M}_2(\text{Mg}, \text{Zn})\text{Si}_2\text{O}_7:\text{Mn}^{2+}$ (M=Ca, Sr, Ba). **Materials Research Bulletin**, Elsevier, v. 42, n. 12, p. 2219-2223. 08 jan. 2007.

HENDERSON, B.; IMBUSCH, G.F. **Optical Spectroscopy Inorganic Solids**. Oxford: Oxford University Press, 1989. 645 p.

HIRAKAWA, André Riyuit; CUGNASCA, Carlos Eduardo; CUGNASCA, Paulo Sérgio. **Experiência 2: Display de cristal líquido**. Disponível em:

<http://www.poli.usp.br/d/pcs2529/index_arquivos/2529e022005.pdf>. Acesso em: 04 out. 2008.

IZUMI, K. et al. Optical properties of 3d transition-metal-doped $MgAl_2O_4$ spinels. **Physical Review**, Japan, n. B.76.075111, p.075111-1-075111-5, 10 ago. 2007.

KITTEL, Charles. **Introdução à Física do Estado Sólido**. oitava edição Rio de Janeiro: Ltc, 2006. 578 p.

KUDO, Hiroki et al. Luminescence Channels of Manganese-Doped $MgGa_2O_4$. **Journal of The Physical Society of Japan**, Japan, p. 014708-1-014708-5. 10 jan. 2006.

LEAL, Luis Henrique Monteiro. **Fundamentos de Microscopia**. Rio de Janeiro: Eduerj, 2000. 128 p.

MANNHEIMER, Walter A.. **Microscopia dos Materiais**. Rio de Janeiro: E-papers, 2002. 221 p.

MARFUNIN, A. S.. **Physics of Minerals and Inorganic Materials**. Moscow: Springer-verlag, 1979. 340 p.

MAZURAK, Z.; RATUSZNA, A.; DANIEL, Ph.. Optical properties of Mn^{2+} in $KCaF_3$ single crystal. **Spectrochimica Acta Part A**, Elsevier, v.55, n. 2, p.375-380, 28 maio 1998.

MEHRA, Anjani K.. Trees Correction Matrices for d^5 Configuration in Cubic Symmetry. **Journal Of Chemical Physics**, India, v. 48, n. 10, p.4384-4384, 1968.

M.GAFT et al. Laser-induced time-resolved luminescence of minerals. **Science Direct**, [s.l], v. 54, n. 13, p.2163-2175, 13 nov. 1998.

NAKAMURA, Mitsuo; SHIGENOBU, Kogi; YAMADA, Shunishi. Folha EL (Eletro-Luminescente) iluminadora de comutador e comutador iluminado e aparelho eletrônico que utiliza o mesmo. **Republica Federativa do Brasil**, Rj, p. 1-74. 17 jul. 2007. Disponível em: <<http://www.patentesonline.com.br/folha-el-eletro-luminescente-iluminadora-de-comutador-e-comutador-iluminado-e-aparelho-27076a.html>>. Acesso em: 31 out. 2008.

PI8307180-6 (Org.). **LÂMPADA A VAPOR DE MERCÚRIO DE BAIXA PRESSÃO.**

Elaborado por: PatentesOnline.com.br. Disponível em:

<<http://www.patentesonline.com.br/lampada-a-vapor-de-mercurio-de-baixa-pressao-6182.html>>. Acesso em: 31 out. 2008.

PHOTON Technology International: QuantaMaster TM UV VIS. Disponível em:

<<http://www.pti-nj.com/UVvis/UV-Vis.html>>. Acesso em: 08 nov. 2008.

PHILIPS. **Iluminação de exteriores.** Disponível em:

<www.lightingphilips.com/pt_/trends/led/pdf_booklets/2_exteriores_port.pdf>.

Acesso em: 04 nov. 2008.

PRADO, Alexandre Pereira; BRACHER, Lucas Machado; GUIDI, Mauro Henrique Signorelli. Estudo comparativo de três tecnologias de televisores em termos de impactos ambientais. **Revista Ciência do Ambiente On Line**, [s. L.], v. 2, n. 2, 7 p, ago. 2006.

REZENDE, Sergio M.. **A Física de Materiais e Dispositivos Eletrônicos.** Recife,pe: Universitária da Ufpe, 1996. 540 p.

ROJAS, Seila Silva. **Propriedades térmicas e estruturais do sistema $\text{CaB}_4\text{O}_7\text{-CaB}_2\text{O}_4$ visando o desenvolvimento de dosímetro termoluminescente.** 2005. 119 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Física, Instituto de Física de São Carlos, São Paulo, 2005.

RUSSELL, John B. **Química Geral.** São Paulo: Mcgraw-hill Ltda, 1982. 897 p.

SANADA, Tomoe et al. Red luminescence in MgO-GeO_2 gel glasses and glass ceramics doped with Mn ions prepared by sol-gel method. **Journal of Sol-gel Science and Technology**, [s.l.], v. 41, n. 3, p.237-243, 10 jan. 2007.

