



Universidade do Estado do Rio de Janeiro

Centro de Tecnologia e Ciências

Instituto de Física Armando Dias Tavares

Nathália Dias da Cunha Santana

**Fotoluminescência do cromo trivalente na rede cristalina da
cerâmica avançada Mg_2SnO_4**

Rio de Janeiro

2019

Nathália Dias da Cunha Santana

**Fotoluminescência do cromo trivalente na rede cristalina da cerâmica
avançada Mg_2SnO_4**



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

Orientadora: Prof^a Dr^a Sandra da Silva Pedro
Coorientadora: Prof^a Dr^a Lilian Pantoja Sosman

Rio de Janeiro

2019

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

S232

Santana, Nathália Dias da Cunha.

Fotoluminescência do cromo trivalente na rede cristalina da cerâmica avançada Mg₂SnO₄ / Nathália Dias da Cunha Santana.- 2019.

59 f. : il.

Orientadora: Sandra da Silva Pedro.

Coorientadora: Lilian Pantoja Sosman.

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

1. Materiais cerâmicos - Teses. 2. Cromo - Fotoluminescência – Teses. 3. Estanato de magnésio – Teses. I. Pedro, Sandra da Silva. II. Sosman, Lilian Pantoja. III. Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Instituto de Física Armando Dias Tavares. IV. Título.

CDU 666.3

Bibliotecária: Teresa da Silva CRB7/5209

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

Assinatura

Data

Nathália Dias da Cunha Santana

**Fotoluminescência do cromo trivalente na rede cristalina da cerâmica
avançada Mg_2SnO_4**

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

Aprovada em 11 de março de 2019.

Banca Examinadora:

Prof^a Dr^a Sandra da Silva Pedro (Orientadora)
Instituto de Física Armando Dias Tavares – UERJ

Prof^a Dr^a Lilian Pantoja Sosman (Coorientadora)
Instituto de Física Armando Dias Tavares – UERJ

Prof^a Dr^a Ada Petronila López Giménez
Instituto de Física Armando Dias Tavares – UERJ

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

Prof^a Dr^a Gisele Duarte Caboclo Antolin
Fundação Centro Universitário Estadual da Zona Oeste

Prof. Dr. Renato Pereira de Freitas
Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio de Janeiro

Rio de Janeiro

2019

DEDICATÓRIA

Aos meus pais, Francisco José e Isabel Cristina.

AGRADECIMENTOS

À minha orientadora Prof^a Dr^a Sandra Pedro pelos ensinamentos, por seu exemplo de ética profissional e dedicação à pesquisa, ensino e, sobretudo, pela disponibilidade nos momentos de descanso e pela paciência em todos os momentos.

À minha coorientadora Prof^a Dr^a Lilian pelos ensinamentos e pela oportunidade de experimentar à pesquisa no Laboratório de Luminescência compartilhando seu conhecimento e experiências.

Minha gratidão aos professores do corpo docente da pós graduação da UERJ, pelo apoio e pela disponibilidade que sempre demonstraram.

Aos amigos e colegas que forma direta ou indireta auxiliaram na elaboração desta dissertação.

Meu agradecimento especial ao Prof^o Dr Marcelino José dos Anjos (professor responsável pelo LIETA) e ao senhor Hamilton S. da Gama Filho, pelas medidas de raios X.

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

O financiamento destinado aos equipamentos foi concedido pela FINEP e FAPERJ. Assim como o CNPq responsável pelo financiamento do Programa de Pós Graduação em Física da UERJ.

RESUMO

SANTANA, N.D.C. *Fotoluminescência do cromo trivalente na rede cristalina da cerâmica avançada Mg_2SnO_4* . 2019. 55 f. Dissertação (Mestrado em Física) – Instituto de Física Armando Dias Tavares, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2019.

Neste trabalho apresentamos a síntese e caracterização óptica da cerâmica avançada Mg_2SnO_4 dopada com Cr^{3+} . A amostra foi preparada a partir dos óxidos ultrapuros MgO , SnO_2 e Cr_2O_3 para obtenção do composto $Mg_{2(1-x)}Cr_{2x}SnO_4$ ($x = 0,001$) por reação de estado sólido. A estrutura cristalina foi analisada por difração de raios-X de pó e as propriedades fotoluminescentes foram investigadas através de medidas de fotoluminescência e excitação da fotoluminescência na temperatura ambiente. O difratograma apresenta um perfil que confirma a cristalinidade do sistema e a formação do composto. O Mg_2SnO_4 cristaliza em simetria cúbica, com grupo espacial $Fd\bar{3}m$ e estrutura espinel inverso. Nos experimentos de fotoluminescência realizados com os comprimentos de onda de excitação $\lambda_{exc} = 300, 450$ e 532 nm identificamos uma larga e intensa banda na região do infravermelho próximo com máximo em torno de 780 nm e uma fraca estrutura em 695 nm, ambas atribuídas à presença do íon Cr^{3+} em sítio de coordenação octaédrica. Também foi identificada uma banda de emissão em torno de 612 nm, que acreditamos estar relacionada à emissão da rede. Medidas de fotoluminescência da excitação mostram a presença de duas bandas no visível em 460 nm e 628 nm, atribuídas às transições do Cr^{3+} octaédrico. Os espectros ópticos foram analisados e interpretados de acordo com a Teoria de Campo Cristalino e as matrizes de energia de Tanabe-Sugano para configuração d^3 . A banda larga e intensa observada no infravermelho próximo nos espectros de emissão sugere que o sistema possa ser um material promissor como fonte de luminescência na temperatura ambiente.

Palavras-chave: Cerâmica. Metais de Transição. Fotoluminescência.

ABSTRACT

SANTANA, N.D.C. *Photoluminescence of trivalent chromium in the crystal lattice of the advanced ceramic Mg_2SnO_4* . 2019. 55 f. Dissertação (Mestrado em Física) – Instituto de Física Armando Dias Tavares, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2019.

In this work it is presented the synthesis and optical characterization of the Cr^{3+} doped Mg_2SnO_4 advanced ceramics. The sample was prepared from the raw oxides MgO, SnO_2 e Cr_2O_3 to obtain the $Mg_{2(1-x)}Cr_{2x}SnO_4$ ($x = 0,001$) compound by solid state reaction. The crystalline structure was analyzed by powder X-ray diffraction and the photoluminescent properties were investigated using photoluminescence measurements and excitation of the photoluminescence at room temperature. The diffractogram shows a profile that confirms the crystallinity of the system and the compound formation. The Mg_2SnO_4 crystallizes in cubic symmetry, with space group $Fd\bar{3}m$ and inverse spinel structure. In the photoluminescence experiments carried out with the excitation wavelengths $\lambda_{exc} = 300, 450$ and 532 nm it was identified a broad and intense band in the near infrared region with a maximum around 780 nm and a weak structure at 695 nm, both attributed to the presence of the Cr^{3+} ion in an octahedral coordination site. It was also identified an emission band around 612 nm, which it is believed to be related to the emission of the lattice. Excitation photoluminescence measurements show the presence of two bands at visible region located at 460 nm and 628 nm, attributed to octahedral Cr^{3+} transitions. Optical spectra were analyzed and interpreted according to the Crystal Field Theory and the Tanabe-Sugano energy matrices for d^3 configuration. The broad and intense band observed in the near infrared in the emission spectra suggests that the system may be a promising material as a source of luminescence at room temperature.

Keywords: Ceramic. Transition Metals. Photoluminescence.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	- Simetria cúbica	16
Figura 2	- Simetrias poliédricas em 3 dimensões	17
Figura 3	- Orbitais eletrônicos de configuração d	17
Figura 4	- Separação dos níveis de energia	18
Figura 5	- Diagrama de Tanabe-Sugano para sistemas d^3	21
Figura 6	- Estrutura da rede estanato de magnésio - ICSD 28199	28
Figura 7	- Amostra de $Mg_2SnO_4:Cr^{3+}$	31
Figura 8	- Difração de raios X	32
Figura 9	- Diagrama de um difratômetro de raios-X de pó	33
Figura 10	- Espectrofluorímetro Quanta Master 300	34
Figura 11	- Compartimento da amostra no espectrofluorímetro.	36
Figura 12	- Foto do equipamento <i>PTI QuantaMaster 300</i>	36
Figura 13	- O espectrômetro ACTON AM510	37
Figura 14	- Diagrama de funcionamento do Espectrômetro ACTON	37
Figura 15	- Foto dos Equipamentos	38
Figura 16	- Difratograma	40
Figura 17	- Fotoluminescência	43
Figura 18	- Excitação e emissão da amostra	45
Figura 19	- Espectro de luminescência resolvido na fase	46
Figura 20	- Ajuste do espectro de excitação	47
Figura 21	- Tempo de vida	49

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Identificação das fases do composto	42
--	----

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

LED	<i>Light Emitting Diode</i>
H_0	Hamiltoniana de energia cinética e potencial eletrostática
H_{ee}	Hamiltoniana de interação elétron-elétron
H_{SL}	Hamiltoniana de interação spin-órbita
H_{CF}	Hamiltoniana de Campo Cristalino
Dq	Parâmetro de Campo Cristalino
AEFS	<i>Absorption Edge Fine Structure</i>
EXAFS	<i>Extended X-ray Absorption Fine Structure</i>
XRF	<i>X-Ray Fluorescence</i>
EPR	<i>Electron Paramagnetic Resonance</i>
NMR	<i>Nuclear Magnetic Resonance</i>
BDEC	Bases de Estruturas Cristalinas
ICSD	<i>Inorganic Crystal Structure Database</i>
UV	Ultravioleta
PA	Puro para Análise
LIETA	Laboratório de Instrumentação Eletrônica e Técnicas Analíticas

SUMÁRIO

	INTRODUÇÃO	11
1	ASPECTOS TEÓRICOS DA ESPECTROSCOPIA ÓPTICA EM SÓLIDOS INORGÂNICOS	12
1.1	Introdução à Teoria de Campo Cristalino	12
1.2	Hamiltoniano de um íon inserido num cristal	12
1.3	Efeito do campo cristalino em metais de transição	15
1.4	Propriedades do Cr^{3+}	19
1.5	Diagrama de Tanabe-Sugano para sistemas d^3 e parâmetros de Racah	20
1.5.1	<u>Parâmetros B e C</u>	22
1.6	Espectroscopia de fotoluminescência de materiais dopados com cromo trivalente	24
1.7	Luminescência e excitação	25
2	ESTRUTURA E PROPRIEDADES DA CERÂMICA ESTANATO DE MAGNÉSIO	27
2.1	A estrutura espinel	27
2.2	Propriedades físicas e aplicações	28
3	EXPERIMENTAL	30
3.1	Síntese da amostra	30
3.2	Difração de raios X	32
3.3	Medidas de fotoluminescência e excitação	33
3.4	Determinação do tempo de decaimento radiativo	38
4	RESULTADOS	40
4.1	Caracterização por difração de raios X	40
4.2	Análise de medidas de fotoluminescência e excitação	43
4.2.1	<u>Espectros de emissão</u>	43
4.2.2	<u>Espectro de emissão resolvido na fase</u>	45
4.2.3	<u>Cálculo dos parâmetros de campo cristalino</u>	47
4.2.4	<u>Medida do tempo de vida</u>	49
	CONCLUSÃO	51
	REFERÊNCIAS	53

INTRODUÇÃO

Novas perspectivas são criadas com o crescente interesse em pesquisas para o desenvolvimento de novos materiais. Com o intuito de criar materiais inovadores, as cerâmicas avançadas foram projetadas em laboratório com características ajustáveis às necessidades de aplicação destacando-se pelo alto desempenho e versatilidade. As cerâmicas avançadas se assemelham as cerâmicas usuais pelo controle das técnicas de preparo, bem como se diferenciam pela utilização de reagentes ultrapuros em sua síntese. Dentre as características especiais que as cerâmicas tecnológicas compartilham com as cerâmicas usuais podemos destacar: seu alto ponto de fusão, suas propriedades isolantes (embora algumas apresentem caráter condutor), são resistentes a agentes químicos e capazes de absorver impactos, adequadas para o reforço de estruturas e apresentam baixo custo de produção. As suas aplicações mais importantes variam desde a produção de componentes para a indústria aeroespacial (PADTURE, 2016) até a confecção de próteses odontológicas (SILVA et al., 2017).

Muito tem-se discutido recentemente acerca de materiais cerâmicos e suas propriedades ópticas. Em vista disso, são investigados materiais com amplas bandas de emissão óptica, em especial quando dopados com metais de transição. As cerâmicas luminescentes apresentam uma ampla gama de aplicações como a construção de *displays*, sensores ópticos, LEDs e monitores de detecção de raios-X aplicados a medicina (FELDMANN et al., 2003), entre outros dispositivos.

A cerâmica avançada Mg_2SnO_4 , conhecida como estanato de magnésio, é explorada nessa dissertação. O composto foi dopado com 0,1% de Cr^{3+} . O intuito é investigar as propriedades ópticas desta rede dopada com o cromo trivalente.

No capítulo 1 são apresentados os fundamentos teóricos da espectroscopia óptica em sólidos inorgânicos: introdução à Teoria de campo Cristalino, o efeito do campo cristalino em íons de metais de transição, a teoria de Tanabe-Sugano em sistemas d^3 , e alguns aspectos teóricos da Espectroscopia de Fotoluminescência.

No capítulo 2 é feita uma abordagem da estrutura e propriedades da cerâmica estanato de magnésio, onde são apresentadas sua estrutura cristalográfica, bem como suas propriedades físicas e possíveis aplicações.

No capítulo 3 são discutidos o preparo da amostra e as técnicas experimentais de caracterização utilizada: difração de raios-X e as medidas de excitação e fotoluminescência, além das medidas de tempo de vida do estado luminescente.

No capítulo 4 são expostos e discutidos os resultados experimentais. Por fim, as conclusões apresentam uma análise dos resultados e as perspectivas de trabalhos futuros.

1 ASPECTOS TEÓRICOS DA ESPECTROSCOPIA ÓPTICA EM SÓLIDOS INORGÂNICOS

Neste capítulo será feita uma abordagem a respeito da Teoria de Campo Cristalino e seus efeitos em materiais dopados com metais de transição, em especial o Cr^{3+} .

1.1 Introdução à Teoria de Campo Cristalino

A Teoria de Campo Cristalino descreve o comportamento de um cátion, com camada eletrônica incompleta, inserido em uma rede cristalina. O campo cristalino pode ser descrito como sendo um potencial eletrostático que tem origem na interação eletrostática entre os elementos do complexo molecular, composto por um cátion central e ânions ocupando a rede hospedeira. Cada elemento do complexo cátion-ligantes pode ser considerado como uma carga pontual. A ação deste potencial eletrostático (campo cristalino) diminui a simetria relacionada ao cátion livre, levando a um desdobramento dos níveis de energia dos estados atômicos, e a interação considerada entre o cátion central e os ligantes é de natureza puramente eletrostática. Além disso, considera-se que os orbitais eletrônicos do cátion central não se misturam aos orbitais dos ânions ligantes (MARFUNIN, 1979).

1.2 Hamiltoniano de um íon inserido num cristal

O hamiltoniano molecular representa a energia dos elétrons e núcleos em uma molécula. A estrutura poliédrica de um complexo molecular possui um cátion central e ânions localizados em pontos específicos da estrutura. Todas as interações íon-rede estão incluídas na equação:

$$H = H_0 + H_{ee} + H_{SL} + H_{CF} \quad (1)$$

Onde H_0 representa a energia cinética dos elétrons da camada incompleta e a interação eletrostática com o campo do núcleo central. Os demais termos possuem menor valor em energia e quando comparados com H_0 são considerados como perturbações no sistema: H_{ee} é o termo de energia devido a interação coulombiana elétron-elétron, H_{SL} o acoplamento spin-órbita e H_{CF} representa o campo cristalino (MARFUNIN, 1979).

A Hamiltoniana representa o estado físico formado pelo cátion dopante ligado à rede cristalina. A seguir tem-se uma breve descrição dos termos separadamente:

O termo do Hamiltoniano, H_0 :

O primeiro termo denota a energia cinética dos n elétrons da camada incompleta do cátion central (dopante) e o segundo representa a interação coulombiana existente entre os n elétrons e o seu núcleo. Os dois termos juntos formam o termo H_0 :

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

Onde:

m : massa do elétron;

e : carga do elétron;

Z : número atômico do cátion dopante;

n : número de elétrons que ocupam a camada de valência do cátion impureza;

\vec{p}_i : momento linear do elétron;

r_i : distância entre o elétron e o núcleo do cátion impureza.

O termo do Hamiltoniano, H_{ee} :

Este termo representa a interação coulombiana entre os n elétrons da camada incompleta.

$$H_{ee} = \frac{1}{2} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^n \sum_{j \neq i}^n \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (3)$$

Onde:

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

O termo do Hamiltoniano, H_{SL} :

Este termo representa o acoplamento spin-órbita.

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

Onde:

$\xi(\vec{r}_i)$: parâmetro de acoplamento spin-órbita;

\vec{l}_i, \vec{s}_i : momento angular orbital e spin, respectivamente.

