



Universidade do Estado do Rio de Janeiro

Centro de Tecnologia e Ciências

Instituto de Física Armando Dias Tavares

Gabriel Alves de Freitas

Estudo da fotoluminescência do Ga_2O_3 contendo a impureza Cr^{3+}

Rio de Janeiro

2023

Gabriel Alves de Freitas

Estudo da fotoluminescência do Ga_2O_3 contendo a impureza Cr^{3+}



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. Dra. Lilian Pantoja Sosman

Coorientadora: Prof. Dra. Sandra da Silva Pedro

Rio de Janeiro

2023

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

F866e Freitas, Gabriel Alves de.
Estudo da fotoluminescência do Ga₂O₃ contendo a impureza Cr³⁺ / Gabriel
Alves de Freitas. – 2023.
55 f. : il.

Orientadora: Lilian Pantoja Sosman.

Coorientadora: Sandra da Silva Pedro.

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

1. Fotoluminescência – Teses. 2. Campos elétricos cristalinos – Teses. 3. Óxidos –
Cristalografia - Teses. 4. Semicondutores – Teses. 5. Espectroscopia óptica – Teses.
I. Sosman, Lilian Pantoja (Orient.). II. Pedro, Sandra da Silva (Coorient.).
III. Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Instituto de Física Armando Dias
Tavares. IV. Título.

CDU 535.37

Bibliotecária: Teresa da Silva CRB7/5209

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

Assinatura

Data

Gabriel Alves de Freitas

Estudo da fotoluminescência do Ga₂O₃ contendo a impureza Cr³⁺

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

Aprovada em 27 de Setembro de 2023.

Banca examinadora:

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

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

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

Prof^ª. Dr^a. Greice Kelly Bezerra da Costa Fontes
Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro

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

Prof. Dr. Luiz Pinheiro Cordovil da Silva
Instituto de Física Armando Dias Tavares – UERJ

Rio de Janeiro

2023

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho para minha avó e minha mãe por sempre me apoiarem nos momentos difíceis.

AGRADECIMENTOS

Meus agradecimentos à minha mãe e à minha avó pelo apoio emocional, compreensão, carinho nos momentos difíceis.

As minhas orientadoras, Professora Doutora Lilian e Professora Doutora Sandra pelo apoio, orientação, ensinamentos e dedicação nessa jornada que fiz durante o mestrado.

Aos professores da pós-graduação da UERJ pelos ensinamentos e aos funcionários da secretaria por esclarecerem todas as minhas dúvidas.

Ao Professor Doutor Marcelino e Professor Doutor Luiz Pinheiro pela amizade e conversas fora de sala.

As minhas amigas Valeska e Aline que sempre me apoiaram desde o início da graduação e me ajudaram a permanecer nos eixos.

Aos meus amigos Felipe, Matheus e família pelo apoio e carinho.

A minha amiga e Professora Doutora Diana Mandelert pelo apoio e conselhos sobre a vida acadêmica.

Ao apoio financeiro do CNPq do Programa de Pós Graduação em Física da UERJ e aos FINEP E FAPERJ pelo financiamento dos equipamentos.

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

Vivi e aprendi dos tolos e dos sábios.

Steven Tyler

RESUMO

FREITAS, Gabriel Alves de. *Estudo da fotoluminescência do Ga₂O₃ contendo a impureza Cr³⁺*. 2023. 55 f. Dissertação (Mestrado em Física) – Instituto de Física Armando Dias Tavares, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2023.

Neste trabalho foi feito um estudo da fotoluminescência do β -Ga₂O₃ em função da concentração da impureza Cr³⁺. As amostras foram sintetizadas por reação do estado sólido com 0,1%, 1% e 5% de Cr³⁺. As propriedades ópticas foram investigadas através de medidas de fotoluminescência e excitação da fotoluminescência na temperatura ambiente e na pressão atmosférica. Nos experimentos de fotoluminescência foram identificadas as linhas R, que são características da transição ${}^2E({}^2G) \rightarrow {}^4A_2({}^4F)$ do Cr³⁺ em sítio octaédrico, sobrepostas à uma larga e intensa banda na região do infravermelho próximo, característica da transição ${}^4T_2({}^4F) \rightarrow {}^4A_2({}^4F)$ do Cr³⁺ em sítio octaédrico. Nas medidas de excitação da fotoluminescência foram identificadas as transições ${}^4A_2({}^4F) \rightarrow {}^4T_1({}^4F)$ e ${}^4A_2({}^4F) \rightarrow {}^4T_2({}^4F)$ que são duas bandas na região do espectro eletromagnético visível. Os espectros de fotoluminescência e de excitação foram analisados e interpretados de acordo com a Teoria do Campo Cristalino e com o diagrama de Tanabe-Sugano para íon com configuração eletrônica d³. Os parâmetros de Campo Cristalino Dq e B foram calculados a partir das soluções das matrizes de Tanabe-Sugano. O tempo de decaimento para a amostra contendo 0,1% de Cr³⁺ foi de 0,22 ms e para a amostra contendo 1% de Cr³⁺ foi de 0,11 ms, característico do Cr³⁺ em sítios octaédricos.