S.J.XU et al. Luminescence characteristics of impurities-actived ZnS nanocrystal prepared in microemulsion with hydrothermal treatment. **Applied Physics Letters**, Singapore, v. 73, n. 4, p.478-480, 26 maio 1998.

SINGH, Vijay et al. Synthesis, Characterization, photoluminescence and EPR investigations of Mn doped MgAl_2O_4 phosphors. **Journal of Solid State Chemistry**, Elsevier, v. 180, n. 7, p. 2067-2074. 21 maio 2007.

SINGH, Vijay et al. Characterization, EPR and luminescence studies of $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Mn}$ phosphors. **Journal of Luminescence**, Elsevier, v. 128, p. 394-402. 2008.

SOSMAN, Lilian Pantoja. **Propriedades Ópticas de Metais de Transição em Matrizes do tipo Óxido**. 1994. 126 f. Tese (Doutorado) - Curso de Física, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 1994.

SKOOG, Douglas A. et al. **Princípios de Análise Instrumental**. 5ª Porto Alegre: Bookman, 2002. 807 p.

TATUMI, S. H. et al. Study of paramagnetic and luminescence centers of microcline fedspar. **Applied Radiation And Isotopes**, Elsevier, p. 231-236. 2005.

TANABE, Yukito; SUGANO, Satoru. On the Absorption Spectra of Complex Ions. I. **Journal of The Physical Society of Japan**, [s.l], n. 9, p.753-766, 1954.

TERANISHI, K.; SUZUKI, S.; ITOH, H.. **Liht emission from gas discharge and fluorescent plate excited by piezoeletric transformer**. Disponível em: <<http://www.ut.ee/hakone8/papers/T8/Itoh.pdf>>. Acesso em: 22 out. 2008.

TOMITA, Ayana et al. Luminescence channels of manganese-doped spinel. **Journal of Luminescence**, Elsevier, v.109, n. 1, p. 19-24. 16 dez. 2003.

TOYODA, T.; MATSUZAWA, J.; SHEN, Q.. Photothermal characterization of $\text{ZnS}:\text{Mn}^{2+}$ nanocrystals. **Thermophys Prop**, Japan, v. 22, p.7-9, 2001.

TRAN, T. K. et al. Photoluminescence properties of $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Mn}$ powder phosphors. **Journal of Applied Physics**, [s.l.], v 78, n. 9, p. 5691. nov. 1995.

TREES, R.E.. Configuration Interaction in Mn II. **Physical Review**, Philadelphia, v. 83, n. 4, p.756-760, 1951.

T.R.N.KUTTY; M.NAYAK. Luminescence of Fe³⁺ doped NaAlSiO₄ prepared by gel to crystallite conversion . **Science Direct**, India, vol.57 , p.138-146, 5 ago. 1998.

VLACK, Lawrence Hall Van. **Princípios de Ciência dos Materiais**. São Paulo: Blücher, 1970. 427 p.

V.R.KUMAR et al. ERP, luminescence and IR studies of Mn activated ZnGa₂O₄ phosphor. **Journal of Physics Chem. Solids**, [s.l], v. 65, p.1367-1372, 2004.

YEN, William M.; SHIONOYA, Shigeo; YAMAMOTO, Hajime. **Fundamentals of phosphors**. 2^a London: Taylor & Francis Group, 2007. 329 p.

WANG, Jing; WANG, Shubin; SU, Qiang. Synthesis, photoluminescence and thermostimulated luminescence. **Journal of Materials Chemistry**, [s.l], v. 177, n.14 , p.2569-2574, jun. 2004.

WIKIPEDIA (Org.). **Electroluminescet display**. Disponível em: <<http://en.wikipedia.org/wiki/ELD>>. Acesso em: 22 set. 2008.

ZHANG, Junying et al. MN²⁺ luminescence in (Ce, Tb)MgAl₁₁O₁₉ phosphor: Materials science communication. **Materials Chemistry and Physics**, Elsevier, n. , p.81-84, 11 jan. 2001.

ZHAO, Xiaoxia et al. Novel Eu³⁺ -doped red-emitting phosphor Gd₂Mo₃O₉ for white-light-emitting-diodes (WLEDs) application. **Journal of Alloys and Compounds**, Elsevier, p. 352-355. 4 ago. 2006.

ZHYDACHEVSKII, Ya. et al. Optically stimulated luminescence of YAlO₃:Mn²⁺ for radiation dosimetry. **Elsevier**, [s. L.], n. 42, p.625-627, 2007.

APÊNDICE A - Obtenção dos parâmetros de campo cristalino (Dq) e de Racah (B) do composto $\text{MgGa}_2\text{O}_4:\text{Mn}^{2+}$ dopado com 0,5% do Mn^{2+} .