O termo do Hamiltoniano, H_{CF} :

Uma vez que o íon dopante está inserido na rede cristalina, o termo H_{CF} representa o efeito do campo cristalino sobre o cátion central, onde $V_i(r, \theta, \phi)$ é o potencial eletrostático em coordenadas esféricas gerado pelos ligantes que interagem com o dopante:

$$H_{CF} = \sum_{i=1}^n eV_i(r, \theta, \phi) \quad (5)$$

A seguir a soma de todos os termos anteriores que representa o Hamiltoniano do íon livre sob efeito do campo cristalino:

$$H = \sum_{i=1}^n \left[\frac{\vec{p}_i^2}{2m} - \frac{e^2 Z}{4\pi\epsilon_0 r_i} + \frac{1}{2} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{j \neq i}^n \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \xi(\vec{r}_i) \vec{l}_i \cdot \vec{s}_i \right] + H_{CF} \quad (6)$$

Considerando que na equação acima o termo somatório faz referência a todos os n elétrons com massa m e carga e da camada incompleta.

A intensidade do campo cristalino depende diretamente do tipo de cátion central e da rede hospedeira. A posição do termo energia H_{CF} na hierarquia de perturbações da equação 1, determina a sua classificação em: campo fraco, médio e forte (BURNS, 1993).

Campo Cristalino fraco

A energia correspondente ao campo cristalino H_{CF} é menor do que as demais interações. Este é o caso dos cátions de terras-raras ($4f^n$) e dos actínídeos ($5f^n$). Para os cátions terras-raras (lantanídeos) a interação é fraca pois estes elementos possuem orbitais de valência que se encontram em camadas internas permanecendo "blindados" da interação com o campo cristalino. O desdobramento de energia provocados pela ação de um campo cristalino fraco é da ordem de $50-400 \text{ cm}^{-1}$.

$$H_{ee} > H_{LS} > H_{CF}$$

Campo Cristalino Intermediário

No caso do campo cristalino intermediário, a interação com o campo cristalino é mais forte do que a interação spin-órbita porém mais fraca do que a interação de origem eletrostática entre elétrons. Este efeito é observado em cátions de metais de transição ($3d^n$).

Para cátions imersos em campo cristalino intermediário o desdobramento de energia é da ordem de 10000-20000 cm^{-1} .

$$H_{ee} > H_{CF} > H_{LS}$$

Campo Cristalino Forte

Os íons sob efeito de campos fortes são os cátions do grupo paládio (Pd) e da platina (Pt) de configuração $4d^n$ e $5d^n$. O efeito do campo cristalino é mais forte do que a repulsão intereletrônica (ou da mesma ordem) e o acoplamento spin-órbita. A interação com campo cristalino forte provoca desdobramentos de energia maiores que 20000 cm^{-1} .

$$H_{CF} > H_{ee} > H_{LS}$$

O efeito do potencial eletrostático para o sistema cátion-ligantes é o desdobramento dos níveis de energia do cátion central. Para um dado íon é possível calcular os autovalores do operador hamiltoniano de campo cristalino. O resultado é a energia correspondente a H_{CF} , relacionado ao parâmetro de campo cristalino Dq (MARFUNIN, 1979).

$$Dq = K \frac{Q \langle r^4 \rangle}{R^5} \quad (7)$$

Sendo K uma constante, o parâmetro Dq é determinado através da carga efetiva dos ligantes Q, pelo raio médio r do orbital d e pela distância R cátion-ligante.

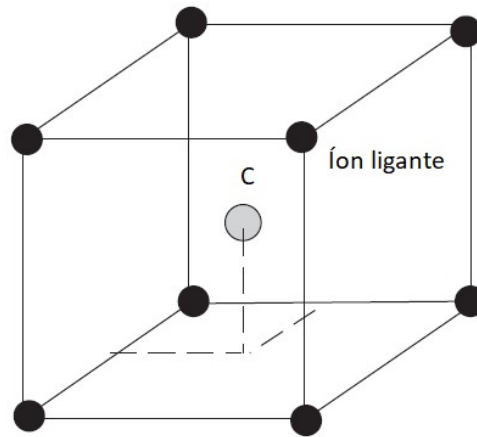
1.3 Efeito do campo cristalino em metais de transição

Os íons de metais de transição são elementos que possuem subnível d^n incompleto. Para esses átomos a interação com o campo cristalino possui intensidade intermediária, ou seja, a componente do hamiltoniano H_{LS} possui valor menor ou da mesma ordem de grandeza que H_{CF} . O campo cristalino é dependente do número de ligantes nas vizinhanças da impureza, variando sua intensidade de acordo com o arranjo de simetria ao redor do cátion central (HENDERSON; IMBUSCH, 1989).

O cátion livre possui simetria esférica, ou seja, está em alta simetria. Quando ele entra em uma rede cristalina, sua simetria é diminuída de acordo com a estrutura dos ligantes na rede. O campo cristalino será classificado de acordo com a simetria da estrutura cristalina que envolve o cátion central.

A simetria é dita cúbica quando o íon impureza está no centro de um arranjo cúbico, como mostrado na figura 1. Neste arranjo todos os ligantes (com carga $-Ze$) podem ocupar os vértices do cubo e contribuem para a composição do potencial eletrostático íon-rede. Os arranjos apresentados na figura 2 representam outras duas simetrias, a tetraédrica e octaédrica. A simetria tetraédrica é um arranjo estrutural composto por quatro ligantes, ocupando os vértices de um tetraedro, também com a impureza localizada no centro. Em simetria octaédrica o cátion ocupa a posição central com seis ligantes ocupando as posições nos vértices de um octaedro.

Figura 1 - Simetria cúbica



Legenda: Exemplo de simetria cúbica com o cátion impureza C no centro.

Fonte: NAUMANN, 2008, p.80. Adaptado pelo autor.

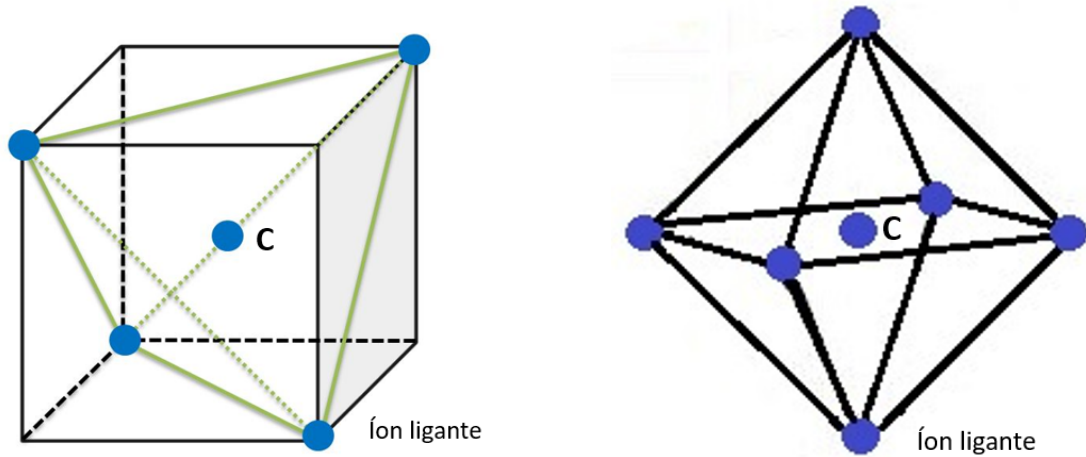
Íons de camada incompleta d^n tendem a ocupar as simetrias tetraédrica e octaédrica. De acordo com o tipo de sítio ocupado pelo dopante podemos determinar seus níveis de energia levando em conta o valor do campo cristalino Dq (MARFUNIN, 1979).

Os íons de metais de transição representados pelo bloco d são átomos cujos elétrons da última camada possuem 5 orbitais, que representam as regiões com maior probabilidade de encontrar um elétron. Cada plano nodal possui orientação espacial específica e podem ser observados na figura 3. Tratando-se do subnível d, para $l = 2$ e $m = +2, +1, 0, -1, -2$ temos os orbitais d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} , $d_{x^2-y^2}$, d_{z^2} .

As posições de cada lóbulo dentro de um arranjo de ligantes de simetria octaédrica influenciam diretamente a energia para cada orbital, uma vez que o campo cristalino depende da distância média metal-ligante. Sendo assim os orbitais d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} possuem uma energia menor, pois os lobos se posicionam entre os eixos onde se localizam os ligantes. Para o caso dos orbitais $d_{x^2-y^2}$, d_{z^2} , os lobos dos orbitais estão apontados em direção aos eixos onde se localizam os ligantes o que acarreta uma maior repulsão intereletrônica, ou seja, uma maior energia.

Para o caso de íons de metais de transição com apenas três elétrons na última

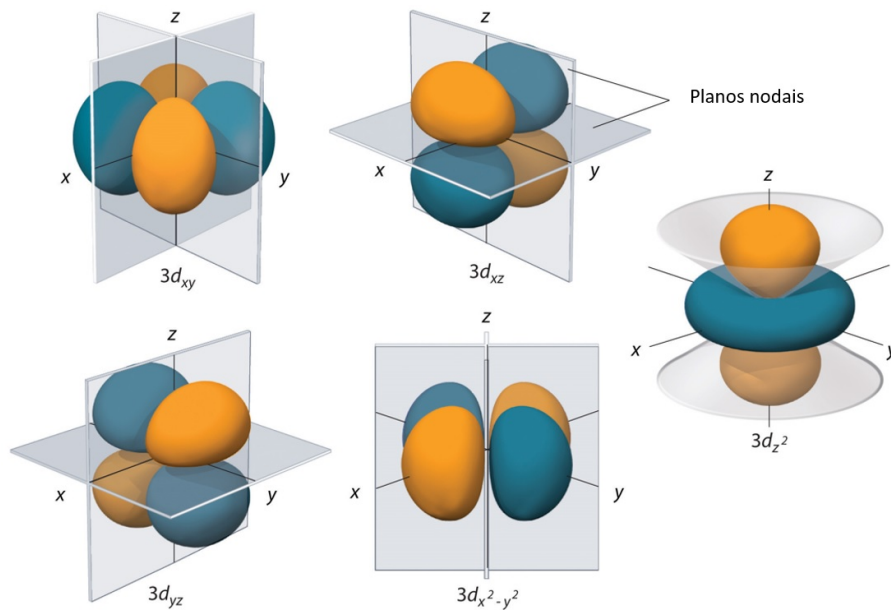
Figura 2 - Simetrias poliédricas em 3 dimensões



Legenda: Arranjo atômico de simetria tetraédrica (esquerda) e arranjo atômico de simetria octaédrica (direita). O íon central (C) é o cátion dopante.

Fonte: O autor, 2018.

Figura 3 - Orbitais eletrônicos de configuração d



Legenda: Orbitais eletrônicos dos átomos de configuração d: d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} , $d_{x^2-y^2}$ e d_{z^2} .

Fonte: LIBRETEXTS LIBRARIES, 2018. Adaptado pelo autor.

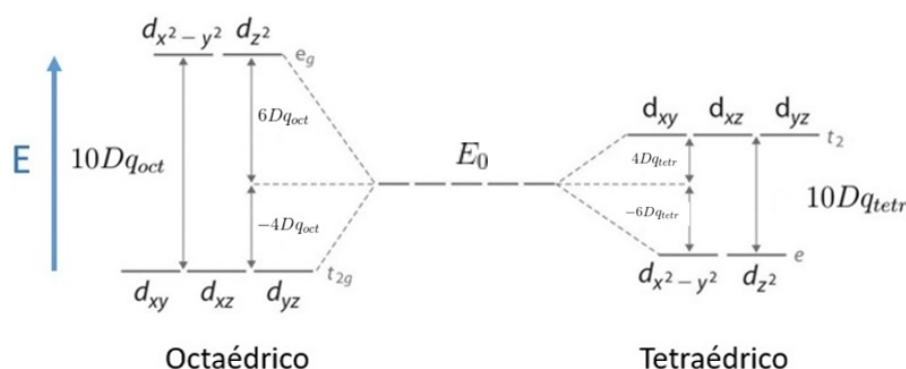
camada (d^3) e ocupando um sítio de simetria octaédrica, apenas os orbitais d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} são ocupados, uma vez que este é o estado de menor energia. Este é um caso com tripla degenerescência, uma vez que cada estado do elétron (orbital) possui a mesma energia. Os níveis de dupla degenerescência dos orbitais $d_{x^2-y^2}$ e d_{z^2} não são ocupados no estado fundamental. Nesta configuração, os níveis sofrem desdobramentos e a diferença de energia contada a partir do nível original é calculada usando a equação 5 e depende de Dq .

O nível de energia de um elétron d do íon livre com degenerescência 5 irá se desdobrar em dois quando introduzido em simetria octaédrica, como mostrado na figura 4. O nível inferior, com degenerescência tripla (t_{2g}) é deslocado $-4Dq$ em relação ao nível original (E_0), enquanto que o nível superior com degenerescência dupla (e_g) é deslocado de uma quantidade $+6Dq$ em relação ao nível original (E_0).

A simetria tetraédrica para um elétron d do íon livre com degenerescência 5 também irá desdobrar em dois os níveis de energia, porém na ordem inversa vista no desdobramento octaédrico. O nível inferior, com degenerescência dupla (e) é deslocado de uma quantidade $+4Dq$ em relação ao nível original (E_0), o nível superior com degenerescência tripla (t_2) e deslocado de uma quantidade $-6Dq$ em relação ao nível original (E_0).

Na figura 4, é possível visualizar que o desdobramento dos níveis de energia em simetria tetraédrica é menor do que em simetria octaédrica. Isto ocorre uma vez que em simetria tetraédrica existem menos ligantes, além disso os ligantes no tetraedro estão localizados mais distantes dos orbitais do que no octaedro.

Figura 4 - Separação dos níveis de energia



Legenda: Separação dos orbitais devido à ação do campo cristalino octaédrico (esquerda) e campo cristalino tetraédrico (direita). A equivalência entre os parâmetros de campo cristalino $\Delta_{tetr} = -4/9\Delta_{oct}$ onde $\Delta = 10Dq$.

Fonte: LIBRETEXTS LIBRARIES, 2017a. Adaptado pelo autor.

O parâmetro $10Dq$ possui valores da ordem de $10000 - 20000 \text{ cm}^{-1}$ para o caso de íons metais de transição em ocupação de sítios octaédricos, como anteriormente men-

cionado. Este valor varia de acordo com algumas características, tais como: a carga do cátion, ou seu estado de oxidação (quanto maior a carga do cátion, mais intensa a interação com os ligantes), natureza dos cátions (o campo cristalino aumenta de acordo com $3d < 4d < 5d$), quantidade e geometria dos ligantes (a energia de desdobramento é maior para complexos octaédricos do que para tetraédricos) (IONITA, 2015).

A equação abaixo mostra a relação entre os parâmetros de campo cristalino comparando a simetria tetraédrica e octaédrica (MARFUNIN, 1979):

$$Dq_{tetr} = -\frac{4}{9}Dq_{oct} \quad (8)$$

Esta equação de equivalência relaciona a diferença entre as distâncias $10Dq$ entre os níveis de energia degenerados para o caso de ocupação em sítio octaédrico e tetraédrico como observado na figura 4. O sinal negativo indica a inversão de níveis do caso tetraédrico em relação ao octaédrico.

1.4 Propriedades do Cr^{3+}

Nesta seção são apresentadas as propriedades dos íons de metais de transição, em especial do Cr^{3+} , com o objetivo de compreender as transições ópticas deste cátion quando inserido em uma rede cristalina. Nesta dissertação serão analisadas as propriedades ópticas do Cr^{3+} inserido na rede Mg_2SnO_4 .

Para conhecer os estados de energia de um determinado íon é necessário conhecer sua configuração eletrônica. Os elementos de camada 3d incompleta, principalmente íons de metais de transição, possuem um campo cristalino considerado de intensidade intermediária. Este trabalho trata de sistemas d^3 , ou seja de sistemas que possuem três elétrons na última camada. Em particular, analisamos os estados de energia do cátion de cromo trivalente, cujo átomo neutro ocupa o chamado grupo do ferro na Tabela Periódica. O campo cristalino é diretamente afetado pelo tipo de íon ligante (configuração eletrônica) e as distâncias entre o íon dopante e os ligantes. A configuração eletrônica do Cr^{3+} é representada pela distribuição abaixo, onde três elétrons foram removidos do átomo neutro que possui número atômico $Z = 24$:

$$1s^2 - 2s^2 - 2p^6 - 3s^2 - 3p^6 - 3d^3 \quad (9)$$

O Cr^{3+} possui um grande número de transições entre níveis de energia, com alta probabilidade de ocorrer devido ao campo cristalino. Para compreender melhor como estas transições ocorrem, é necessário conhecer algumas propriedades do Cr^{3+} , tais como

seu estado fundamental e os estados excitados do íon livre. Para isso, podemos usar as regras de Hund, que ajudam a determinar o estado fundamental do íon livre.

Segundo as regras de Hund, ou princípio da máxima multiplicidade, a configuração mais estável para um átomo é aquela que corresponde a um maior número de elétrons com spins paralelos num orbital incompleto, pois desta forma a energia será mínima (KITTEL, 2004). Assim:

- O valor do spin total, S deve respeitar o princípio de exclusão de Pauli;
- O valor do momento angular orbital L deve ter o maior valor compatível com o spin total S ;
- O valor de J será igual a $|L + S|$ se mais da metade da camada estiver ocupada e $|L - S|$ se menos da metade da camada estiver ocupada. Quando metade da camada estiver ocupada $J = S$, ou seja, $L = 0$.