Palavras-chave: Fotoluminescência. Ga₂O₃. Cr³⁺. Íon impureza. Espectroscopia.
Campo Cristalino. Tanabe-Sugano.

ABSTRACT

FREITAS, Gabriel Alves de. *Study of photoluminescence of Ga₂O₃ containing the impurity Cr³⁺*. 2023. 55 f. Dissertação (Mestrado em Física) – Instituto de Física Armando Dias Tavares, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2023.

In this work a study of the photoluminescence of β -Ga₂O₃ as a function of Cr³⁺ impurity concentration was carried out. The samples were synthesized by solid state reaction with 0.1%, 1% and 5% of Cr³⁺. The optical properties were investigated by photoluminescence and excitation photoluminescence techniques at room temperature and atmospheric pressure. In the emission spectra were identified the R lines, which are characteristic of the ${}^2E({}^2G) \rightarrow {}^4A_2({}^4F)$ transition of Cr³⁺ in octahedral site, superimposed on a broad and intense band in the near infrared region characteristic of the ${}^4T_2({}^4F) \rightarrow {}^4A_2({}^4F)$ transition of Cr³⁺ in octahedral site. In photoluminescence excitation measurements the transitions ${}^4A_2({}^4F) \rightarrow {}^4T_1({}^4F)$ and ${}^4A_2({}^4F) \rightarrow {}^4T_2({}^4F)$ were identified which are two bands in the visible region of the electromagnetic spectrum. The excitation and photoluminescence spectra were analyzed and interpreted according to the Crystal Field Theory and by the Tanabe-Sugano diagram for ion with d³ electronic configuration, and the crystal field parameters Dq and B were calculated from the solutions of the Tanabe-Sugano matrices. The decay time for the sample containing 0.1% Cr³⁺ was 0.22 ms and for the sample containing 1% Cr³⁺ was 0.11 ms, characteristics of the Cr³⁺ in octahedral sites.

Keywords: Photoluminescence. Ga₂O₃. Cr³⁺. Impurity ion. Spectroscopy. Crystal Field. Tanabe-Sugano.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 –	Simetria monoclinica.....	14
Figura 2 –	Representação do composto óxido de gálio (β -Ga ₂ O ₃) em poliedros e átomos.....	15
Figura 3 –	Substituição do íon Ga ³⁺ pelo íon Cr ³⁺ em sítio octaédrico no Ga ₂ O ₃	16
Figura 4 –	Simetria octaédrica	22
Figura 5 –	Desdobramento dos níveis de energia dos orbitais.....	23
Figura 6 –	Orbitais eletrônicos.....	24
Figura 7 –	Diagrama de Tanabe-Sugano.....	25
Figura 8 –	Espectrofluorímetro PTI Horiba Quanta Master UV-VIS QM 300 Plus.....	27
Figura 9 –	Diagrama esquemático do espectrofluorímetro PTI QM 300 Plus.....	28
Figura 10 –	Compartimento da amostra.....	29
Figura 11 –	Cristais de Ga ₂ O ₃ :Cr ³⁺	33
Figura 12 –	Espectro de emissão da amostra β -Ga ₂ O ₃ :Cr ³⁺ (0,1%).....	34
Figura 13 –	Espectro de excitação da amostra β -Ga ₂ O ₃ :Cr ³⁺ (0,1%).....	35
Figura 14 –	Tempo de decaimento da amostra β -Ga ₂ O ₃ :Cr ³⁺ (0,1%).....	37
Figura 15 –	Espectro de emissão da amostra β -Ga ₂ O ₃ :Cr ³⁺ (1%).....	41
Figura 16 –	Espectro de excitação da amostra β -Ga ₂ O ₃ :Cr ³⁺ (1%).....	42
Figura 17 –	Tempo de decaimento da amostra β -Ga ₂ O ₃ :Cr ³⁺ (1%).....	43
Figura 18 –	Espectro de emissão da amostra β -Ga ₂ O ₃ :Cr ³⁺ (5%).....	46
Figura 19 –	Espectro de excitação da amostra β -Ga ₂ O ₃ :Cr ³⁺ (5%).....	47
Figura 20 –	Tempo de decaimento da amostra β -Ga ₂ O ₃ :Cr ³⁺ (5%).....	48