Da literatura, sabe-se que a energia de um fóton é dada por:

$$E = h\nu = h \frac{c}{\lambda} \propto \frac{1}{\lambda} \quad (4.1)$$

Usando os comprimentos de onda dos espectros de excitação em (4.1), dimensionada em cm, da figura 4.4, obtêm-se as energias em cm^{-1} .

Verifica-se o estado correspondente à energia calculada no diagrama de Tanabe-Sugano da configuração d^5 , mostrado no capítulo 3.

- ✓ Figura 4.4: Amostra com 0,5% de Mn^{2+} - Espectro de excitação com luminescência em 501 nm.

$$\lambda = 378\text{nm} \rightarrow E_5 = 26455\text{cm}^{-1} \Rightarrow {}^4T_1({}^4P)$$

$$\lambda = 389\text{nm} \rightarrow E_4 = 25707\text{cm}^{-1} \Rightarrow {}^4E({}^4D)$$

$$\lambda = 410\text{nm} \rightarrow E_3 = 24390\text{cm}^{-1} \Rightarrow {}^4T_2({}^4D)$$

$$\lambda = 424\text{nm} \rightarrow E_2 = 23585\text{cm}^{-1} \Rightarrow {}^4A_1 + {}^4E({}^4G)$$

$$\lambda = 442\text{nm} \rightarrow E_1 = 22624\text{cm}^{-1} \Rightarrow {}^4T_2({}^4G)$$

- * Usando equações provenientes de matrizes que são as soluções das hamiltonianas de interação íon-campo cristalino e aplicando as correções fornecidas por (TREES, 1951), (MEHRA, 1968), têm-se:

$${}^4A_1 + {}^4E({}^4G) = 10B + 5C + 20\gamma = 23585\text{cm}^{-1} \quad (\text{I})$$

$${}^4E({}^4D) = 17B + 5C + 6\gamma = 25707\text{cm}^{-1} \quad (\text{II})$$

$${}^4T_2({}^4G) = -10Dq + 18B + 6C - \frac{26B^2}{10Dq} + 22\gamma = 22624\text{cm}^{-1} \quad (\text{III})$$

Onde γ é um parâmetro arbitrário.

Usando a relação $C = 4B$, obtida em (MARFUNIN, 1979) nas equações (I) e (II), obtêm-se:

$$10B + 20B + 20\gamma = 23585\text{cm}^{-1}$$

$$17B + 20B + 6\gamma = 25707\text{cm}^{-1}$$

$$30B + 20\gamma = 23585\text{cm}^{-1} \quad \times 6 \text{ (IV)}$$

$$37B + 6\gamma = 25707\text{cm}^{-1} \quad \times 20$$

$$(180B + 120\gamma = 141510\text{cm}^{-1}) - (740B + 120\gamma = 514140\text{cm}^{-1})$$

$$-560B + 0 = -372630\text{cm}^{-1} \Rightarrow B = 665,41\text{cm}^{-1}$$

Usando o valor de B obtido na equação (IV), têm-se:

$$30B + 20\gamma = 23585\text{cm}^{-1}$$

$$30 \times 665,41 + 20\gamma = 23585\text{cm}^{-1} \Rightarrow \gamma \cong 181,14\text{cm}^{-1}$$

Usando a equação (I) e os valores de B e γ , têm-se:

$$10B + 5C + 20\gamma = 23585\text{cm}^{-1} \Rightarrow C = 2661,62\text{cm}^{-1}$$

Usando a equação (III), substituindo os valores obtidos de B, C e γ , têm-se:

$$-10Dq + 18 \times 665,41\text{cm}^{-1} + 6 \times 2661,62\text{cm}^{-1} - \frac{26 \times (665,41\text{cm}^{-1})^2}{10Dq} + 22 \times 181,14\text{cm}^{-1} = 22624\text{cm}^{-1}$$

$$-10Dq + 11977,38\text{cm}^{-1} + 15969,72\text{cm}^{-1} - \frac{1151203,22\text{cm}^{-2}}{Dq} + 3985,08\text{cm}^{-1} = 22624\text{cm}^{-1}$$

$$-10Dq + 9308,18\text{cm}^{-1} - \frac{1151203,22\text{cm}^{-2}}{Dq} = 0$$

$$-10Dq^2 + 9308,1Dq - 1151203,22 = 0$$

$$-Dq^2 + 930,82Dq - 115120,32 = 0$$

$$Dq = \frac{-930,82 \pm \sqrt{(930,82)^2 - 4 \times (-1) \times (-115120,32)}}{-2 \times 1}$$

$$Dq = \frac{-930,82 \pm 637,14}{-2}$$

$$Dq = 783,98\text{cm}^{-1} \quad ; \quad \frac{Dq}{B} \cong 1,18$$

ou $Dq = 146,84\text{cm}^{-1}$ (Valor muito distante dos valores obtidos na literatura para o Mn^{2+} em sítio tetraédrico, e portanto não considerado neste trabalho).