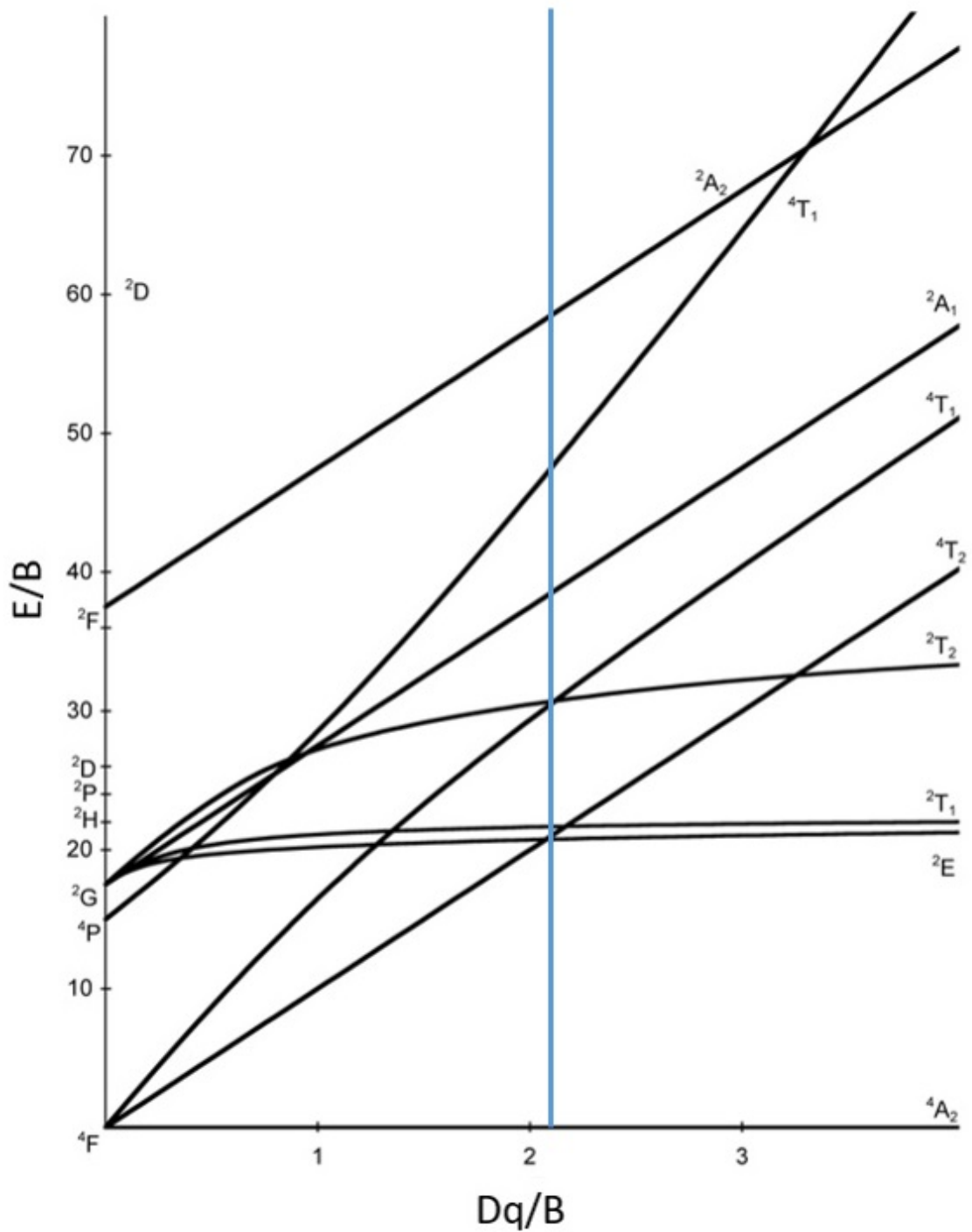
As regras de Hund aplicadas ao Cr^{3+} permitem descobrir o termo fundamental deste elemento como um íon livre e os seus multipletos. O Cr^{3+} possui 3 elétrons desemparelhados, portanto: $S = 1/2 + 1/2 + 1/2 = 3/2$. O número quântico orbital é dado por $L = |\sum m_l| = |(-2) + (-1) + 0| = 3$. Baseado na notação espectroscópica ($S = 0$, $P = 1$, $D = 2$, $F = 3$, ...), o estado correspondente ao valor de L encontrado é o F ($L = 3$) e, juntamente com a multiplicidade de spin $2S + 1 = 4$, ambos definem o estado fundamental para o Cr^{3+} livre como sendo 4F . Para determinar os multipletos, devemos calcular o intervalo de valores que J pode assumir, que varia de acordo com a regra de Hund: $|L + S| = 9/2$ a $|L - S| = 3/2$. Assim os multipletos para a configuração d^3 são: ${}^4F_{9/2}$, ${}^4F_{7/2}$, ${}^4F_{5/2}$, ${}^4F_{3/2}$. De acordo com as regras de Hund como a camada do Cr^{3+} é menos da metade preenchida, então: $J = 3/2$, tornando o estado fundamental como sendo ${}^4F_{3/2}$.

1.5 Diagrama de Tanabe-Sugano para sistemas d^3 e parâmetros de Racah

Os desdobramentos dos níveis de energia provocados pela ação do campo cristalino estão representados pelos diagramas de Tanabe-Sugano (TANABE; SUGANO, 1954a; TANABE; SUGANO, 1954b). Neste diagrama, para os metais de transição de configuração d^2 a d^8 são mostrados a variação da energia do íon livre de acordo com o parâmetro de campo cristalino Dq .

O diagrama apresentado na figura 5 mostra os desdobramentos dos níveis de energia para sistemas d^3 em simetria de coordenação octaédrica. O eixo vertical representa os termos de energia do íon livre (esquerda) divididos pelo parâmetro B e os termos de energia do íon quando inserido em campo cristalino (direita). O eixo horizontal representa

Figura 5 - Diagrama de Tanabe-Sugano para sistemas d^3



Legenda: O eixo horizontal é expresso em termos do parâmetro de campo cristalino (Dq) dividido pelo parâmetro Racah B . O eixo vertical é representado em termos de E/B . A linha azul vertical em $Dq/B = 2,3$ representa a região de cruzamento dos níveis $4T_2(4F)$ e $2E(2G)$.

Fonte: LIBRETEXTS LIBRARIES, 2017b. Adaptado pelo autor.

a variação do parâmetro de campo cristalino também dividido por B. Para um caso geral, o diagrama possui representação para outras configurações (d^2 até d^8). Os diagramas possuem correspondência entre as simetrias octaédrica e tetraédrica (MARFUNIN, 1979):

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

No caso do Cr^{3+} (d^3) quando inserido em simetria octaédrica, o diagrama de Tanabe-Sugano d^3 é usado para analisar os desdobramentos dos níveis de energia. Entretanto, em simetria tetraédrica os desdobramentos dos níveis de energia são analisados através do diagrama de Tanabe-Sugano d^7 (pois $d_{tet}^3 = d_{oct}^{10-3}$).

Na figura 5 estão representados os estados de energia para o íon livre de configuração d^3 . Para o caso do Cr^{3+} quando inserido em campo cristalino, seu estado fundamental 4F , irá se desdobrar em três novos estados: 4A_2 , 4T_2 e 4T_1 .

O número de transições entre os termos de desdobramentos de energia aparecem no espectro de absorção óptica. Quando a razão Dq/B possui valor menor que 2,3 identifica-se a transição $^4T_2(^4F)$ como o primeiro estado excitado, se esta razão for maior do que 2,3 o primeiro estado excitado será o $^2E(^2G)$. Isso pode ser visto diretamente a partir do diagrama de Tanabe-Sugano onde a linha vertical representa o cruzamento dos níveis $^4T_2(^4F)$ e $^2E(^2G)$ (figura 5) e delimita as regiões onde esses níveis se tornam o primeiro estado excitado (HENDERSON; IMBUSCH, 1989).

1.5.1 Parâmetros B e C

Racah propôs uma estimativa quantitativa para os termos que compõem o desdobramento do campo cristalino para todas as configurações e para as transições de íons livres. Cada um dos termos B e C contribuem para o desdobramento de energia e são conhecidos como os parâmetros de Racah (TANABE; SUGANO, 1954a; TANABE; SUGANO, 1954b; BARTRAN, 2000; RACAH, 1942).

Os termos B e C têm origem na repulsão coulombiana entre elétrons; eles fornecem o valor da energia de repulsão intereletrônica e permite estimar o caráter da ligação cátion-ligantes (se é do tipo iônica ou covalente). Os parâmetros de interesse são obtidos através de medidas ópticas e assim como o parâmetro Dq dependem fortemente do sítio e da simetria ocupada pelo dopante. Para o Cr^{3+} o valor esperado para C/B está entre 3,0 e 5,0. Além disso, o parâmetro Dq/B está entre 1,5 e 3,0 (HENDERSON; IMBUSCH, 1989).

Os valores dos parâmetros B e C comparados com o mesmo calculado para o íon livre permitem identificar se a ligação possui comportamento iônico ou covalente. Os

parâmetros B e C para íons imersos em cristais possuem valores que são sempre menores do que àqueles obtidos para o íon livre. Assim sendo, quanto menor o valor de B comparado ao íon livre maior será o caráter covalente da ligação (HENDERSON; IMBUSCH, 1989).

A série nefelaxética fornece uma relação empírica para o grau de covalência de uma ligação de acordo com o decréscimo do parâmetro B quando um metal de transição forma um complexo com os ligantes:

$$F < O^{2-} < Cl^{-} < Br^{-} < S^{2-} < I^{-} < Se^{2-} \quad (11)$$

A redução do parâmetro B indica a redução da energia de desdobramento dos níveis que depende diretamente do tipo de íon ligante (natureza). Para um metal de transição o tipo de ligante influencia diretamente no caráter covalente da ligação. Outra série para análise qualitativa mostra como Dq varia de acordo com o elemento que compõe a rede (IONITA, 2015)

$$I^{-} < Br^{-} < Cl^{-} < F^{-} < H_2O < O^{2-} < S^{2-} \quad (12)$$

Os parâmetros B, C e Dq para o Cr^{3+} podem ser obtidos através das matrizes de energia relacionadas aos estados ${}^4T_2({}^4F)$, ${}^4T_1({}^4F)$ e ${}^4A_2({}^4F)$ (HENDERSON; IMBUSCH, 1989; BARTRAN, 2000). Os valores obtidos das matrizes de energia podem ser vistos nas equações a seguir:

$$E({}^4T_2) = 10Dq \quad (13)$$

$$\Delta E = E({}^4T_1) - E({}^4T_2) \quad (14)$$

$$B = \frac{(\Delta E/Dq)^2 - 10(\Delta E/Dq)}{15[(\Delta E/Dq) - 8]} Dq \quad (15)$$

As energias são calculadas a partir das transições ${}^4A_2({}^4F) \rightarrow {}^4T_2({}^4F)$ e ${}^4A_2({}^4F) \rightarrow {}^4T_1({}^4F)$ obtidas através de medidas ópticas do espectro de excitação. Caso a transição ${}^2E({}^2G)$ seja identificada no espectro de excitação ou de emissão o valor do parâmetro C pode ser calculado através da relação (BRIK et al., 2016; HENDERSON; IMBUSCH,

1989):

$$\frac{E(^2E)}{B} \simeq 3,05 \frac{C}{B} + 7,90 - 1,80 \frac{B}{Dq} \quad (16)$$

1.6 Espectroscopia de fotoluminescência de materiais dopados com cromo trivalente

A espectroscopia óptica é uma técnica experimental usual para investigação de compostos emissores e absorvedores de luz, e pode ser definido em poucas palavras como o estudo da interação entre a luz e a matéria através da análise da medida da intensidade de luz emitida e absorvida por ela.

Esta técnica quando aplicada a materiais sólidos é capaz de identificar tipos de sítios de simetria em estruturas cristalinas e centros ópticos devido a interação da radiação com o íon dopante. Este tipo é conhecido como espectroscopia do estado sólido.

As diferentes técnicas de espectroscopia utilizadas são classificadas de acordo com a fonte utilizada para excitar a amostra, entre elas temos: Mössbauer (núcleo atômico), AEFS, EXAFS, XRF (raios X), Óptica (elétrons externos), Raman, Infravermelho próximo (vibrações moleculares), Infravermelho longínquo (rotações moleculares), EPR (spin do elétron), NMR (spin nuclear) ¹.

A espectroscopia óptica dispõe de uma faixa de energia de excitação que compreende comprimentos de onda no intervalo que engloba as regiões do ultravioleta, visível e infravermelho (200–3000 nm). Esta seção é dedicada a espectroscopia óptica de materiais dopados com Cr³⁺ em especial a espectroscopia óptica de fotoluminescência.

Em geral, a luminescência é a emissão de luz por um sistema que absorveu algum tipo de energia. A excitação de um sistema por algum tipo de energia provoca transições entre os níveis de energia, que ocorrem na faixa óptica se as energias envolvidas nas transições se encontram na região do espectro eletromagnético especificada no parágrafo anterior. Em particular, na espectroscopia de fotoluminescência a energia de excitação desses sistemas é a luz. O mecanismo da luminescência pode ser produzido através de outras formas de excitação do sistema. Quando são utilizados feixes de elétrons como mecanismo de excitação o fenômeno é conhecido como catodoluminescência, em altas energias a excitação com ondas eletromagnéticas (raios-X, raios α , raios γ , outros) chama-se radioluminescência. A eletroluminescência ocorre devido à excitação por um campo ou corrente elétrica, como em diodos semicondutores emissores de luz (TANG; SLYKE, 1987).

¹ As siglas: AEFS, do inglês Absorption Edge Fine Structure; EXAFS, do inglês Extended X-ray Absorption Fine Structure; XRF, do inglês X-Ray Fluorescence; EPR, do inglês Electron Paramagnetic Resonance; NMR, do inglês Nuclear Magnetic Resonance

A termoluminescência ocorre quando a emissão de luz é provocada pelo armazenamento de energia térmica, pode ser observada como causadora da autoluminescência em exames de imagem para diagnóstico *in vivo* (BASAVARAJU et al., 2013). A luminescência por efeito de reações químicas se chama quimioluminescência, a bioluminescência também é causada por reações químicas mas dentro de organismos vivos, como a luminescência natural observada em anfíbios (TABOADA et al., 2017). Quando resultado da excitação por campo sonoro é conhecida como sonoluminescência (HENDERSON; IMBUSCH, 1989).

O espectro obtido através de uma medida de espectroscopia de fotoluminescência é uma representação gráfica da intensidade da luz emitida em função do comprimento de onda de emissão. Diferentes tipos de transições ópticas tem diferentes ordens de intensidade. A largura e a intensidade das bandas são governadas pelas regras de seleção (IONITA, 2015):

- Regra de Laporte ou regra de seleção de paridade - apenas serão permitidas transições entre estados de paridade oposta ($\Delta L = \pm 1$);
- Regra de seleção por multiplicidade de spin - apenas serão permitidas transições entre estados com a mesma multiplicidade de spin ($\Delta S = 0$);
- Regra de seleção do número de elétrons envolvidos numa transição - apenas transições envolvendo um elétron são permitidas.

As bandas espectrais observadas para transições permitidas por regra de seleção por multiplicidade de spin e por número de elétrons envolvidos numa transição são largas e intensas. Já as transições ópticas proibidas são aquelas que ocorrem quando alguma regra em particular é relaxada, porém apresentam menor probabilidade de ocorrência e em geral são identificadas nos espectros como linhas estreitas e pouco intensas.

É possível identificar mecanismos que relaxam as regras de seleção e tornam as transições proibidas possíveis. Para o caso de transições proibidas por multiplicidade de spin, as causas são o acoplamento vibrônico e o acoplamento spin-órbita. Dentre elas, a mais importante é o acoplamento vibrônico, uma vez que à temperatura ambiente as vibrações da rede cristalina podem distorcer a simetria octaédrica de forma a remover o centro de simetria. Assim, as vibrações são responsáveis pelo alargamento das bandas e torna as transições eletrônicas fracamente permitidas.

1.7 Luminescência e excitação

O fenômeno da fotoluminescência ocorre quando um cristal ao absorver energia de uma fonte de luz emite radiação. O comprimento de onda da fonte de luz que atravessa

o cristal deve fornecer energia equivalente à diferença entre os níveis de energia do íon inserido no campo cristalino.

Ao absorver luz após algum tempo a amostra emite radiação com um comprimento de onda diferente daquele que absorveu devido a perda de energia. A emissão pode ser radiativa com emissão de luz (luminescência) ou não-radiativa liberando a energia absorvida provocando a agitação dos átomos da rede que compõe o cristal (energia térmica).

O cromo trivalente como elemento dopante ao ser inserido no sítio octaédrico tem os seus níveis de energia desdobrados devido à influência do campo cristalino. As principais bandas de emissão e absorção aparecem como transições radiativas entre os desdobramentos do nível 4F .

Os espectros de excitação de elementos dopados com Cr^{3+} apresentam duas bandas largas oriundas de transições permitidas na região visível do espectro eletromagnético. Estas bandas surgem das transições de excitação: $^4A_2(^4F) \rightarrow ^4T_2(^4F)$ e $^4A_2(^4F) \rightarrow ^4T_1(^4F)$ (HENDERSON; IMBUSCH, 1989).

As transições mencionadas são permitidas de acordo com as regras de seleção por multiplicidade de spin. Como já mencionado as características de transições permitidas são: bandas largas e com grande intensidade.

Existe ainda uma pequena probabilidade de observar duas transições: $^4A_2(^4F) \rightarrow ^4T_1(^4P)$ e $^4A_2(^4F) \rightarrow ^2E(^2G)$. A primeira transição apesar de permitida por spin, corresponde a uma transição de dois elétrons que é de difícil observação devido a grande diferença de energia entre esses dois níveis. Já a segunda apesar de proibida por multiplicidade de spin pode aparecer no espectro de emissão na forma de uma linha estreita e de baixa intensidade.