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Dados cristalográficos do Ga ₂ O ₃	15
Tabela 2 – Parâmetro do Tempo de Decaimento da amostra β-Ga ₂ O ₃ :Cr ³⁺ (0,1%).....	38
Tabela 3 – Parâmetros do Tempo de Decaimento da amostra β-Ga ₂ O ₃ :Cr ³⁺ (1%).....	44
Tabela 4 – Parâmetros do Tempo de Decaimento da amostra β-Ga ₂ O ₃ :Cr ³⁺ (5%).....	49

SUMÁRIO

	INTRODUÇÃO.....	11
1	ESTRUTURA CRIStALOGRAFICA DO β-Ga₂O₃.....	14
2	TEORIA DO CAMPO CRIStALINO.....	17
2.1	Hamiltoniana do sistema íon-rede.....	17
2.2	Parâmetros do Campo Cristalino Dq, e de Racah B e C.....	20
2.3	Simetria octaédrica.....	21
2.4	Digrama de Tanabe-Sugano.....	24
3	EQUIPAMENTO E TÉCNICA EXPERIMENTAL.....	27
3.1	Equipamento.....	27
3.1.1	<u>Medidas de Emissão.....</u>	30
3.1.2	<u>Medidas de Excitação.....</u>	30
3.1.3	<u>Medidas de Tempo de Decaimento.....</u>	30
4.	RESULTADOS.....	32
4.1	Preparo das amostras.....	32
4.2	Resultados das amostras.....	33
4.2.1	<u>Amostra β-Ga₂O₃:Cr³⁺ (0,1%).....</u>	33
4.2.2	<u>Amostra β-Ga₂O₃:Cr³⁺ (1%).....</u>	40
4.2.3	<u>Amostra β-Ga₂O₃:Cr³⁺ (5%).....</u>	45
	CONCLUSÕES.....	50
	REFERÊNCIAS.....	52

INTRODUÇÃO

Neste trabalho serão apresentados os dados e análises realizadas das bandas de fotoluminescência e excitação na temperatura ambiente do β -Ga₂O₃ em função da concentração de Cr³⁺, contendo 0,1%, 1% e 5% do íon impureza. Um ponto interessante neste sistema é que a intensidade do Campo Cristalino se localiza na região de "cruzamento" entre um estado de energia pouco dependente da intensidade do Campo Cristalino (originando linhas estreitas) e um estado de energia fortemente dependente desta intensidade, originando uma banda larga de emissão e de excitação. Outro ponto de interesse é a utilização do material Ga₂O₃:Cr³⁺ como "*phospor-converted light emitting diodes* (pc-LEDs)", que são compostos nos quais o fósforo reveste um LED azul, sendo um sistema de emissão altamente eficiente, e tamanho reduzido, sendo um sistema apropriado para compor um dispositivo portátil para uso na agricultura e na horticultura, em locais com baixa incidência de luz solar (7). Portanto, pretende-se colaborar nessa dissertação para um maior conhecimento sobre o material Ga₂O₃:Cr³⁺ e suas possíveis utilidades para a tecnologia de materiais emissores de luz em temperatura ambiente. O material Ga₂O₃:Cr³⁺ é um material semicondutor de gap largo com potencial uso como dispositivos de potência, na optoeletrônica e aplicações em sensores (1), filmes finos para aplicações em fontes de luz ultra-violeta (2).

O fenômeno da fotoluminescência ocorre quando uma substância absorve energia de uma fonte de radiação, com um determinado comprimento de onda, e emite radiação em forma de luz com um comprimento de onda diferente da radiação absorvida (se a energia absorvida for luz, é fotoluminescência). O comprimento de onda da fonte de luz que é emitido até a substância deve possuir energia equivalente à diferença entre os níveis de energia do íon inserido na rede cristalina.

Compostos óxidos isolantes ou semicondutores nos quais são inseridas impurezas, tais como o cátion Cr³⁺, algumas vezes apresentam bandas de absorção e de emissão de radiação em grandes intervalos de comprimentos de onda, principalmente no visível e no infravermelho próximo na temperatura ambiente.