- ✓ Figura 4.5: Amostra com 0,5% de Mn^{2+} - Espectro de excitação com luminescência em 642 nm.

$$\lambda = 349nm \rightarrow E_5 = 28654cm^{-1} \Rightarrow {}^4T_1({}^4P)$$

$$\lambda = 371nm \rightarrow E_4 = 26954cm^{-1} \Rightarrow {}^4E({}^4D)$$

$$\lambda = 398nm \rightarrow E_3 = 25126cm^{-1} \Rightarrow {}^4T_2({}^4D)$$

$$\lambda = 428nm \rightarrow E_2 = 23364cm^{-1} \Rightarrow {}^4A_1 + {}^4E({}^4G)$$

$$\lambda = 468nm \rightarrow E_1 = 21368cm^{-1} \Rightarrow {}^4T_2({}^4G)$$

- * Usando equações provenientes de matrizes que são as soluções das hamiltonianas de interação íon-campo cristalino e aplicando as correções fornecidas por (TREES, 1951), (MEHRA, 1968), têm-se:

$${}^4A_1 + {}^4E({}^4G) = 10B + 5C + 20\gamma = 23364cm^{-1} \quad (I)$$

$${}^4E({}^4D) = 17B + 5C + 6\gamma = 26954cm^{-1} \quad (II)$$

$${}^4T_2({}^4G) = -10Dq + 18B + 6C - \frac{26B^2}{10Dq} + 22\gamma = 21368cm^{-1} \quad (III)$$

Onde γ é um parâmetro arbitrário.

Usando a relação $C = 4B$, obtida em (MARFUNIN, 1979) nas equações (I) e (II), obtêm-se:

$$10B + 20B + 20\gamma = 23364cm^{-1}$$

$$17B + 20B + 6\gamma = 26954cm^{-1}$$

$$30B + 20\gamma = 23364cm^{-1} \quad \times 6 \quad (IV)$$

$$37B + 6\gamma = 26954cm^{-1} \quad \times 20$$

$$(180B + 120\gamma = 140184cm^{-1}) - (740B + 120\gamma = 539080cm^{-1})$$

$$-560B + 0 = -398896cm^{-1} \Rightarrow B = 712,31cm^{-1}$$

Usando o valor de B obtido na equação (IV), têm-se:

$$30B + 20\gamma = 23364cm^{-1}$$

$$30 \times 712,31 + 20\gamma = 23364 \text{cm}^{-1} \Rightarrow \gamma \cong 99,74 \text{cm}^{-1}$$

Usando a equação (I) e os valores de B e γ , têm-se:

$$10B + 5C + 20\gamma = 23364 \text{cm}^{-1} \Rightarrow C = 2849,22 \text{cm}^{-1}$$

Usando a equação (III), substituindo os valores obtidos de B, C e γ , têm-se:

$$-10Dq + 18 \times 712,31 \text{cm}^{-1} + 6 \times 2849,22 \text{cm}^{-1} - \frac{26 \times (712,31 \text{cm}^{-1})^2}{10Dq} + 22 \times 99,74 \text{cm}^{-1} = 21368 \text{cm}^{-1}$$

$$-10Dq + 12821,58 \text{cm}^{-1} + 17095,32 \text{cm}^{-1} - \frac{1319183,87 \text{cm}^{-2}}{Dq} + 2194,28 \text{cm}^{-1} = 21368 \text{cm}^{-1}$$

$$-10Dq + 10743,18 \text{cm}^{-1} - \frac{1319183,87 \text{cm}^{-2}}{Dq} = 0$$

$$-10Dq^2 + 10743,18Dq - 1319183,87 = 0$$

$$-Dq^2 + 1074,32Dq - 131918,39 = 0$$

$$Dq = \frac{-1074,32 \pm \sqrt{(1074,32)^2 - 4 \times (-1) \times (-131918,39)}}{-2 \times 1}$$

$$Dq = \frac{-1074,32 \pm 791,51}{-2}$$

$$Dq = 932,92 \text{cm}^{-1} \quad ; \quad \frac{Dq}{B} \cong 1,31$$

ou $Dq = 141,41 \text{cm}^{-1}$ (Valor muito distante dos valores obtidos na literatura para o Mn^{2+} em sítio octaédrico, e portanto não considerado neste trabalho)

APÊNDICE B - Obtenção dos parâmetros de campo cristalino (Dq) e de Racah (B) do composto $\text{MgGa}_2\text{O}_4:\text{Mn}^{2+}$ dopado com 10% do Mn^{2+} .