2 ESTRUTURA E PROPRIEDADES DA CERÂMICA ESTANATO DE MAGNÉSIO

Neste capítulo iremos discutir as características estruturais e as propriedades físicas da cerâmica estanato de magnésio. Na primeira seção são mostradas a classificação e a preferência de ocupação dos cátions nos sítios que compõem a estrutura. Na segunda seção, algumas aplicações tecnológicas desta rede na sua forma pura ou dopada.

2.1 A estrutura espinel

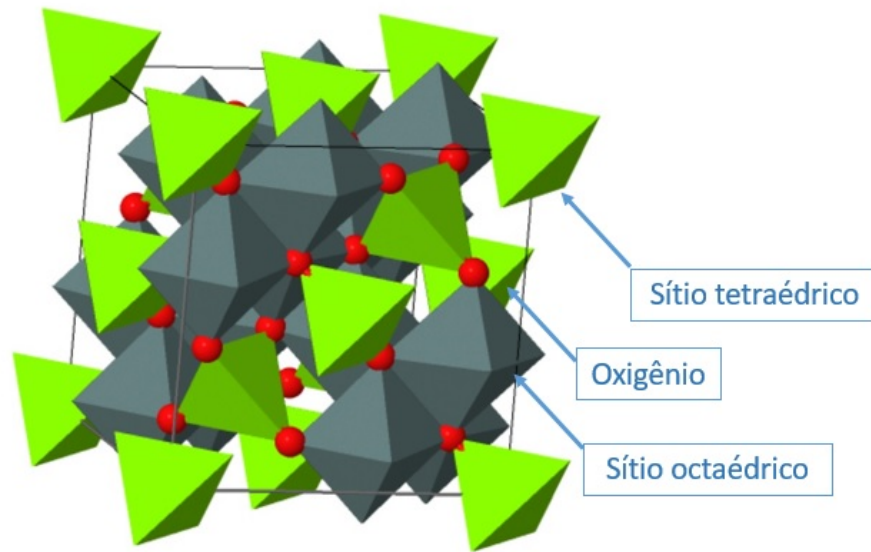
É importante compreender o posicionamento dos cátions que compõem uma amostra cristalina e seu ordenamento dentro da estrutura pois suas propriedades físicas não dependem apenas de sua composição química mas também de sua distribuição (SEKO; OBA; TANAKA, 2010). A classe de minerais espinel possui a formulação AB_2C_4 . Esta estrutura iônica sob simetria cúbica de faces centradas acomoda os cátions A e B ocupando sítios octaédricos e tetraédricos em seus vértices com interstícios livres (LODHA; OPREA; TROCZYNSKI, 2010).

A distribuição de cargas entre os elementos do composto espinel apresenta a forma geral $A^{2+}B_2^{3+}C_4^{2-}$, mas possibilita a combinação de cátions divalentes, trivalentes ou tetravalentes como o magnésio, alumínio, cromo, titânio e silício. Os ânions C são normalmente do grupo dos calcogênios como o oxigênio e o enxofre. Na estrutura espinel os cátions A ocupam um oitavo dos sítios tetraédricos enquanto metade dos cátions B ocupam os sítios octaédricos.

A rede cristalina Mg_2SnO_4 corresponde a classe espinel inversa, que pertence ao grupo espacial $Fd\bar{3}m$ e um esquema da sua estrutura pode ser visto na figura 6. Na estrutura espinel cúbica inversa todos os cátions A e alguns dos cátions B trocam de posição nos sítios de ocupação, ou seja, agora os cátions A e alguns dos cátions B tendem a ocupar sítios octaédricos enquanto alguns dos cátions B ocupam os sítios tetraédricos (BURDETT; PRICE; PRICELB, 1982). Pelas valências, podemos inferir que os cátions Mg^{2+} ocupam os sítios octaédricos e tetraédricos, enquanto que os cátions Sn^{4+} ocupam apenas os octaédricos. O que não podemos afirmar sobre a estrutura analisada é seu grau de inversão (KIM et al., 2002).

Na sua forma dopada com Cr^{3+} , uma forma de identificar preferência de ocupação é comparando o tamanho dos raios iônicos dos cátions envolvidos na estrutura. A tendência é que o cromo trivalente ocupe o lugar de um cátion com raio iônico similar. No caso da rede estanato de magnésio, os raios catiônicos possuem tamanhos parecidos (para o $Mg^{2+} = 0,72\text{Å}$ e $Sn^{4+} = 0,69\text{Å}$, todos para coordenação 6) o que dificulta identificar

Figura 6 - Estrutura da rede estanato de magnésio - ICSD 28199



Legenda: Estrutura da amostra Mg_2SnO_4 , espinelho cúbico inverso. Os cátions Mg^{2+} ocupam os sítios octaédricos e tetraédricos enquanto os cátions Sn^{4+} ocupam apenas os sítios tetraédricos. As esferas representam os oxigênios, Banco de Dados de Estruturas Cristalográficas.

Fonte: BOKOV et al., 1968.

os possíveis sítios de ocupação do cromo trivalente ($Cr^{3+} = 0,61\text{\AA}$). Outra maneira de analisar a ocupação do cromo trivalente na rede cristalina Mg_2SnO_4 é através da comparação das valências dos cátions da rede (Mg^{2+} , Sn^{4+}) e do cátion dopante Cr^{3+} , neste caso a comparação sugere que é mais fácil o Cr^{3+} ocupar o sítio do Mg^{2+} faltando $1e^-$, que poderá ser obtido pelo compartilhamento dos elétrons do O^{2-} . Apesar dos raios iônicos e das valências dos cátions e dos dopantes não ajudarem a identificar diretamente a ocupação dos íons de Cr^{3+} nesta estrutura, as medidas ópticas podem indicar o tipo de simetria que este íon pode ocupar, de acordo com a posição e formato das bandas de emissão observadas.

2.2 Propriedades físicas e aplicações

A cerâmica em estudo nesta dissertação com propriedades semicondutoras tem diversas referências literárias, com inúmeras aplicações devido a sua estabilidade térmica, por apresentar baixa solubilidade, resistência física e química à álcalis e ácidos, além do baixo custo de produção que permite aplicação comercial (LORENA et al., 2010).

Em seu estado puro, a síntese do estanato de magnésio é investigada como candidato a composição de capacitores cerâmicos dada sua resistência à altas temperaturas (AZAD, 2001). Além disso, quando o sistema é dopado com cobalto, suas propriedades

dielétricas são exploradas para a produção de antenas destinadas a comunicação móvel (CHEN, 2011). Também é conhecida sua aplicação para a decoração de ambientes domésticos e comerciais. A cerâmica dopada com elementos como o manganês (Mn^{2+}) e o Ferro (Fe^{3+}) adquire as cores marron avermelhada e amarela, respectivamente. Devido ao seu alto ponto de fusão pode ser utilizada para produzir cintiladores transparentes (KITAURA et al., 2010). Na forma de nanopartículas suas propriedades eletroquímicas permitem a aplicação como material anodo na produção de baterias íon-Li (TANG et al., 2015).

A rede dopada com os cátions Ti^{4+} e Mn^{2+} apresenta propriedades luminescentes de longa duração e comercialmente são utilizadas para produção de mostradores e detectores de radiação de altas energias (raios X, raios β , UV) e como luz de emergência, entre outros (LEIA et al., 2006). Quando excitado com feixes de elétrons (catodoluminescência), pode apresentar a cor ciano e tem o potencial para ser utilizada para amplificar a emissão de mostradores emissores de campo coloridos (LI et al., 2011).

Muitos trabalhos foram publicados explorando a luminescência desse sistema, seja dopado ou puro. (KIM et al., 2002) e (LEIA et al., 2006) mostram que a rede dopada com Mn^{2+} exibe emissão no verde; em (JIA-CHI et al., 2011) a amostra dopada com Ti^{4+} exibe luminescência persistente; e (ZHANG et al., 2012) mostrou a luminescência do sistema dopado com Eu^{3+} , com emissão no vermelho e verde.

As propriedades luminescentes são aplicadas na confecção de luzes de emergência ou ainda, visam a composição de eletrônicos como mostradores (*displays*), detetores de raios de alta energia (raios X, radiação ultravioleta e raios β), memória óptica multidimensional e armazenamento de imagens (ZHANG et al., 2012)

3 EXPERIMENTAL

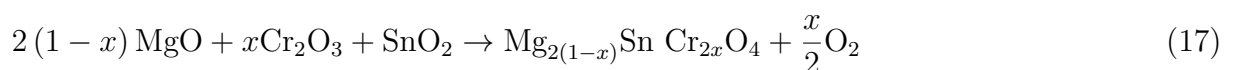
Neste capítulo são apresentadas as etapas de preparo da cerâmica avançada estannato de magnésio e as técnicas utilizadas para a análise das propriedades estruturais e ópticas da amostra.

3.1 Síntese da amostra

A síntese por reação de estado sólido é um método muito utilizado para a obtenção de sistemas policristalinos. Este método consiste basicamente na cristalização do material a temperaturas abaixo do ponto de fusão dos reagentes de partida, de forma que a temperatura seja suficiente para fornecer mobilidade aos elementos promovendo sua difusão na microestrutura do material. A rota de preparo se inicia com a mistura dos reagentes em pó nas quantidades estequiométricas necessárias para a preparação da quantidade desejada do composto. A escolha dos reagentes depende das condições da reação e da natureza do produto a ser sintetizado. Os reagentes são homogeneizados mecanicamente e a solução sólida obtida é prensada em prensa hidráulica. Após a prensagem, a solução sólida prensada é levada para tratamento térmico. O tratamento térmico na síntese por estado sólido normalmente é realizado a altas temperaturas, na faixa entre 1000-1500°C. De forma que a reação seja bem sucedida, deve seguir a rota do diagrama de fases do composto que se deseja sintetizar.

O método escolhido para a síntese do composto estudado foi o tradicional método de reação por estado sólido seguindo a sequência: medida das massas dos reagentes em proporções estequiométricas, homogeneização dos reagentes, pastilhamento e tratamento térmico. Posteriormente foi realizada a caracterização do composto e, então a análise das propriedades ópticas.

O composto foi sintetizado a partir dos óxidos PA² MgO (Riedel de Haën), SnO₂ (Sigma-Aldrich) e Cr₂O₃ (Sigma-Aldrich). A equação estequiométrica para a obtenção da amostra pode ser escrita como:

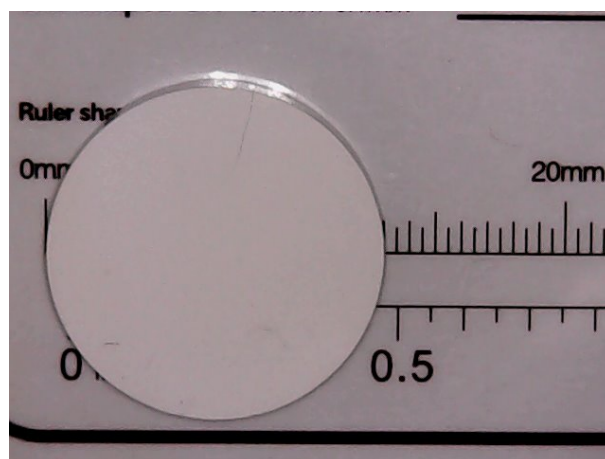


A estequiometria calculada considera a substituição de 0,1% dos átomos de Mg por Cr, ou seja ($x = 0,001$). As massas dos reagentes utilizadas para a obtenção de 2 gramas

² Óxidos para uso em laboratório - Puro para Análise

do composto foram 0,7310 g (MgO), 1,3030 g (SnO₂) e 0,0014 g (Cr₂O₃) e foram medidas numa balança de precisão (Precisa, modelo XT 220A com precisão de 4 casas decimais). Inicialmente os reagentes em pó foram misturados em um almofariz de ágata e macerados com pistilo manualmente num processo com a duração de aproximadamente 4 horas. O intuito é obter uma mistura homogênea, ultrafina com baixo grau de aglomeração. A redução e trituração dos grãos é um processo físico-químico fundamental para a formação da nova estrutura.

Figura 7 - Amostra de Mg₂SnO₄:Cr³⁺



Legenda: Amostra de Mg₂SnO₄ dopada com 0,1% de Cr³⁺ após tratamento térmico.

Fonte: O autor, 2018.

Após a finalização do processo de moagem, todo o pó teve novamente sua massa aferida (no preparo houve uma redução de 1,89% da massa total) e dividida em três porções de aproximadamente 0,6656 g. Cada porção foi levada ao pastilhador, e posteriormente à prensa hidráulica (CARVER) e compactado a pressão de 4 toneladas para a confecção de três pastilhas, cada uma com aproximadamente 12 mm de diâmetro e 3 mm de espessura.

Finalmente as amostras são colocadas em cadinho de alumina e submetidas ao tratamento térmico em forno resistivo com controlador de temperatura programável, tipo Mufla (Jung LF 2312) a 1200 °C por 12 horas. Após o tratamento térmico o forno é desligado e aguarda-se que atinja a temperatura ambiente por inércia. A figura 7 mostra a pastilha confeccionada no Laboratório de Preparo de Amostras localizado no Instituto de Física da UERJ após o tratamento térmico. A amostra apresenta um aspecto homogêneo, sem pontos ou manchas aparentes.

Após a síntese do composto o próximo passo é a verificação de sua estrutura através de medidas de raios X do pó. Para isso, a amostra na forma de pastilha é novamente macerada até se tornar um pó muito fino e então levada para análise.

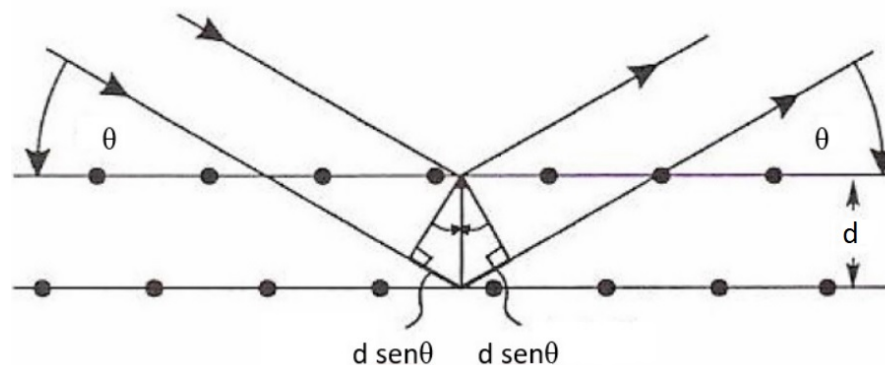
3.2 Difração de raios X

Quando um feixe de raios X penetra em um cristal, por ter o comprimento de onda da mesma ordem de grandeza da distância entre os átomos que compõem a rede ($\lambda \sim 1\text{\AA}$), a radiação incidente interage com os átomos da rede e depois é parcialmente espalhada em orientações aleatórias. As ondas de raios X difratadas podem sofrer interferência destrutiva, formando mínimos de intensidade ou interferência construtiva, formando máximos de intensidade. A Lei de Bragg, representada na figura 8 prevê os ângulos onde seriam encontrados os máximos de difração (KITTEL, 2004). Para observar um máximo, ou seja para que a interferência seja construtiva a diferença de caminho óptico percorrida pelas ondas incidentes devem ser igual a um múltiplo inteiro do comprimento de onda da radiação incidente:

$$2d\sin\theta = m\lambda \quad (18)$$

Na equação 18, m é um número inteiro (para máximo de primeira ordem, $m = 1$), λ o comprimento de onda do feixe incidente, d é a distância entre os planos paralelos sucessivos na estrutura cristalina analisada e θ é o ângulo de incidência de um feixe de raios X relativamente a um dado plano atômico. A difração ocorre por causa da periodicidade dos átomos da rede. A sondagem estrutural com raios X é possível pois o comprimento de onda dos raios X incidentes tem a mesma ordem de grandeza (cerca de 1\AA) das distâncias entre as camadas de átomos (d).

Figura 8 - Difração de raios X



Legenda: Representação clássica de um feixe de raios X incidentes na estrutura cristalina, onde θ é o ângulo de incidência da radiação e d é a distância entre dois planos atômicos.

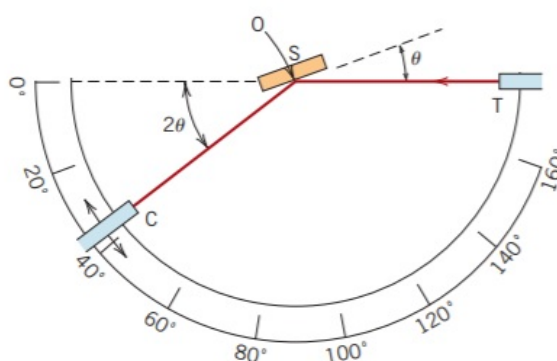
Fonte: OLIVEIRA; V.L.B., 2005, p.112. Adaptado pelo autor.

Para a identificação de cada amostra após uma varredura, recorre-se a uma base de dados, e efetua-se a comparação entre a estrutura conhecida e a analisada. A partir

dos difratogramas experimentais obtidos pode-se listar os valores para 2θ , as distâncias interplanares d e as condições em que foram medidos. A base de dados utilizada foi a ICSD³ que é uma das bases de dados de estruturas cristalinas assinadas pela CAPES e disponíveis online no BDEC (Base de estruturas cristalinas).