As bandas ocorrem devido ao potencial eletrostático gerado pelos ânions em torno do cátion, pois a presença destes vizinhos tem como consequência o desdobramento dos estados de energia do Cr³⁺. Após o cátion ser excitado por uma energia externa (luz visível, campo elétrico, radiação ultravioleta, dentre outras), decai para o seu estado fundamental emitindo luz e/ou por transições não radiativas. Devido à banda de emissão ser larga, é possível se pensar

em sintonizar um determinado comprimento de onda dentro de um intervalo de emissão. A possibilidade de sintonizar um comprimento de onda específico na temperatura ambiente é a característica mais importante desses compostos, pela sua variada aplicabilidade nos mais diversos campos da ciência e da tecnologia. Alguns exemplos de aplicação de materiais emissores de luz na temperatura ambiente são:

- 1) Laser de rubi $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$. Primeiro laser de estado sólido construído, com emissão principal no final do intervalo do comprimento de onda da cor vermelha, com comprimento de onda de 694,3 nm. Este laser foi inventado por Maiman, em 1960 (3), e ainda hoje é utilizado, por exemplo, em dermatologia, para remoção de tatuagens.
- 2) Laser Nd:YAG ($\text{Nd}:\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$). Laser utilizado em oftalmologia, principalmente para o tratamento do cristalino quando fica opaco (opacificação do cristalino) após a cirurgia de catarata (4).
- 3) Fontes emissoras de luz branca. Por exemplo, o sistema Sm: YAG (5) que é capaz de produzir luz branca, emitindo em todo o espectro visível. As novas fontes de luz branca têm sido utilizadas em vários campos, principalmente na iluminação, pela longevidade, baixo custo e por serem amigáveis ao meio ambiente.
- 4) Cerâmicas policristalinas dopadas com metais de transição têm sido apropriadas para a fabricação de detectores de radiação. O material sulfeto de cálcio dopado com manganês ($\text{CaSO}_4:\text{Mn}$) possui propriedades de Luminescência Opticamente Estimulada (OSL – *Optically Stimulated Luminescence*), onde o material irradiado é estimulado pela luz para emitir luminescência que é proporcional a exposição da radiação recebida. Este material é um ótimo candidato a dosimetria de radiação (6).

No capítulo 1 será abordada a estrutura cristalográfica do óxido de gálio, apresentando sua simetria, dados cristalográficos, suas propriedades físicas contendo cromo trivalente como impureza e como ocorre a substituição da impureza nos sítios octaédricos na rede cristalina.

No capítulo 2 serão introduzidos os fundamentos teóricos sobre a espectroscopia óptica dos sólidos inorgânicos através da Teoria do Campo Cristalino, estudando como o íon livre se comporta quando está inserido em uma rede cristalina, teoria de Tanabe-Sugano para íons d^3 , apresentando os níveis de energia que o íon impureza pode atingir e os cálculos para os parâmetros Dq , e de Racah B e C.

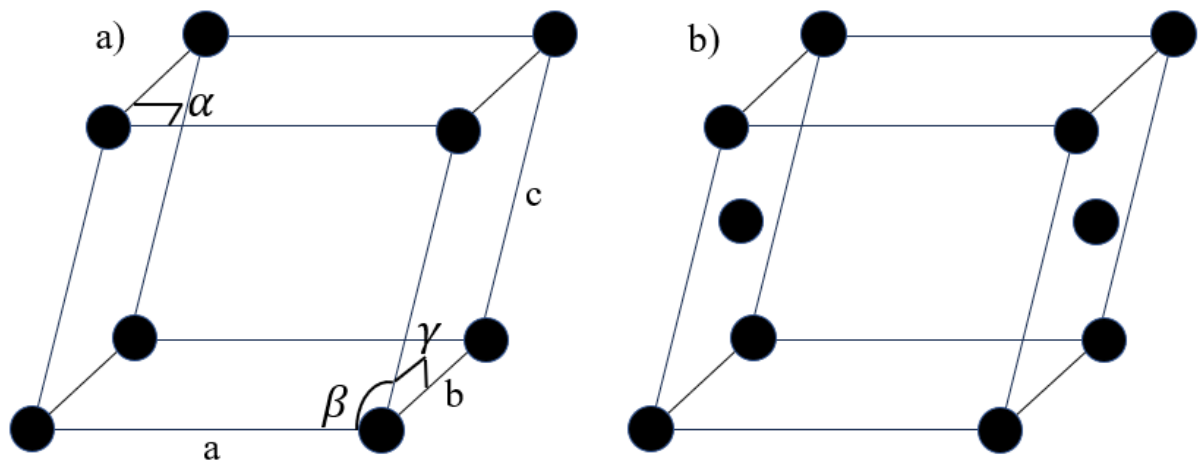
No capítulo 3 serão apresentados o equipamento, a técnica experimental utilizada: fotoluminescência, que permite obter e analisar as bandas de excitação e emissão da amostra, como também o tempo de decaimento radiativo.