✓ Figura 4.6: Amostra com 10% de Mn^{2+} - Espectro de excitação com luminescência em 501 nm.

$$\lambda = 360\text{nm} \rightarrow E_6 = 27777\text{cm}^{-1} \Rightarrow {}^4T_1({}^4P)$$

$$\lambda = 379\text{nm} \rightarrow E_5 = 26385\text{cm}^{-1} \Rightarrow {}^4E({}^4D)$$

$$\lambda = 411\text{nm} \rightarrow E_4 = 24390\text{cm}^{-1} \Rightarrow {}^4T_2({}^4D)$$

$$\lambda = 424\text{nm} \rightarrow E_3 = 23585\text{cm}^{-1} \Rightarrow {}^4A_1 + {}^4E({}^4G)$$

$$\lambda = 442\text{nm} \rightarrow E_2 = 22624\text{cm}^{-1} \Rightarrow {}^4T_2({}^4G)$$

$$\lambda = 473\text{nm} \rightarrow E_1 = 21142\text{cm}^{-1} \Rightarrow {}^4T_1({}^4G)$$

* Usando equações provenientes de matrizes que são as soluções das hamiltonianas de interação íon-campo cristalino e aplicando as correções fornecidas por (TREES, 1951), (MEHRA, 1968), têm-se:

$${}^4A_1 + {}^4E({}^4G) = 10B + 5C + 20\gamma = 23585\text{cm}^{-1} \quad (\text{I})$$

$${}^4E({}^4D) = 17B + 5C + 6\gamma = 26385\text{cm}^{-1} \quad (\text{II})$$

$${}^4T_2({}^4G) = -10Dq + 18B + 6C - \frac{26B^2}{10Dq} + 22\gamma = 22624\text{cm}^{-1} \quad (\text{III})$$

Onde γ é um parâmetro arbitrário.

Usando a relação $C = 4B$, obtida em (MARFUNIN, 1979) nas equações (I) e (II), obtêm-se:

$$10B + 20B + 20\gamma = 23585\text{cm}^{-1}$$

$$17B + 20B + 6\gamma = 26385\text{cm}^{-1}$$

$$30B + 20\gamma = 23585\text{cm}^{-1} \quad \times 6 \quad (\text{IV})$$

$$37B + 6\gamma = 26385\text{cm}^{-1} \quad \times 20$$

$$(180B + 120\gamma = 141510\text{cm}^{-1}) - (740B + 120\gamma = 527700\text{cm}^{-1})$$

$$-560B + 0 = -386190\text{cm}^{-1} \Rightarrow B = 689,63\text{cm}^{-1}$$

Usando o valor de B obtido na equação (IV), têm-se:

$$30B + 20\gamma = 23585\text{cm}^{-1}$$

$$30 \times 689,63 + 20\gamma = 23585\text{cm}^{-1} \Rightarrow \gamma \cong 144,81\text{cm}^{-1}$$

Usando a equação (I) e os valores de B e γ , têm-se:

$$10B + 5C + 20\gamma = 23585\text{cm}^{-1} \Rightarrow C = 2758,52\text{cm}^{-1}$$

Usando a equação (III), substituindo os valores obtidos de B, C e γ , têm-se:

$$-10Dq + 18 \times 689,63\text{cm}^{-1} + 6 \times 2758,52\text{cm}^{-1} - \frac{26 \times (689,63\text{cm}^{-1})^2}{10Dq} + 22 \times 144,81\text{cm}^{-1} = 22624\text{cm}^{-1}$$

$$-10Dq + 12413,25\text{cm}^{-1} + 16551\text{cm}^{-1} - \frac{1236514,87\text{cm}^{-2}}{Dq} + 3185,88\text{cm}^{-1} = 22624\text{cm}^{-1}$$

$$-10Dq + 9526,13\text{cm}^{-1} - \frac{1236514,87\text{cm}^{-2}}{Dq} = 0$$

$$-10Dq^2 + 9526,13Dq - 1236514,87 = 0$$

$$-Dq^2 + 952,61Dq - 123651,49 = 0$$

$$Dq = \frac{-952,61 \pm \sqrt{(952,61)^2 - 4 \times (-1) \times (-123651,49)}}{-2 \times 1}$$

$$Dq = \frac{-952,61 \pm 642,54}{-2}$$

$$Dq = 797,58\text{cm}^{-1} \quad ; \quad \frac{Dq}{B} \cong 1,16$$

ou $Dq = 155,03\text{cm}^{-1}$ (Valor muito distante dos valores obtidos na literatura para o Mn^{2+} em sítio tetraédrico, e portanto não considerado neste trabalho)

- ✓ Figura 4.7: Amostra com 10% de Mn^{2+} - Espectro de excitação com luminescência em 642 nm.

$$\lambda = 351nm \rightarrow E_4 = 28490cm^{-1} \Rightarrow {}^4T_1({}^4P)$$

$$\lambda = 403nm \rightarrow E_3 = 24814cm^{-1} \Rightarrow {}^4T_2({}^4D)$$

$$\lambda = 424nm \rightarrow E_2 = 23585cm^{-1} \Rightarrow {}^4A_1 + {}^4E({}^4G)$$

$$\lambda = 467nm \rightarrow E_1 = 21413cm^{-1} \Rightarrow {}^4T_2({}^4G)$$

O nível ${}^4E({}^4D)$ não foi identificado.