O equipamento utilizado para as medidas de difração de raios-X foi um difratômetro BRUKER, modelo D2 PHASER, com alvo de $Cu - K\alpha$ ($\lambda = 1,54056\text{\AA}$), operando a 30kV e 10mA. O intervalo angular de medidas foi de $15^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$ ao passo de $0,01^\circ$. As medidas de difração de raios-X foram realizadas no laboratório LIETA (Laboratório de Instrumentação Eletrônica e Técnicas Analíticas), na UERJ.

Figura 9 - Diagrama de um difratômetro de raios-X de pó



Legenda: Diagrama de um difratômetro de raios-X, geometria Bragg-Brentano. Em T está localizada a fonte de raios-X, S representa a posição da amostra em pó, C é o detector e O é o eixo ao redor do qual a amostra e o detector giram.

Fonte: Callister JR., 2007, p.69. Adaptado pelo autor.

A figura 9 é uma representação simplificada de uma medida que utiliza um difratômetro de raios-X de pó. Neste aparato experimental são determinados os ângulos de difração da amostra em pó depositada em S. Neste caso, a amostra é posicionada e pode ser girada em torno do eixo O. O feixe de raios-X é gerado no ponto T e a intensidade dos feixes difratados são detectados por um contador posicionado em C. A amostra, a fonte de raios-X e o contador são coplanares.

3.3 Medidas de fotoluminescência e excitação

Fotoluminescência é a emissão de radiação luminosa após absorção de fótons para uma determinada energia. As substâncias fotoluminescentes quando expostas a fontes de luz com um determinado comprimento de onda absorvem energia provocando a excitação

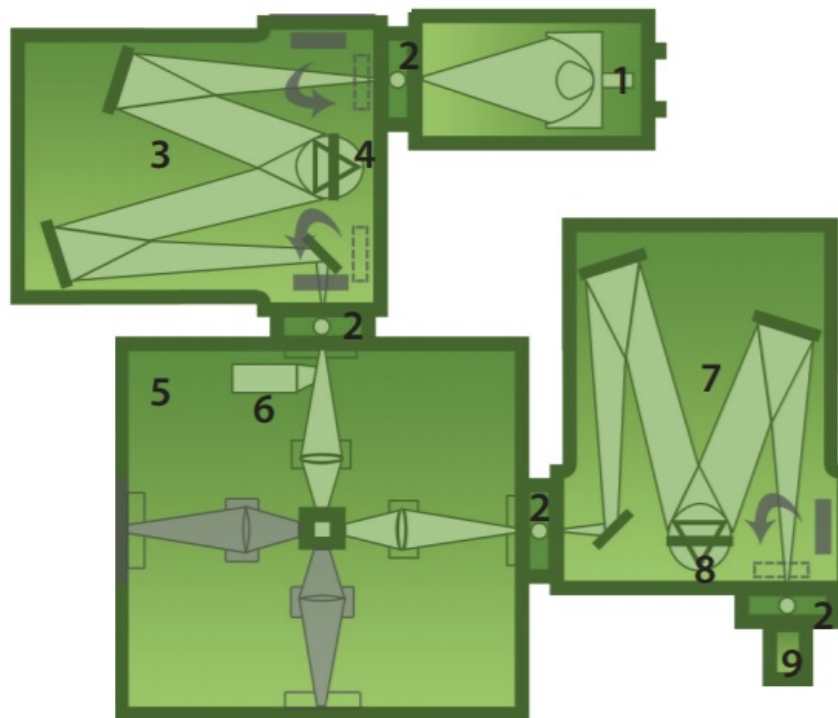
³ ICSD, do inglês *Inorganic Crystal Structure Database*

dos estados eletrônicos dos átomos. Um exemplo simples seria um sistema de três níveis onde um átomo ao absorver um fóton muda para um estado excitado e, logo após emite radiação num comprimento de onda diferente do absorvido até que os átomos regressem ao seu estado fundamental (SOLé; BAUSA; JAQUE, 2005).

Neste trabalho, faremos um estudo da fotoluminescência na amostra cerâmica estudada com o intuito de obter informações sobre a simetria (arranjo aproximado) dos ânions na vizinhança do cátion, na tentativa de compreender como ela influencia a emissão de luz. Com essa finalidade, as medidas ópticas foram realizadas no Laboratório de Luminescência da Universidade do Estado do Rio de Janeiro (UERJ).

Para obter o espectro de emissão, de excitação na temperatura ambiente e tempo de vida foi utilizado o espectrofluorímetro *PTI Quanta Master UV-VIS QM 300 PLUS*, com resolução variável (selecionada para 1nm) utilizando como fonte de excitação uma lâmpada de xenônio pulsada operando a 75W. O espectrofluorímetro é controlado pelo *software Felix GX*, que oferece um conjunto de protocolos de aquisição de dados e controle de *hardware* para todas as configurações e modo de operação do aparelho.

Figura 10 - Espectrofluorímetro Quanta Master 300



Legenda: Representação do funcionamento do espectrofluorímetro. A partir do sistema padrão: (1) Lâmpada de Xenônio Pulsada, (2) Fendas Ajustáveis, (3) Monocromador de Excitação, (4) Rede de Difração de Excitação, (5) Compartimento da Amostra, (6) Correção da Excitação, (7) Monocromador de Emissão, (8) Rede de Difração de Emissão, (9) Detector.

Fonte: HORIBA SCIENTIFIC, 2019a. Adaptado pelo autor.

Uma descrição de como um espectro de emissão pode ser adquirido no espectroflu-

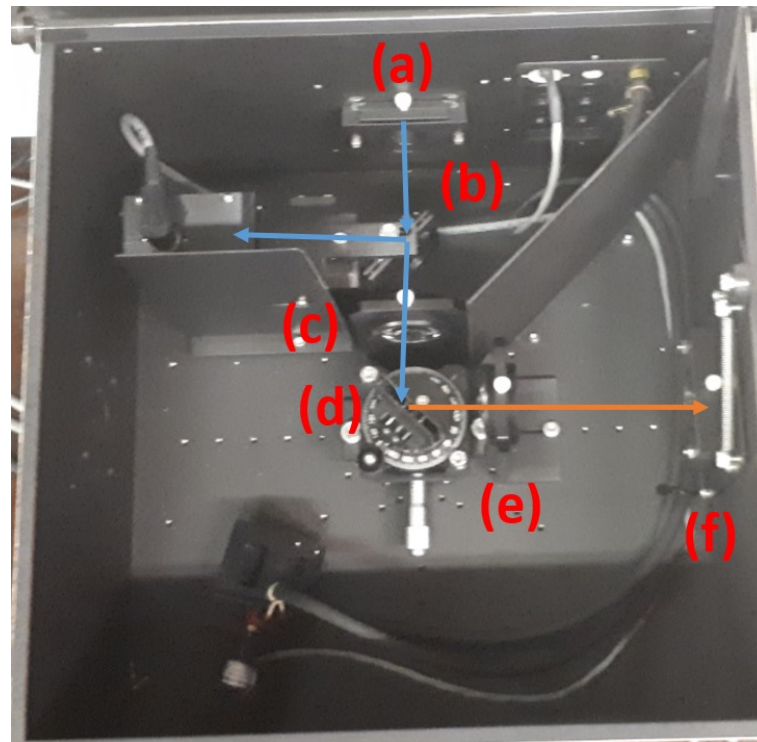
orímetro é dada a seguir, e pode ser acompanhada de acordo com a Figura 10: a lâmpada de xenônio (1) usada como fonte de excitação tem seus raios luminosos convergidos para a fenda ajustável (2), que controla o tamanho do feixe que penetra no compartimento seguinte, o monocromador de excitação (3). O monocromador de excitação é composto por espelhos e uma rede de difração (4) cuja função é selecionar o comprimento de onda que excitará a amostra no compartimento seguinte. Na medida da fotoluminescência a rede de difração de excitação que possui 1200 ranhuras por milímetro (HORIBA SCIENTIFIC, 2019b), permanece fixa em uma posição pré selecionada. O feixe luminoso monocromático é direcionado para a fenda de saída e penetra em uma nova seção do equipamento onde estão a amostra (5) e o divisor de feixe (6). A função do divisor é separar o feixe em duas componentes, uma direcionada para excitar a amostra e outra para o corretor de excitação. A luz emitida pela amostra é focalizada (por uma lente biconvexa) na direção da fenda na entrada do monocromador de emissão (7). Este monocromador varre uma determinada faixa de comprimentos de onda dentro de um intervalo pré especificado. A figura 11 mostra o compartimento contendo as fendas de entrada e saída de luz, o divisor de feixe, lentes biconvexas e a amostra. O sinal luminoso é direcionado para um fotodetector que amplifica o sinal e o converte em pulso elétrico. Finalmente, o sinal pode ser analisado com o computador, que registra o espectro luminoso como intensidade emitida em função do comprimento de onda. A figura 11 mostra o caminho que a luz percorre no espectrofluorímetro durante uma medida de emissão e a figura 12 mostra o equipamento completo que inclui as fontes de alimentação e o computador para aquisição de dados.

Enquanto o espectro de emissão representa a intensidade de emissão da amostra quando excitada com luz monocromática, o espectro de excitação fornece quais os comprimentos de onda são mais favoráveis à emissão de um centro emissor. Ou seja, o espectro de excitação permite identificar quais comprimentos de onda excitam o centro emissor apropriadamente para permitir a emissão de luz.

Ao realizar uma medida de excitação da amostra no espectrofluorímetro, o caminho percorrido pela luz no interior do aparelho é semelhante ao daquele percorrido durante uma medida de emissão. Porém, o monocromador de excitação faz uma varredura dentro de um intervalo de comprimento de onda programado. Novamente a luz emitida pelo material no compartimento de amostra é focalizada em direção a fenda de entrada do monocromador de emissão que neste caso permanece fixo o que permite analisar a luz emitida pela amostra.

Para as medidas de emissão resolvidas em fase foi utilizado o espectrômetro AC-TON AM 510, com resolução espectral de 1nm. A fonte de excitação utilizada foi um *laser* de diodo Compass 215M de 532 nm modulado em amplitude por um modulador eletromecânico (*chopper*) Newport modelo 75160. O sinal foi detectado por uma fotomultiplicadora Newport Oriel modelo 77348 e um *lock-in* Princeton 5209. O *laser* possui uma maior intensidade luminosa do que a da lâmpada de Xenônio utilizada no aparelho PTI

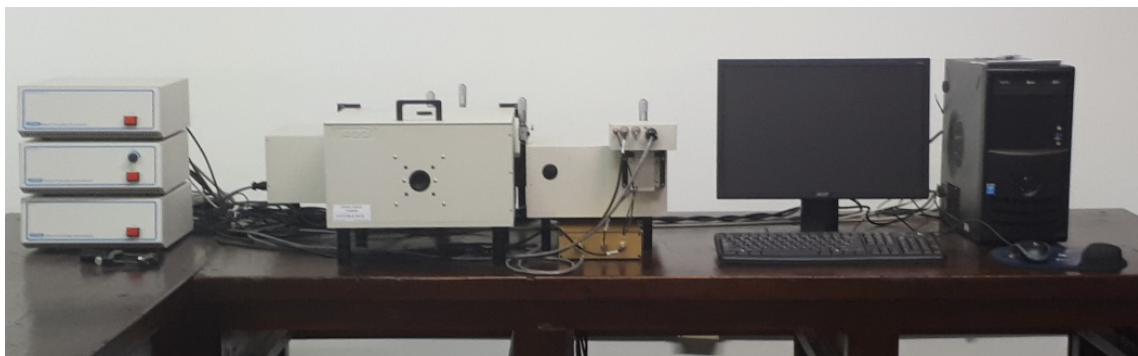
Figura 11 - Compartimento da amostra no espectrofluorímetro.



Legenda: Compartimento contendo a amostra a ser analisada e caminho óptico dentro do compartimento. Nas posições indicadas: (a) Fenda de entrada de luz para a amostra, (b) Divisor de Feixe, (c) e (e) Lentes Biconvexas, (d) Amostra, (f) Fenda de entrada da luz para o monocromador de emissão.

Fonte: O autor, 2019.

Figura 12 - Foto do equipamento *PTI QuantaMaster 300*.

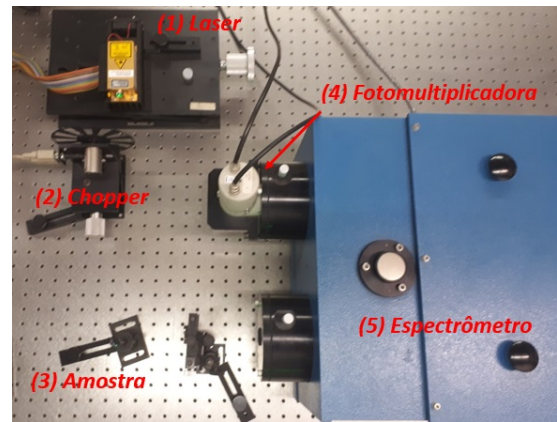
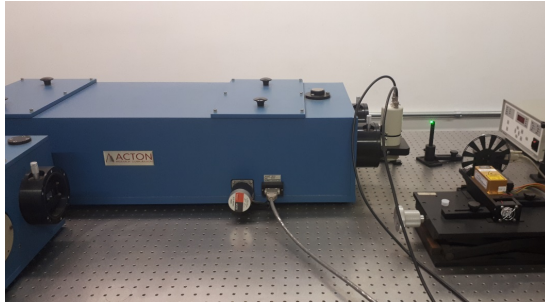


Legenda: O equipamento *PTI QuantaMaster 300* no Laboratório de Luminescência da UERJ. Da esquerda para a direita: as fontes de alimentação do equipamento, o espectrofluorímetro e o computador para aquisição de dados.

Fonte: O autor, 2019.

QuantaMaster 300.

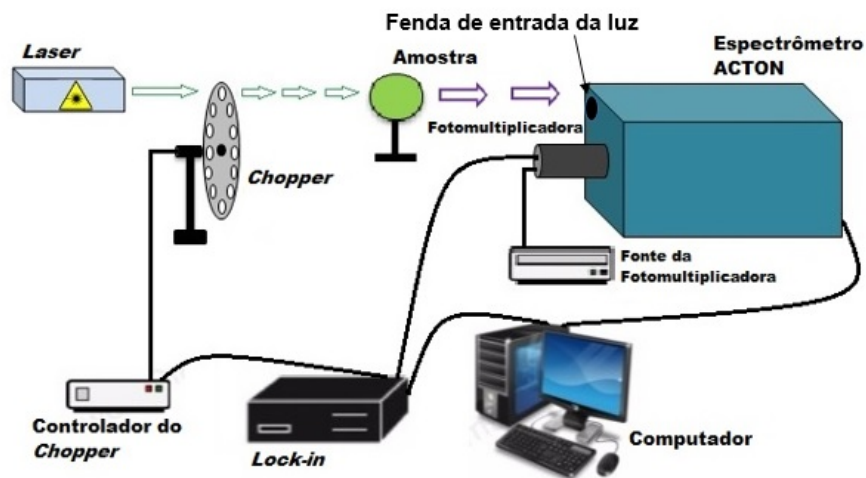
Figura 13 - O espectrômetro ACTON AM510



Legenda: A figura apresenta uma vista lateral do equipamento (esquerda) e uma vista superior onde é possível observar alguns de seus componentes principais (direita).

Fonte: O autor, 2019.

Figura 14 - Diagrama de funcionamento do Espectrômetro ACTON

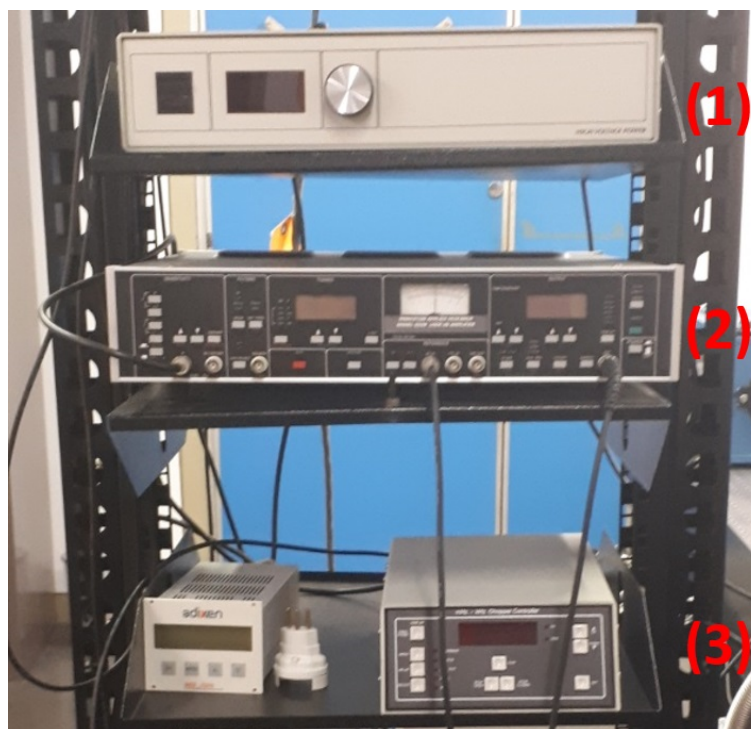


Legenda: Representação do funcionamento do espectrômetro.

Fonte: O autor, 2019.

A figura 13 apresenta o equipamento e a posição de alguns dos seus principais componentes. Neste equipamento o feixe *laser* atravessa um modulador eletromecânico (*chopper*) que está ligado a um *lock-in*. A função do *chopper*, cuja frequência é controlada pelo operador, é modular a amplitude da luz incidente e associado ao *lock in* permite que apenas sinais luminosos com frequências pré-determinadas sejam registrados. Assim, sinais com amplitudes moduladas em frequências distintas do especificado são descartadas, ou seja, apenas a luz proveniente da emissão da amostra será retificada e amplificada.

Figura 15 - Foto dos Equipamentos



Legenda: Em (1) Fonte da Fotomultiplicadora, (2) *Lock-in* e (3) Controlador do *Chopper*.

Fonte: O autor, 2019.

A radiação modulada oriunda do *laser* atinge a amostra. A emissão da amostra tem baixa intensidade e seu sinal luminoso penetra na fenda do espectrômetro que é então varrida em um intervalo de comprimento de onda pré estabelecido e posteriormente direcionada para a fotomultiplicadora onde o sinal é amplificado. A fotomultiplicadora está conectada ao *Lock-in*, cuja função é amplificar e retificar o sinal oriundo da fotomultiplicadora. Por fim, o sinal luminescente amplificado será encaminhado ao computador e analisado. O esquema simplificado de funcionamento do equipamento está representado na figura 14. O gráfico obtido é a intensidade da luminescência em função do comprimento de onda. A figura 15 apresenta a fonte da Fotomultiplicadora, o *Lock-in* e o controlador do *chopper*.

3.4 Determinação do tempo de decaimento radiativo

O tempo de vida da luminescência se refere ao tempo de duração da luminescência da amostra. A medida do tempo de vida radiativo é utilizada na tentativa de identificar centros luminescentes distintos, uma vez que os espectros de luminescência podem se sobrepor. Como cada transição decorre de um estado excitado específico, cada uma terá um tempo de decaimento diferente. A técnica de medida de tempo de vida radiativo

consiste em fazer incidir sobre a amostra um intenso pulso de luz no comprimento de onda correspondente à banda de absorção. O pulso é direcionado para a amostra através de um sistema de lentes convergentes e o sinal de evolução temporal é registrado pela fotomultiplicadora em conjunto com um *software*. Para tempos de decaimento luminescentes num intervalo de $10^{-3} - 10^{-6}$ s são produzidos pulsos incidentes repetitivos e é feita uma média estatística de decaimento para a redução de sinais ruidosos (HENDERSON; IMBUSCH, 1989).

A fim de investigar o tempo de vida da amostra, foram realizadas medidas de tempo de decaimento radiativo usando o espectrofluorímetro *PTI Quanta Master UV-VIS QM 300 PLUS*. Neste procedimento, no espectrofluorímetro é selecionada a opção tempo de vida. O monocromador de excitação é, então, posicionado em um comprimento de onda que favorece a emissão da amostra. Já o monocromador de emissão é posicionado no comprimento de onda referente ao máximo observado na banda de emissão da amostra analisada. O resultado é um perfil de decaimento, e o valor da constante de decaimento pode ser determinada por meio de ajuste dos dados experimentais.

A expressão utilizada para obter o tempo de vida radiativo depende da Intensidade do sinal de emissão luminescente, apresentado através da expressão:

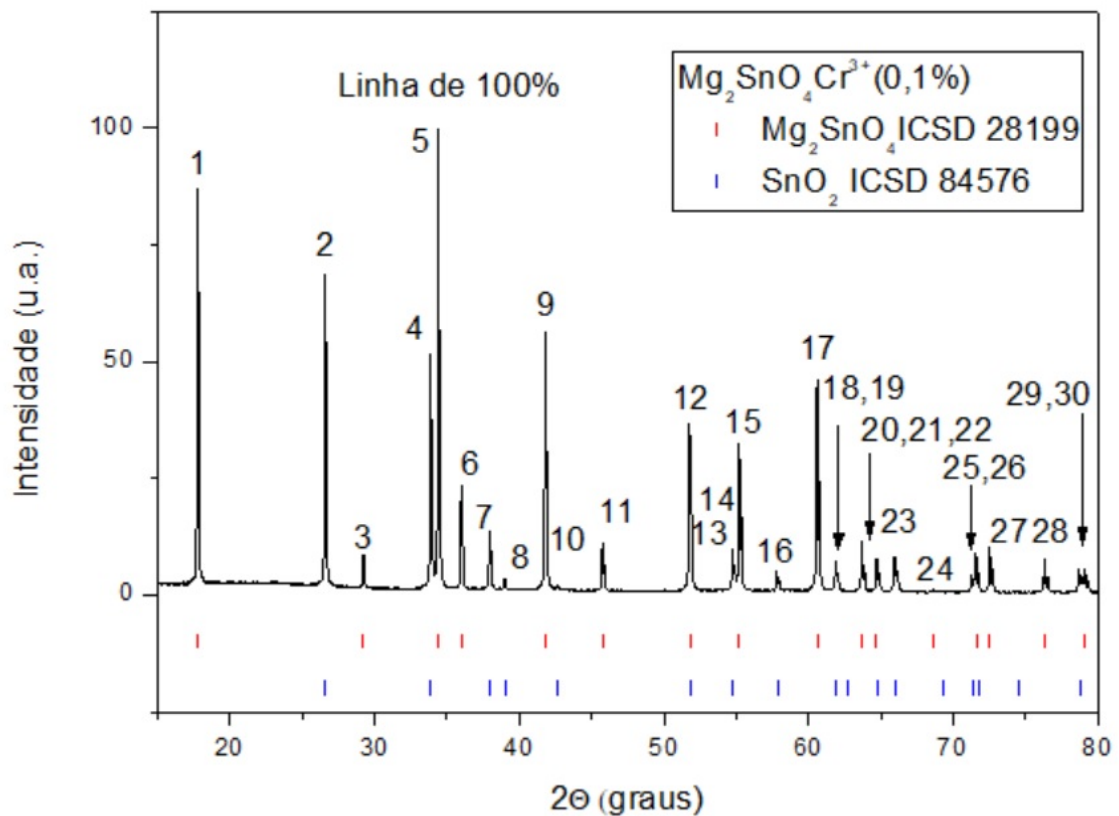
$$I = I_0 e^{-t/\tau} \quad (19)$$

Onde, I representa o valor da intensidade da luminescência variável no tempo t, I_0 é a intensidade inicial e τ é o tempo de decaimento.

4 RESULTADOS

Neste capítulo serão apresentados os resultados obtidos para medidas de caracterização da amostra $\text{Mg}_2\text{SnO}_4: \text{Cr}^{3+}$ por difração de raios X, uma breve descrição de suas características estruturais, análise das medidas dos espectros de luminescência, excitação e medida de tempo de vida.

Figura 16 - Difratoograma



Legenda: Difratoograma da amostra, mostrando os principais picos indexados. As barras vermelhas indicam as reflexões de Bragg do Mg_2SnO_4 , e as barras azuis mostram as reflexões de Bragg do SnO_2 .

Fonte: O autor, 2018.

4.1 Caracterização por difração de raios X

A amostra em pó foi caracterizada através da difração de raios X. Os dados obtidos experimentalmente apresentados na tabela 1 relacionam as distâncias entre os planos cristalográficos (d) e a intensidade relativa ($I\%$). A intensidade relativa é a razão entre a

intensidade obtida e a intensidade do maior pico (linha de 100%), apresentada na tabela em forma percentual.

O difratograma apresentado na figura 16 revela a presença da fase principal Mg_2SnO_4 (ICDS 28199), com a linha 5 de máxima intensidade (100%) coincidindo com a linha mais intensa do Mg_2SnO_4 . Outras linhas menos intensas também coincidem com linhas do Mg_2SnO_4 . Entretanto, é possível verificar a presença de picos que não correspondem à fase citada, o que indica a presença de uma possível fase secundária. Neste caso, a fase SnO_2 (ICSD 84576) foi identificada pela presença da linha de 100% desse composto no difratograma, como observado na linha 2 (figura 16). Apesar disso, a fase Mg_2SnO_4 é considerada predominante uma vez que apresenta resultados com maior intensidade relativa e o pico de 100% observado coincide com o pico mais intenso deste composto. Neste composto não foram identificadas picos da fase MgO .

O Mg_2SnO_4 cristaliza no grupo espacial $\text{Fd}\bar{3}m$, com parâmetros de rede $a = b = c = 8,639\text{\AA}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ e simetria spinel inversa cúbica, onde os sítios tetraédricos são ocupados por cátions Mg^{2+} , enquanto que os sítios octaédricos são ocupados aleatoriamente pelos cátions Mg^{2+} e Sn^{4+} (AZAD, 2001; CHEN, 2011; AL-SHAHRANI, 2005).

O difratograma da amostra revela a formação da estrutura cristalina desejada, isto pode ser confirmado devido a presença de picos estreitos, com posição bem definida e compatível com os picos mais intensos (linha de 100%) da fase Mg_2SnO_4 e também confirmado pela ínfima diferença percentual calculada entre as distâncias interplanares d para os picos observados e os picos tabelados das duas fases presentes no composto (tabela 1). Uma possível sugestão na tentativa de minimizar a presença da fase secundária SnO_2 seria aumentar a quantidade de MgO do composto. Neste caso, foi descoberto posteriormente que o óxido de magnésio em contato com o ar absorve a água presente no ambiente formando uma nova molécula (hidróxido de magnésio). Sabe-se que para o preparo da amostra é necessário acrescentar uma quantidade de massa de MgO que respeite as proporções estequiométricas apresentada na equação 17, porém durante a pesagem é medida a massa de óxido de magnésio e da água absorvida por ele. Ou seja, ao absorver água o óxido de magnésio tem sua massa medida sem considerar a proporção estequiométrica adequada para o preparo da amostra de Mg_2SnO_4 .

A rede cristalina SnO_2 (ICSD 9163) corresponde ao grupo espacial tetragonal ($P42\text{mm}$), ou seja sua estrutura é composta por simetrias octaédricas ligadas por arestas. É importante ressaltar que o cromo trivalente ocupa, preferencialmente, sítios de simetria octaédrica, neste caso a presença da fase secundária SnO_2 pode contribuir para a luminescência do composto. Porém, se a quantidade de SnO_2 for pequena, a possibilidade que o Cr^{3+} ocupe esta fase é baixa, visto que a própria concentração do dopante é muito pequena.

Tabela 1 - Identificação das fases do composto

L(hkl)	Valores Experimentais			Valores Tabelados					
	Mg ₂ SnO ₄ :Cr ³⁺			Mg ₂ SnO ₄			SnO ₂		
	d (Å)	2θ(°)	I(%)	d (Å)	I(%)	d _{rel} (%)	d (Å)	I(%)	d _{rel} (%)
1 (111)	4,9859	17,7747	79,43	4,9854	86,64	0,010			
2 (110)	3,3478	26,5942	68,62				3,3498	100	0,060
3 (220)	3,0529	29,229	8,75	3,0529	7,36	0,001			
4 (101)	2,6440	33,8752	50,21				2,644	78,61	<0,001
5 (311)	2,6035	34,4182	100	2,6036	100	0,003			
6 (222)	2,4929	35,9971	23,69	2,4927	23,93	0,007			
7 (200)	2,3691	37,948	12,66				2,3687	21,63	0,016
8 (111)	2,3091	38,9738	3,69				2,3087	3,68	0,015
9 (400)	2,1588	41,8097	56,26	2,1588	58,07	0,002			
10 (210)	2,1160	42,6947	1,68				2,1186	1,23	0,121
11 (331)	1,9811	45,762	11,23	1,981	10,87	0,004			
12 (211)	1,7642	51,7758	35,86				1,7642	58,63	0,001
13 (422)	1,7626	51,826	23,06	1,7626	2,19	0,002			
14 (220)	1,6749	54,7625	9,82				1,6749	13,88	0,003
15 (511)	1,6619	55,2251	32,62	1,6618	30,17	0,007			
16 (002)	1,5931	57,8298	5,09				1,5932	6,71	0,006
17 (440)	1,5266	60,6054	46,31	1,5265	50,45	0,007			
18 (310)	1,4981	61,8826	6,93				1,4981	12,23	0,002
19 (221)	1,4817	62,6469	0,89				1,4826	0,11	0,062
20 (531)	1,4596	63,7028	10,75	1,4596	12,21	0,003			
21 (442)	1,4392	64,7185	7,71	1,4392	0,02	0,002			
22 (112)	1,4388	64,7386	7,86				1,4388	12,58	0,002
23 (301)	1,4150	65,9655	8,34				1,4149	157,7	0,007
24 (620)	1,3653	68,6908	1,20	1,3653	0,69	<0,001			
25 (202)	1,3220	71,2754	4,18				1,322	6,07	<0,001
26 (533)	1,3167	71,6072	7,63	1,3168	9,14	0,008			
27 (622)	1,3017	72,5626	8,90	1,3018	10,97	0,008			
28 (444)	1,2464	76,3438	7,15	1,2464	8,26	0,003			
29 (321)	1,2146	78,7172	5,83				1,2147	9,3	0,006
30 (551)	1,2093	79,1295	5,64	1,2091	4,07	0,019			

Legenda: A tabela lista as linhas identificadas no difratograma da amostra Mg₂SnO₄:Cr³⁺. A primeira coluna indica os picos identificados no difratograma e os índices de Miller (hkl), d é distância interplanar, 2θ ângulo de incidência do feixe de raios-X, I é a intensidade relativa e d_{rel} é a diferença percentual entre os valores tabelados e experimental para d. Verifica-se a identificação de todos os picos referentes ao valores experimentais da amostra e a presença da fase secundária SnO₂.

Fonte: O autor, 2018.

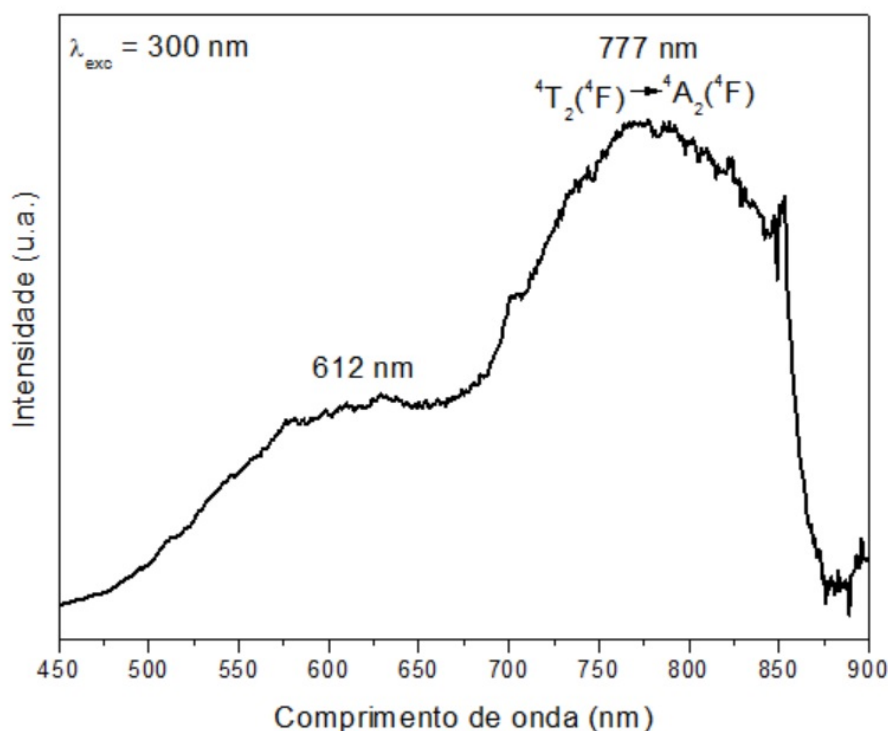
4.2 Análise de medidas de fotoluminescência e excitação

Nesta seção serão apresentados os resultados da investigação das propriedades ópticas do composto.

4.2.1 Espectros de emissão

A figura 17 representa o espectro de emissão obtido a partir do espectrofluorímetro *PTI Quanta Master 300*. Todas as medidas ópticas foram realizadas no Laboratório de Luminescência, localizado no IF-UERJ. Para a execução da medida a lâmpada de excitação foi mantida a uma frequência de 200 Hz.

Figura 17 - Fotoluminescência



Legenda: Espectro de emissão da amostra $\text{Mg}_2\text{SnO}_4:\text{Cr}^{3+}$ (0,1%). A medida de fotoluminescência na temperatura ambiente foi realizada com comprimento de onda de excitação de $\lambda_{exc} = 300\text{nm}$. O espectro da amostra revela duas intensas bandas com máximos localizados em torno de 612 nm e 777 nm. A banda de maior intensidade está relacionada à transição do cromo trivalente.

Fonte: O autor, 2018.

O espectro de luminescência da amostra dopada com Cr^{3+} visto na figura 17 obtido com excitação de $\lambda_{exc} = 300\text{ nm}$ e com emissão analisados no intervalo 450-900 nm, fendas de excitação e emissão abertas com um valor de 5 nm (1,92 mm), filtro 10LWF450B e 50 medidas por ponto possui duas bandas de emissão, a primeira com máximo na região

do vermelho em torno de 612 nm (16339 cm^{-1}) e outra com emissão no infravermelho próximo em torno de 777 nm (12870 cm^{-1}).