- * Usando equações provenientes de matrizes que são as soluções das hamiltonianas de interação íon-campo cristalino e aplicando as correções fornecidas por (TREES, 1951), (MEHRA, 1968), têm-se:

$${}^4A_1 + {}^4E({}^4G) = 10B + 5C + 20\gamma = 23585cm^{-1} \quad (I)$$

$${}^4T_2({}^4D) = 13B + 5C + 8\gamma = 24814cm^{-1} \quad (II)$$

Onde γ é um parâmetro arbitrário.

Usando a relação $C = 4B$, obtida em (MARFUNIN, 1979) nas equações (I) e (II), obtêm-se:

$$10B + 20B + 20\gamma = 23585cm^{-1}$$

$$13B + 20B + 8\gamma = 24814cm^{-1}$$

$$30B + 20\gamma = 23585cm^{-1} \quad \times 8 \quad (III)$$

$$33B + 8\gamma = 24814cm^{-1} \quad \times 20$$

$$(240B + 160\gamma = 188680cm^{-1}) - (660B + 160\gamma = 496280cm^{-1})$$

$$-420B + 0 = -307600cm^{-1} \Rightarrow B = 732,38cm^{-1}$$

Usando o valor de B obtido na equação (III), têm-se:

$$30B + 20\gamma = 23585cm^{-1}$$

$$30 \times 732,38 + 20\gamma = 23585cm^{-1} \Rightarrow \gamma \cong 80,68cm^{-1}$$

Usando a equação (I) e os valores de B e γ , têm-se:

$$10B + 5C + 20\gamma = 23585\text{cm}^{-1} \Rightarrow C = 2929,52\text{cm}^{-1}$$

Usando a equação abaixo, substituindo os valores obtidos de B, C e γ , têm-se:

$${}^4T_2({}^4G) = -10Dq + 18B + 6C - \frac{26B^2}{10Dq} + 22\gamma = 21413\text{cm}^{-1}$$

$$-10Dq + 18 \times 732,38\text{cm}^{-1} + 6 \times 2929,52\text{cm}^{-1} - \frac{26 \times (732,38\text{cm}^{-1})^2}{10Dq} + 22 \times 80,68\text{cm}^{-1} = 21413\text{cm}^{-1}$$

$$-10Dq + 13182,84\text{cm}^{-1} + 17577,12\text{cm}^{-1} - \frac{1394589,21\text{cm}^{-2}}{Dq} + 1774,96\text{cm}^{-1} = 21413\text{cm}^{-1}$$

$$-10Dq + 11121,92\text{cm}^{-1} - \frac{1394589,21\text{cm}^{-2}}{Dq} = 0$$

$$-10Dq^2 + 11121,92Dq - 1394589,21 = 0$$

$$-Dq^2 + 1112,19Dq - 139458,92 = 0$$

$$Dq = \frac{-1112,19 \pm \sqrt{(1112,19)^2 - 4 \times (-1) \times (-1394589,21)}}{-2 \times 1}$$

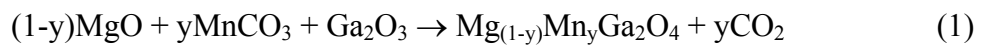
$$Dq = \frac{-1112,19 \pm 824,10}{-2}$$

$$Dq = 968,14\text{cm}^{-1} \quad ; \quad \frac{Dq}{B} \cong 1,32$$

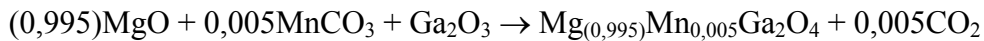
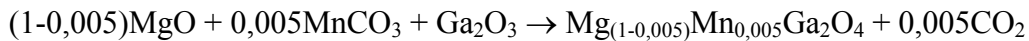
ou $Dq = 144\text{cm}^{-1}$ (Valor muito distante dos valores obtidos na literatura para o Mn^{2+} em sítio octaédrico, e portanto não considerado neste trabalho)

APÊNDICE C – Cálculo dos componentes utilizados para produção da amostra dopada com 0,5% de Mn^{2+} .

A produção do composto MgGa_2O_4 : Mn^{2+} é feita pela reação de estado sólido dos componentes MgO , Ga_2O_3 e MnCO_3 . Assim, acredita-se que o átomo de Manganês irá substituir o Magnésio, devido à igualdade das valências, logo quando a amostra é dopada com uma quantidade y de Mn^{2+} , essa mesma quantidade será extraída do Mg. Escrevendo a equação que representa essa reação balanceada, temos:



✓ A dopagem de 0,5% de Mn^{2+} equivale fazer $y = 0,005$, resultando (equação 1)