A banda de emissão localizada no infravermelho é larga e intensa, o que caracteriza uma transição permitida por multiplicidade de spin. Neste caso esta banda foi atribuída à transição permitida por spin ${}^4T_2({}^4F) \rightarrow {}^4A_2({}^4F)$ (SILVA et al., 2016; SOSMAN et al., 2018; BASAVARAJU et al., 2013). No espectro de emissão é possível verificar que a segunda banda de emissão não aparece por completo e aparenta ser ainda mais larga do que verificado. Tal suposição se deve ao fato de que a resposta da fotomultiplicadora começa a cair de forma significativa a partir de 850 nm, fazendo com que não seja possível observar a banda completa. A banda de emissão em torno de 612 nm não corresponde à nenhuma emissão conhecida do cromo trivalente e provavelmente se refere à emissão da rede. Segundo (JIA-CHI et al., 2011), a rede Mg_2SnO_4 pura luminesce quando excitada com comprimento de onda $\lambda = 254\text{nm}$ na região em torno de $\lambda = 500\text{nm}$. A luminescência é originada da recombinação de vacâncias de oxigênio com buracos devido a presença de defeitos estruturais do composto.

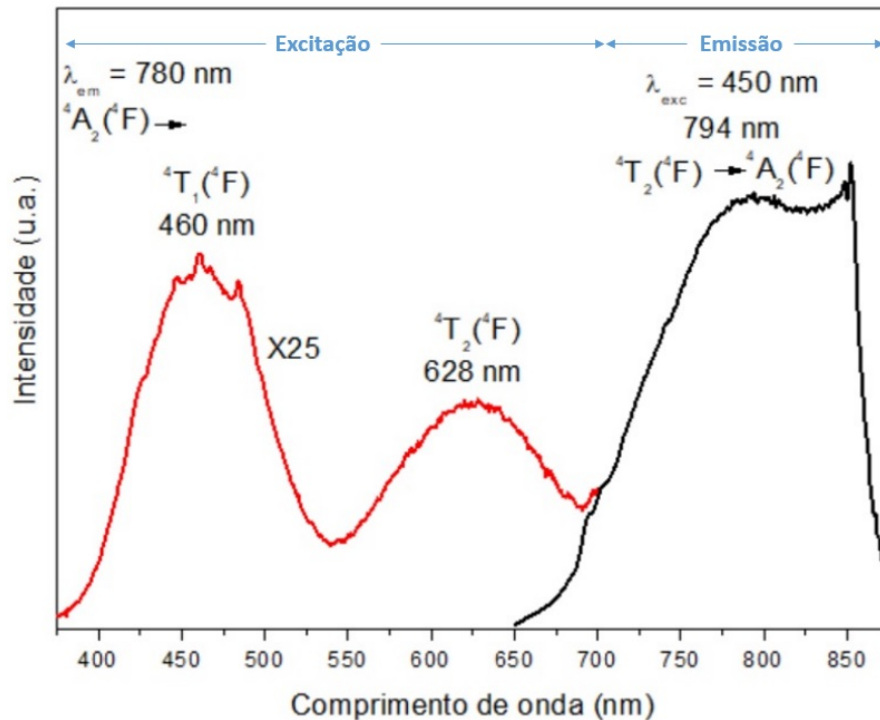
Na figura 18 são apresentados juntos o espectro de excitação (em menor comprimento de onda) e emissão (em maior comprimento de onda) da amostra. O primeiro espectro obtido foi o de emissão com o intuito de identificar quais os comprimentos de onda são mais adequados para obter a medida de excitação da amostra. As duas medidas foram realizadas utilizando o espectrofluorímetro PTI QuantaMaster 300.

A medida do espectro de emissão foi realizada utilizando o filtro óptico 10LWF650B, com as fendas de excitação a 2 nm (0,77 mm) e as fendas de emissão com 5 nm (1,92 mm) de abertura, a frequência da lâmpada mantida a 200 Hz e para uma melhor resolução foram realizadas 200 medidas por ponto. Foram realizadas medidas de emissão usando diversos comprimentos de onda de excitação, e o espectro mostrado na figura 18 representa aquela que obteve o sinal mais intenso, com comprimento de onda de excitação de 450 nm e fazendo o monocromador de emissão variar no intervalo de 650-900 nm. O espectro praticamente reproduz a banda de emissão atribuída à emissão do Cr^{3+} visto na figura anterior, porém com um deslocamento no máximo da banda de emissão agora em torno de 794 nm. Esse deslocamento provavelmente se deve à mudança do comprimento de onda de excitação para 450 nm. Dessa forma, o máximo de emissão em 794 nm pode ser relacionado à transição permitida por spin ${}^4T_2({}^4F) \rightarrow {}^4A_2({}^4F)$.

Para obter a medida de excitação da amostra vista na figura 18 utilizou-se o filtro 10LWF700B, com as fendas de excitação com valores de 2 nm (0,77 mm) e as fendas de emissão com 5 nm (1,92 mm) de abertura, a frequência da lâmpada foi mantida a 200 Hz e foram realizadas 200 medidas por ponto. Neste caso, o monocromador de excitação foi programado para varrer um intervalo de comprimento de onda de 350-700 nm e o monocromador de emissão foi mantido fixo no comprimento de onda de $\lambda_{em} = 780 \text{ nm}$. Para melhor visualização, na figura 18 o espectro de excitação foi multiplicado por um

fator igual a 25.

Figura 18 - Excitação e emissão da amostra



Legenda: Para a medida de fotoluminescência a amostra foi excitada com $\lambda_{exc} = 450\text{nm}$. O espectro de emissão possui uma banda intensa com máximo em 794 nm. O espectro de excitação com emissão em $\lambda_{exc} = 780\text{nm}$ revela duas bandas com máximo em 460 nm e 628 nm e com transições características do cromo em sítios octaédricos. Para uma melhor visualização o espectro de excitação foi multiplicado por um fator $\times 25$.

Fonte: O autor, 2018.

Na figura 18 é possível visualizar duas bandas no espectro de excitação: uma com máximo em torno de 460 nm e outra com máximo próximo a 628 nm. As bandas do espectro de excitação possuem formato e posição características da presença do cromo trivalente inserido em simetria octaédrica na rede cristalina da amostra estudada. Cada uma dessas bandas está associada às transições do Cr^{3+} permitidas por spin ${}^4A_2({}^4F) \rightarrow {}^4T_1({}^4F)$ (460 nm) e ${}^4A_2({}^4F) \rightarrow {}^4T_2({}^4F)$ (628 nm) (SILVA et al., 2016; SOSMAN et al., 2018; BASAVARAJU et al., 2013).

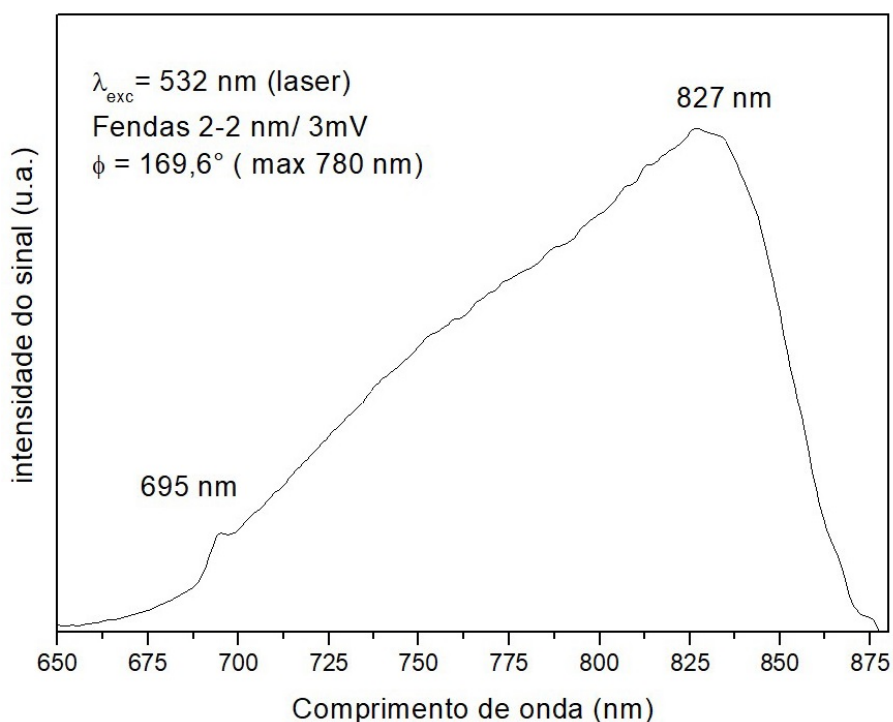
4.2.2 Espectro de emissão resolvido na fase

As medidas do espectro de emissão resolvida na fase foram realizadas no espectrômetro ACTON AM510. A fonte de excitação foi um *laser* 532 nm (verde). As medidas resolvidas na fase foram realizadas com a intenção de investigar melhor as bandas de

emissão no infravermelho próximo. Este equipamento utiliza um *laser* como fonte de excitação cuja intensidade luminosa que excita a amostra é maior do que a da lâmpada de Xenônio utilizada no aparelho PTI QuantaMaster 300. Este sistema equipado com um *lock-in* permite identificar qual a melhor fase eletrônica capaz de intensificar (ou zerar) o sinal luminoso para um comprimento de onda escolhido. Neste caso, o comprimento de onda utilizado é 780 nm, este valor foi escolhido utilizando como referência o espectro de emissão apresentado na figura 17.

A figura 19 mostra o espectro de luminescência da amostra obtido no espectrômetro ACTON. Nesta medida as fendas de entrada e saída tem abertura de 2 nm (2mm), com a frequência do *chopper* mantida em 200 Hz, sensibilidade de 3 mV, e fase $\phi = 169,6^\circ$, maximizando a banda de emissão na vizinhança de 780 nm.

Figura 19 - Espectro de luminescência resolvido na fase



Legenda: Espectro de luminescência da amostra utilizando o espectrômetro ACTON. Neste espectro é possível observar uma banda larga e intensa com máximo em torno de 827 nm, além de uma fraca estrutura em 695 nm.

Fonte: O autor, 2018.

No espectro apresentado na figura 19 se observa uma larga e intensa banda de emissão num intervalo de comprimento de onda de 650-900 nm com intensidade máxima localizada em torno de 827 nm. O espectro de luminescência da amostra obtido utilizando o espectrômetro parece apresentar seu máximo deslocado para maior comprimento de onda em relação aos espectros adquiridos no espectrofluorímetro, possivelmente devido à mudança de comprimento de onda de excitação. Novamente, esta banda foi atribuída à

transição ${}^4T_2({}^4F) \rightarrow {}^4A_2({}^4F)$.

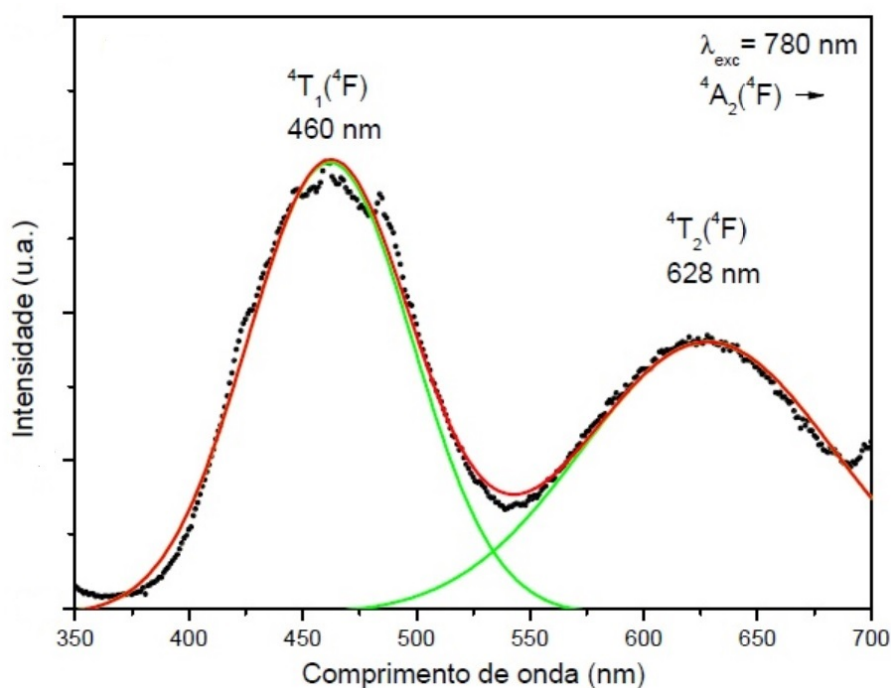
Neste espectro pode ser observado ainda uma fraca e estreita estrutura localizada em 695 nm. Esta estrutura (não observada nas medidas feitas no espectrofluorímetro) se encontra em uma posição onde pode ser caracterizada como a transição conhecida para o cromo trivalente ${}^2E({}^2G) \rightarrow {}^4A_2({}^4F)$ que é proibida por multiplicidade de spin (SOSMAN et al., 2018), o que explica a sua fraca intensidade.

4.2.3 Cálculo dos parâmetros de campo cristalino

A figura 20 representa o espectro de excitação da amostra e um ajuste gaussiano das bandas feito a partir dos dados experimentais, o que permitiu especificar o comprimento de onda referente aos picos principais identificados no espectro de excitação.

Como já comentado, as duas bandas principais estão associadas às transições ${}^4A_2({}^4F) \rightarrow {}^4T_1({}^4F)$ (460 nm) e ${}^4A_2({}^4F) \rightarrow {}^4T_2({}^4F)$ (628 nm), de acordo com o diagrama de Tanabe-Sugano para a configuração d^3 .

Figura 20 - Ajuste do espectro de excitação



Legenda: Espectro de excitação da amostra ajustado com base nos dados experimentais. O espectro de excitação foi analisado com monocromador de excitação varrendo num intervalo de 300-700 nm e com o monocromador de emissão fixo em $\lambda_{exc} = 780$ nm. As linhas verdes representam o ajuste gaussiano e a linha vermelha a convolução das gaussianas; os pontos pretos são os dados experimentais. Os valores 460 nm e 628 nm são referentes aos baricentros das bandas de excitação.

Fonte: O autor, 2018.

Para os valores de comprimento de onda dos picos obtidos após o ajuste teórico do espectro foram calculados os parâmetros Dq , B e Dq/B . As energias calculadas são: $E_1 = 15923 \text{ cm}^{-1}$ (628 nm) e $E_2 = 21739 \text{ cm}^{-1}$ (460 nm). A variação da energia é dada por $\Delta E = E_2 - E_1 = 5816 \text{ cm}^{-1}$.

Os cálculos necessários para a obtenção dos parâmetros de campo cristalino podem ser vistos no capítulo 1. Os valores obtidos para os parâmetros foram: $Dq = 1592 \text{ cm}^{-1}$, calculado a partir da equação 13, $Dq = E(^4T_2)$, $B = 565 \text{ cm}^{-1}$ calculado a partir da equação 15 e a razão Dq/B foi calculada em $Dq/B = 2,81$.

O valor obtido para o parâmetro Dq e a razão Dq/B indicam que a intensidade do campo cristalino é intermediária. Além disso, o valor de Dq/B indica (de acordo com o diagrama de Tanabe-Sugano para sistemas d^3) que para este sistema o estado $^4A_2(^4F)$ é o estado fundamental e $^2E(^2G)$ é o primeiro estado excitado.

Os resultados obtidos para os parâmetros de campo cristalino estão em conformidade com referências para o cromo trivalente imerso em campo cristalino de simetria octaédrica (SOSMAN et al., 2018).

Uma vez identificada a transição $^2E(^2G) \rightarrow ^4A_2(^4F)$ no espectro de emissão e conhecendo os valores dos parâmetros Dq e B é possível calcular o parâmetro C utilizando a equação 16 (BRIK et al., 2016).

A equação é resultante da diagonalização da matriz de energia para o valor da transição 2E (HENDERSON; IMBUSCH, 1989). O valor de $E(^2E) = 14388 \text{ cm}^{-1}$ foi obtido a partir da figura 19. Dessa forma, o valor calculado para C foi de 3620 cm^{-1} e $C/B = 6,4$. Segundo (HENDERSON; IMBUSCH, 1989), C/B para o cromo trivalente deve apresentar um valor no intervalo entre 3 e 5, porém a teoria de Tanabe Sugano (TANABE; SUGANO, 1954a) foi desenvolvida para a análise de linhas enquanto os resultados deste estudo apresentam bandas de emissão e excitação largas, o que pode introduzir um desvio do valor dos parâmetros de campo cristalino.

Segundo uma teoria empírica desenvolvida por (BRIK et al., 2016), a partir do valor dos parâmetros de Racah C e B obtidos a partir do espectro óptico da amostra é possível calcular um novo parâmetro β_1 . Este novo parâmetro estabelece uma relação entre os parâmetros de Racah e o grau de covalência do composto. Sendo assim, o valor de β_1 delimita se um composto tem caráter mais covalente (em geral pertencendo à classe dos óxidos) ou tem caráter mais iônico (relacionado ao grupo dos fluoretos). A equação para determinar β_1 segue abaixo:

$$\beta_1 = \sqrt{\left(\frac{B}{B_0}\right)^2 + \left(\frac{C}{C_0}\right)^2} \quad (20)$$

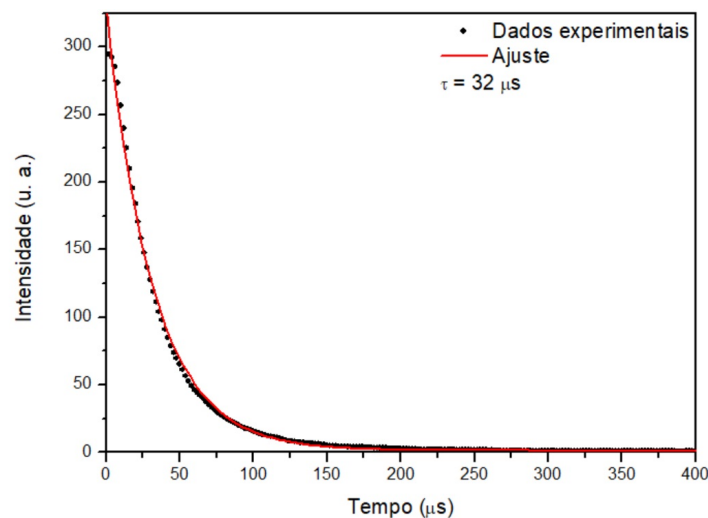
Onde $B_0 = 918 \text{ cm}^{-1}$ e $C_0 = 3850 \text{ cm}^{-1}$ são os parâmetros de Racah para o cromo trivalente como íon livre. B e C são os parâmetros de Racah para o Cr^{3+} inserido

em uma rede cristalina. De acordo com (BRIK et al., 2016), para o cromo trivalente o valor de β_1 que delimita se a ligação dopante-ligante tem caráter mais covalente e iônico é aproximadamente 1,15, ou seja, se $\beta_1 < 1,15$ o composto tem caráter mais covalente e se $\beta_1 > 1,15$ ele terá uma característica mais iônica. Neste caso, o valor de β_1 encontrado para a amostra $Mg_2SnO_4 : Cr^{3+}$ é 1,12 e esse resultado concorda com a teoria de Brik de acordo com os valores observados para amostras dopadas com cromo trivalente e caracterizadas com caráter mais covalente (BRIK et al., 2016).