✓ Cálculo das massas dos átomos, Massa Molecular (MM):

$$\text{MM}_{(\text{Mg})} \times 0,995 = 24,305\text{g} \times 0,995 = 24,183\text{g}$$

$$\text{MM}_{(\text{Mn})} \times 0,005 = 54,9380\text{g} \times 0,005 = 0,27469\text{g}$$

$$\text{MM}_{(\text{Ga})} \times 2 = 69,72\text{g} \times 2 = 139,44\text{g}$$

$$\text{MM}_{(\text{O})} \times 4 = 15,999\text{g} \times 4 = 63,996\text{g}$$

✓ Massa Molecular do composto MgGa_2O_4 : Mn^{2+}

$$\text{Mg}_{(0,995)}\text{Mn}_{0,005}\text{Ga}_2\text{O}_4 = 24,183\text{g} + 0,27469\text{g} + 139,44\text{g} + 63,996\text{g} = 227,89\text{g}$$

✓ Massa Molecular dos componentes óxidos

$$0,995 \text{ MgO} = 0,995 \times [\text{MM}_{(\text{Mg})} + \text{MM}_{(\text{O})}] = 0,995 \times [24,305 + 15,999] = 40,102\text{g}$$

$$\text{Ga}_2\text{O}_3 = 2 \times \text{MM}_{(\text{Ga})} + 3 \times \text{MM}_{(\text{O})} = 2 \times 69,72 + 3 \times 15,999 = 187,437\text{g}$$

$$0,005\text{MnCO}_3 = 0,005 \times [\text{MM}_{(\text{Mn})} + \text{MM}_{(\text{C})} + 3 \times \text{MM}_{(\text{O})}] = 0,005 \times [54,9380 + 12,011 + 3 \times 15,999] = 0,575\text{g}$$

✓ Cálculo das massas para formar 1g do composto

$$\begin{array}{l} \text{MM do composto} \text{ -----} \quad 1 \text{ g} \\ \text{MM do componente óxido-----} \quad z \end{array}$$

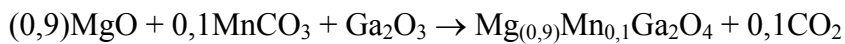
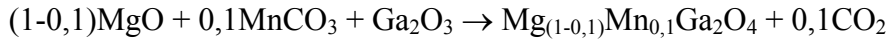
$$\begin{array}{l} 0,995 \text{ MgO:} \quad 227,89 \text{ g} \text{ -----} 1 \text{ g} \\ \quad \quad \quad 40,102 \text{ g} \text{ -----} z \\ \quad \quad \quad z = \frac{40,102}{227,89} = 0,176\text{g} \end{array}$$

$$\begin{array}{l} \text{Ga}_2\text{O}_3: \quad 227,89 \text{ g} \text{ -----} 1 \text{ g} \\ \quad \quad \quad 187,437 \text{ g} \text{ -----} z \\ \quad \quad \quad z = \frac{187,437}{227,89} = 0,822\text{g} \end{array}$$

$$\begin{array}{l} 0,005 \text{ MnCO}_3: \quad 227,89 \text{ g} \text{ -----} 1 \text{ g} \\ \quad \quad \quad 0,575 \text{ g} \text{ -----} z \\ \quad \quad \quad z = \frac{0,575}{227,89} = 0,0025\text{g} \end{array}$$

APÊNDICE D -Cálculo dos componentes utilizados para produção da amostra dopada com 10,0% de Mn^{2+} .

✓ A dopagem de 10,0% de Mn^{2+} equivale fazer $y = 0,1$, resultando (equação 1)



✓ Cálculo das massas dos átomos , Massa Molecular (MM):

$$MM_{(Mg)} \times 0,9 = 24,305g \times 0,9 = 21,8745g$$

$$MM_{(Mn)} \times 0,1 = 54,9380g \times 0,1 = 5,4938g$$

$$MM_{(Ga)} \times 2 = 69,72g \times 2 = 139,44g$$

$$MM_{(O)} \times 4 = 15,999g \times 4 = 63,996g$$

✓ Massa Molecular do composto $MgGa_2O_4 : Mn^{2+}$

$$Mg_{(0,9)}Mn_{0,1}Ga_2O_4 = 21,8745g + 5,4938g + 139,44g + 63,996g = 230,80g$$

✓ Massa Molecular dos componentes óxidos

$$0,9 MgO = 0,9 \times [MM_{(Mg)} + MM_{(O)}] = 0,9 \times [24,305 + 15,999] = 36,274g$$

$$Ga_2O_3 = 2 \times MM_{(Ga)} + 3 \times MM_{(O)} = 2 \times 69,72 + 3 \times 15,999 = 187,437g$$

$$0,1MnCO_3 = 0,1 \times [MM_{(Mn)} + MM_{(C)} + 3 \times MM_{(O)}] = 0,1 \times [54,9380 + 12,011 + 3 \times 15,999] \\ = 11,495g$$

✓ Cálculo das massas para formar 1g do composto

MM do composto ----- 1 g
MM do componente óxido----- z

0,9 MgO: 230,80 g -----1 g
 36,274 g ----- z

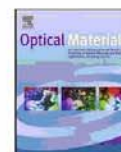
$$z = \frac{36,274}{230,80} = 0,157g$$

Ga₂O₃: 230,80 g ----- 1 g
 187,437 g ----- z

$$z = \frac{187,437}{230,80} = 0,812g$$

0,1 MnCO₃: 230,80 g ----- 1 g
 11,495 g ----- z

$$z = \frac{11,495}{230,80} = 0,049g$$



Preparation, structure analysis and photoluminescence properties of $\text{MgGa}_2\text{O}_4:\text{Mn}^{2+}$