4.2.4 Medida do tempo de vida

A medida de tempo de vida foi obtida utilizando o espectrofluorímetro *PTI Quanta Master 300*. O tempo de vida apresentado na figura 21 refere-se ao tempo de decaimento radiativo da transição característica em torno do máximo comprimento de onda de emissão, $\lambda_{em} = 780$ nm. A medida de tempo de vida foi realizada usando um filtro 10LWF700B, com as fendas de entrada (emissão) e saída (excitação) com aberturas de 5 nm (1,92 mm), frequência da lâmpada mantida em 200Hz e 200 medidas por ponto. Após a excitação da amostra o sinal de evolução temporal da luminescência foi registrado pelo *software PTI Felix Gx*.

Figura 21 - Tempo de vida



Legenda: Tempo de decaimento radiativo obtido com o aparelho *Quanta Master* para o excitação em 450 nm e emissão em 780 nm.

Fonte: O autor, 2018.

Para realizar a medida de tempo de vida um intenso pulso de comprimento de onda de excitação, $\lambda_{exc} = 450$ nm foi direcionado para a amostra. Este comprimento de onda foi escolhido por ser o que gerou o sinal mais intenso na amostra, como mostrado

na figura 18.

Os dados experimentais apresentados na figura 21 foram ajustados de acordo com uma equação exponencial idêntica à equação abaixo:

$$I = I_0 e^{-t/\tau} \quad (21)$$

O tempo de decaimento dependerá de I , que representa o valor da intensidade da luminescência variável no tempo, de I_0 que é a intensidade inicial e τ é o tempo de decaimento. A partir do ajuste teórico foi calculado o tempo de vida com valor igual a $\tau = 32\mu s$. Este valor é da ordem de microsegundos e como referenciado em (HENDERSON; IMBUSCH, 1989) concorda com o tempo de decaimento radiativo do cromo trivalente para transições permitidas. De fato, o curto intervalo de tempo de decaimento da intensidade de luminescência dessa amostra revela que esta transição é uma transição permitida por multiplicidade de spin e tem maior probabilidade de ocorrência. Transições proibidas apresentam menor probabilidade de ocorrerem e são caracterizadas por tempos de vida mais longos.

CONCLUSÃO

Nesta dissertação foram investigadas as propriedades cristalográficas e ópticas da cerâmica avançada estanato de magnésio dopada com cromo trivalente. Para isso foram realizadas medidas de difração de raios-X para determinação da estrutura cristalográfica e medidas de fotoluminescência, excitação da fotoluminescência e tempo de decaimento radiativo para análise das propriedades ópticas.

O difratograma permitiu identificar a formação da estrutura cristalina Mg_2SnO_4 como fase principal e a presença da fase secundária SnO_2 , identificadas através de comparação direta com valores tabelados. A presença de SnO_2 que provavelmente não reagiu por completo faz pensar em formas de tentar minimizar a presença dessa fase secundária. Uma possibilidade seria a de aumentar a quantidade de óxido de magnésio durante o preparo da amostra, pois como este possui a característica de absorver a água presente no ambiente, isso dificulta realizar uma medida exata de sua massa, o que sugere que a quantidade de MgO medida de acordo com a estequiometria na verdade carrega uma quantidade de água, fazendo com que haja menos MgO que o necessário para que ocorra a reação sem o aparecimento de fases secundárias. O Mg_2SnO_4 cristaliza em simetria cúbica, com grupo espacial $Fd\bar{3}m$ estrutura espinel inverso, onde os sítios tetraédricos são ocupados por cátions Mg^{2+} , enquanto que os sítios octaédricos são ocupados aleatoriamente pelos cátions Mg^{2+} e Sn^{4+} . O Cr^{3+} em pequena quantidade aparentemente parece ter sido incorporado com sucesso na rede hospedeira.

As medidas de fotoluminescência da amostra revelaram a presença de uma larga e intensa banda de emissão na região do infravermelho próximo, atribuída à transição permitida por spin ${}^4T_2({}^4F) \rightarrow {}^4A_2({}^4F)$. O máximo do comprimento de onda dessa larga banda varia com o comprimento de onda de excitação. As transições mencionadas foram atribuídas à presença do íon Cr^{3+} em sítio de coordenação octaédrica. Quando excitada com comprimento de onda na região do ultravioleta (300 nm), uma larga banda na região do vermelho foi observada, sendo atribuída à emissão da rede, por mecanismos distintos das transições observadas para o cromo trivalente. No espectro de emissão obtido com fonte de excitação de maior intensidade (*laser*) foi observado ainda uma fraca estrutura localizada em 695 nm. Esta estrutura foi identificada como a transição do cromo trivalente proibida por spin ${}^2E({}^2G) \rightarrow {}^4A_2({}^4F)$.

Medidas de fotoluminescência da excitação mostraram a presença de duas bandas no visível em 460 nm e 628 nm, relacionadas às transições do Cr^{3+} octaédrico. Os espectros ópticos foram analisados e interpretados de acordo com a teoria de campo cristalino e as matrizes de energia de Tanabe-Sugano para configuração d^3 . O espectro de excitação da amostra ajustado com base nos dados experimentais foi analisado num intervalo de 300-700 nm, o que permitiu identificar as transições ${}^4A_2({}^4F) \rightarrow {}^4T_1({}^4F)$ (460 nm) e

${}^4A_2({}^4F) \rightarrow {}^4T_2({}^4F)$ (628 nm), para os valores de comprimento de onda dos picos do espectro de excitação foram calculadas: $Dq = 1592 \text{ cm}^{-1}$, $B = 565 \text{ cm}^{-1}$, $Dq/B = 2,81$. Estes resultados indicam que o campo cristalino tem intensidade intermediária e os estados ${}^4A_2({}^4F)$ como o estado fundamental e ${}^2E({}^2G)$ como o primeiro estado excitado (de acordo com o diagrama de Tanabe-Sugano para a configuração d^3) para o cromo trivalente inserido na rede Mg_2SnO_4 . A transição ${}^2E({}^2G) \rightarrow {}^4A_2({}^4F)$ (695 nm) foi identificada no espectro de emissão o que permitiu calcular o parâmetro $C \cong 3620 \text{ cm}^{-1}$ e confirmar o caráter covalente da amostra.

A medida de tempo de vida realizada para a banda de emissão localizada em 780 nm revelou um tempo de decaimento igual a $32\mu\text{s}$ que identificou essa transição como permitida pelas regras de seleção.

A banda larga e intensa observada no infravermelho próximo no espectro de emissão sugere que o sistema possa ser um material promissor como fonte de luminescência na temperatura ambiente.

REFERÊNCIAS

- AL-SHAHRANI, A. A. Sintering behavior and thermal property of Mg_2SnO_4 . *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, [s.l.], v. 16, p. 193–196, 2005.
- AZAD, Abdul-Majeed. Novel synthesis of high phase-purity Mg_2SnO_4 from metallic precursors via powder metallurgy route. *Materials Research Bulletin*, [s.l.], v. 36, p. 755–765, 2001.
- BARTRAN, Brian Henderson; Ralph H. *Crystal-Field Engineering of Solid-State Laser Materials*. [S.l.]: Cambridge University Press, 2000. ISBN 0521593492.
- BASAVARAJU, N et al. Red persistent luminescence in $\text{MgGa}_2\text{O}_4 : \text{Cr}^{3+}$; a new phosphor for in vivo imaging. *Journal of Physics D: Applied Physics*, [s.l.], v. 46, n. 37, p. 375401, 2013.
- BOKOV, V.A. et al. Magnetic properties and crystal structure of the solid solution system $\text{Mg}_2\text{SnO}_4 - \text{MgFe}_2\text{O}_4$. *Fizika Tverdogo Tela*, Rússia, v. 10, p. 1080–p1084, 1968. Disponível em: <https://icsd-fiz-karlsruhe-de_proxy.dotlib.com.br/display/list.xhtml>. Acesso em: 20 jan. 2019.
- BRIK, M. G. et al. Spin-forbidden transitions in the spectra of transition metal ions and nephelauxetic effect. *Journal of Solid State Science and Technology*, [s.l.], v. 5, n. 1, p. R3067–R3077, 2016.
- BURDETT, Jeremy K.; PRICE, Geoffrey D.; PRICELB, Sarah L. Role of the crystal-field theory in determining the structures of spinels. *J. Am. Chem. Soc.*, [s.l.], v. 104, p. 92–95, 1982.
- BURNS, Roger G. *Mineralogical Applications of Crystal Field Theory*. 2. ed. [S.l.]: CAMBRIDGE UNIVERSITY PRESS, 1993. ISBN 0-521-43077-1.
- Callister JR., William D. *Materials Science and Engineering: an introduction*. 7. ed. [S.l.]: Wiley, 2007.
- CHEN, Yih-Chien. Microwave dielectric properties of $(\text{Mg}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{SnO}_4$ ceramics for application in dual-band inverted-e-shaped monopole antenna. *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control*, [s.l.], v. 58, n. 12, p. 2531–2538, 2011.
- FELDMANN, Claus et al. Inorganic luminescent materials: 100 years of research and application. *Advanced Functional Materials*, [s.l.], v. 13, n. 7, p. 511–516, jul. 2003.
- HENDERSON, B.; IMBUSCH, G. F. *Optical Spectroscopy of Inorganic Solids*. [S.l.]: Oxford University Press, 1989. Monographs on the Physics and Chemistry of Materials.
- HORIBA SCIENTIFIC. *PTI QuantaMaster 300*. 2019a. Disponível em: <<https://www.horiba.com/fileadmin/uploads/Scientific/Fluorescence/Downloads/QM-300.pdf>>. Acesso em: 26 jan. 2019a.
- _____. _____. 2019b. Disponível em: <<https://www.horiba.com/scientific/products/fluorescence-spectroscopy/steady-state/pti-quantamaster-family/pti-quantamaster-300/>>. Acesso em: 26 jan. 2019b.

IONITA, Lulian. *Condensed Matter Optical Spectroscopy: an illustrated introduction*. [S.l.]: CRC Press, 2015. ISBN 1466569565.

JIA-CHI, Zhang et al. Photoluminescence and persistent luminescence properties of non-doped and Ti^{4+} doped Mg_2SnO_4 phosphors. *Chin. Phys. B*, [s.l.], Vol. 20, n. 9, p. 094211, 2011.

KIM, Kyung Nam et al. High luminance of new green emitting phosphor, Mg_2SnO_4 : Mn. *Journal of Luminescence*, [s.l.], v. 99, p. 169–173, 2002.

KITAURA, M. et al. Photoluminescence enhancement in manganese-doped magnesium stannate phosphors synthesized by millimeter-wave irradiation. *Radiation Measurements*, [s.l.], v. 45, p. 503–505, 2010.

KITTEL, Charles. *Introduction to solid state physics*. 8ed. ed. [S.l.]: Wiley, 2004.

LEIA, Bingfu et al. Green emitting long lasting phosphorescence (llp) properties of Mg_2SnO_4 phosphor. *Journal of luminescence*, [s.l.], v. 118, p. 173–178, 2006.

LI, Guogang et al. Cyan-emitting Ti^{4+} and Mn^{2+} coactivated Mg_2SnO_4 as a potential phosphor to enlarge the color gamut for field emission display. *Journal of materials chemistry*, [s.l.], v. 21, n. 18, p. 6429–6752, maio 2011.

LIBRETEXTS LIBRARIES. Crystal field theory. 2017. Disponível em: <[https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Inorganic_Chemistry/Supplemental_Modules_\(Inorganic_Chemistry\)/Crystal_Field_Theory/Crystal_Field_Theory](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Inorganic_Chemistry/Supplemental_Modules_(Inorganic_Chemistry)/Crystal_Field_Theory/Crystal_Field_Theory)> Acesso em: 24 jan. 2019a.

_____. Tanabe-sugano diagrams. 2017. Disponível em: <[https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Inorganic_Chemistry/Supplemental_Modules_\(Inorganic_Chemistry\)/Crystal_Field_Theory/Tanabe-Sugano_Diagrams](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Inorganic_Chemistry/Supplemental_Modules_(Inorganic_Chemistry)/Crystal_Field_Theory/Tanabe-Sugano_Diagrams)>. Acesso em: 06 fev. 2019b.

_____. 3d representation of orbitals. 2018. Disponível em: <[https://chem.libretexts.org/Bookshelves/General_Chemistry/Map%3A_Chemistry_-_The_Central_Science_\(Brown_et_al.\)/06._Electronic_Structure_of_Atoms/6.6%3A_3D_Representation_of_Orbitals](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/General_Chemistry/Map%3A_Chemistry_-_The_Central_Science_(Brown_et_al.)/06._Electronic_Structure_of_Atoms/6.6%3A_3D_Representation_of_Orbitals)>. Acesso em: 24 jan. 2019c.

LODHA, R.; OPREA, G.; TROCZYNSKI, T. Role of Ti^{4+} and Sn^{4+} ions in spinel formation and reactive sintering of magnesia-rich ceramics. *Ceramics International*, [s.l.], v. 37, p. 465–470, 2010.

LORENA, Gleice et al. Síntese e caracterização de pigmentos a base de Mg_2SnO_4 dopado com cobalto. *Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química*, 2010.

MARFUNIN, Arnold S. *Spectroscopy, Luminescence and Radiation Centers in Minerals*. Berlim: Springer, 1979. ISBN 978-3-642-67114-2, 978-3-642-67112-8.

NAUMANN, Robert J. *Introduction to the physics and chemistry of materials*. [S.l.]: CRC Press, 2008.

OLIVEIRA, I. S. JESUS; V.L.B. *Introdução à Física do Estado Sólido*. São Paulo: Editora Livraria da Física, 2005.

- PADTURE, Nitin P. Advanced structural ceramics in aerospace propulsion. *Nature Materials*, [s.l.], v. 15, p. 804–809, ago. 2016.
- RACAH, Giulio. Theory of complex spectra. *Physical Review*, [s.l.], v. 62, p. 438–462, ago. 1942.
- SEKO, Atsuto; OBA, Fumiyasu; TANAKA, Isao. Classification of spinel structures based on first-principles cluster expansion analysis. *Physical Review*, [s.l.], v. 81, 2010.
- SILVA, Lucas Hian da et al. Dental ceramics: a review of new materials and processing methods. *Brazilian Oral Research*, [s.l.], v. 31, ago. 2017. ISSN 1807-3107.
- SILVA, M.A.F.M. da et al. Investigation on the structural and photoluminescent properties of chromium-doped ceramics cordierite. *Optical Materials*, [s.l.], v. 60, p. 188–195, jul. 2016.
- SOLé, Jose; BAUSA, Luisa; JAQUE, Daniel. *An Introduction to the Optical Spectroscopy of Inorganic Solids*. [S.l.]: Wiley, 2005.
- SOSMAN, L.P. et al. Photoluminescence of the $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MgAl}_2\text{O}_4 - \text{SiO}_2$ ceramic system containing Fe^{3+} and Cr^{3+} as impurity ions. *Optical Materials*, [s.l.], v. 76, p. 353–358, set. 2018.
- TABOADA, Carlos et al. Naturally occurring fluorescence in frogs. *PNAS*, [s.l.], v. 114, n. 14, p. 3672–3677, jan. 2017.
- TANABE, Yukito; SUGANO, Satoru. On the absorption spectra of complex ions i. *Journal of the Physical Society of Japan*, [s.l.], v. 9, n. 5, p. 753–765, out. 1954.
- _____. On the absorption spectra of complex ions. ii. *Journal of the Physical Society of Japan*, [s.l.], v. 9, n. 5, p. 766–779, out. 1954.
- TANG, C. W.; SLYKE, S. A. Van. Organic electroluminescent diodes. *Applied Physics Letters*, [s.l.], v. 51, n. 913, p. 913–915, maio 1987.
- TANG, Hao et al. Structure and electrochemical properties of Mg_2SnO_4 nanoparticles synthesized by a facile co-precipitation method. *Materials Chemistry and Physics*, [s.l.], v. 159, p. 167–172, 2015.
- ZHANG, Jiachi et al. The photoluminescence, after glow and up conversion photostimulated luminescence of Eu^{3+} doped Mg_2SnO_4 phosphors. *Journal of Luminescence*, [s.l.], v. 132, p. 23–26, 2012.