G.K.B. Costa^a, S.S. Pedro^a, I.C.S. Carvalho^b, L.P. Sosman^{a,*}

^aInstituto de Física, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ 20559-900, Brazil

^bDepartamento de Física, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ 22453-900, Brazil

ARTICLE INFO

Article history:

Received 12 December 2008
Received in revised form 16 March 2009
Accepted 16 March 2009
Available online 18 April 2009

PACS:
78.60

Keywords:
Ceramics
 Mn^{2+}
Photoluminescence
Excitation

ABSTRACT

In this work the photoluminescence and excitation spectra at room temperature of the spinel-type MgGa_2O_4 with 0.5% and 10.0% of Mn^{2+} have been studied. The polycrystalline samples were synthesized by standard solid-state reaction methods at high temperature. The photoluminescence spectra exhibit green and red emissions for both samples, attributed to ${}^4\text{T}_1({}^4\text{G}) \rightarrow {}^6\text{A}_1({}^6\text{S})$ transition of Mn^{2+} ion in tetrahedral and octahedral sites of oxygen, respectively. The excitation spectra exhibit features unambiguously assigned to $d-d$ transitions of Mn^{2+} in those kinds of sites. From the excitation spectra and Tanabe–Sugano matrices the crystal field Dq and Racah B parameters were obtained.

© 2009 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Several oxides doped with Mn^{2+} ions present luminescence and are currently used for lamps and cathode ray tubes [1], electroluminescent devices [2], laser materials [3], vacuum fluorescent displays [4] and mechanoluminescent materials [5]. We have chosen to investigate the spinel-type MgGa_2O_4 as lattice host for Mn^{2+} because this compound presents the convenience of impurity ions substitution in tetrahedral (Co^{2+} and Fe^{3+}) and octahedral (Cr^{3+} and Ni^{2+}) sites [6–9]. The obtained results indicate Mn^{2+} as a probable substitutional impurity in two different sites types of the studied samples.

The transitions observed in Mn^{2+} -doped materials are generated in the non-complete $3d^5$ electronic shell, therefore strongly affected by the electric potential of neighbour ions (crystal field). The splitting of Mn^{2+} energy levels by surrounding anions is characterized by a crystal field parameter Dq value. In the simple crystal field model, the quantity Dq is inversely proportional to the fifth power of the ion–ligand distance and proportional to the fourth power of the ion radius.

The energy level distribution is described by Tanabe–Sugano (TS) diagrams [10,11]. The d^5 free ion ground energy term ${}^6\text{S}$ becomes, for low crystal field parameter Dq , a lower ${}^6\text{A}_1$ energy level

with electronic configuration $t_2^3e^2$. The excited energy states are, in increasing order, ${}^4\text{G}$ and ${}^4\text{D}$ levels. The ${}^4\text{G}$ energy term is splitted in ${}^4\text{T}_1(t_2^3e)$, ${}^4\text{T}_2(t_2^3e)$ and ${}^4\text{A}_1$, ${}^4\text{E}(t_2^3e)$ states while the ${}^4\text{D}$ term is transformed into the ${}^4\text{E}(t_2^3e)$ energy level. As the energy levels of Mn^{2+} have different spin multiplicities, optical transitions are forbidden, generating weak bands in spectra. Moreover, transitions between energy levels with different electronic configurations originate broad bands.

The energy parameters presented in this work are the crystal field Dq and Racah parameter B . The first parameter (Dq) indicates the symmetry of impurity ion sites, the second parameter B is related to the covalence of impurity–ligand binding and the Racah C parameter is related to B through $C = 4B$. The mixture of $\text{Fe}^{3+}\text{O}^{2-}$ orbitals breaks selection rules and allows electronic transitions [10,11]. The crystal field Dq and Racah B parameter are usually obtained from Tanabe–Sugano (TS) matrices for d^5 electronic configurations [10,11]. In this work, we used the correction added by Trees [12] in the energy terms derived by Tanabe and Sugano [10,11]. This correction (α) was introduced because the configuration $3d^54s$ of Mn^{2+} interacts with other configurations such as $3d^6$ and $3d^44s^2$, generating a mean deviation between experimental and theoretical values for energy terms up to 200 cm^{-1} [12]. The Trees corrections matrices for d^5 configuration in cubic symmetry were presented by Mehra [13]. The TS matrices solutions [14] including the appropriated correction terms are listed below (Eqs. (1)–(4)). The corrections added in TS solutions for this work

* Corresponding author. Tel./fax: + 55 21 25877447.
E-mail addresses: sosman@uerj.br, lpSosman@uol.com.br (L.P. Sosman).