No capítulo 4 serão apresentados o preparo da amostra, os resultados experimentais e análise e por fim, as conclusões sobre o trabalho.

1 ESTRUTURA CRYSTALOGRAFICA DO β -Ga₂O₃

O composto óxido de gálio (β -Ga₂O₃) pertence ao sistema cristalino com simetria monoclínica. Sistemas cristalinos são aqueles que apresentam um ordenamento periódico de longo alcance. A Figura 1 apresenta os dois tipos de arranjos cristalográficos da simetria monoclínica e o sistema de β -Ga₂O₃ possui simetria monoclínica de base centrada.

Figura 1 – Simetria monoclínica



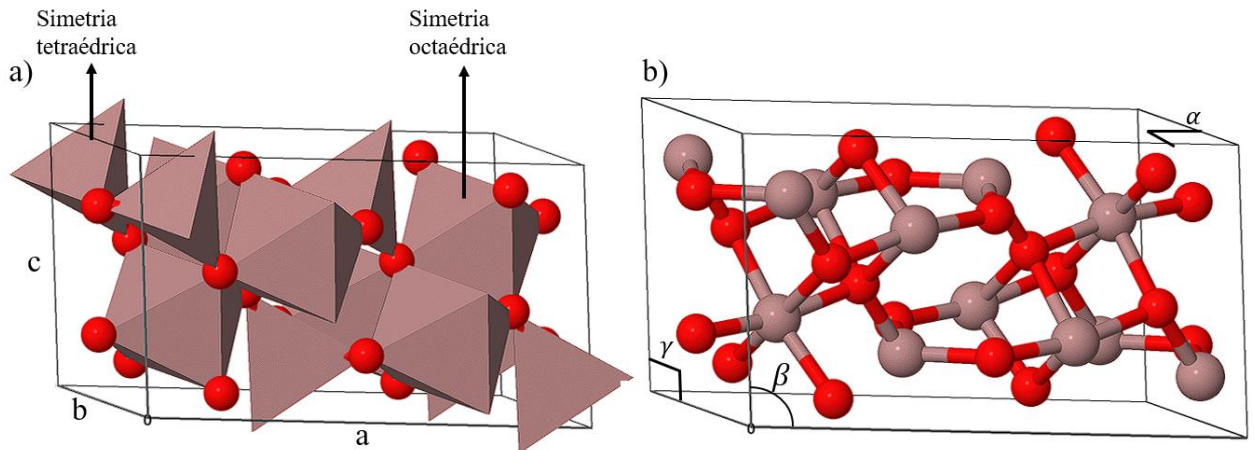
Legenda: a) simetria monoclínica simples e b) simetria monoclínica de base centrada. Base centrada é quando tem átomos no plano *bc*.

Fonte: O autor, 2023.

Na Figura 1, os eixos cristalográficos são linhas imaginárias que atravessam um cristal. O eixo *a* é horizontal e frontal ao observador, e o *c* é o eixo vertical. O eixo *a* é perpendicular ao eixo *b* ($\alpha = 90^\circ$), e o eixo *b* é perpendicular ao eixo *c* ($\gamma = 90^\circ$). No entanto, os eixos *a* e *c* não são perpendiculares e o ângulo entre os mesmos é $\beta \neq 90^\circ$. A diferença entre a estrutura monoclínica simples e a de base centrada, é que na segunda há um átomo no centro dos planos *bc*. Nesta simetria, os três eixos cristalográficos apresentam comprimentos diferentes, portanto $a \neq b \neq c$.

Na Figura 2 são apresentadas as representações do composto óxido de gálio (β -Ga₂O₃) com poliedros e com átomos.

Figura 2 – Representação do composto óxido de gálio (β -Ga₂O₃) em poliedros e átomos (25)



Legenda: Representação do composto óxido de gálio (β -Ga₂O₃) por poliedros em a) com simetria tetraédrica e octaédrica. Em b) o composto está representado por átomos, onde as esferas vermelhas são os átomos de oxigênio e as marrons são átomos de gálio.

Fonte: Base de Estruturas Cristalinas (BDEC), 2023. Adaptado pelo autor.

No composto Ga₂O₃, os valores dos eixos e ângulos são dados na Tabela 1.

Tabela 1 – Dados cristalográficos do Ga₂O₃ (8)

a (Å)	12,23
b (Å)	3,04
c (Å)	5,80
α	90°
β	103,7°
γ	90°

Legenda: Valores dos eixos a, b e c e dos ângulos α , γ e β , respectivamente.

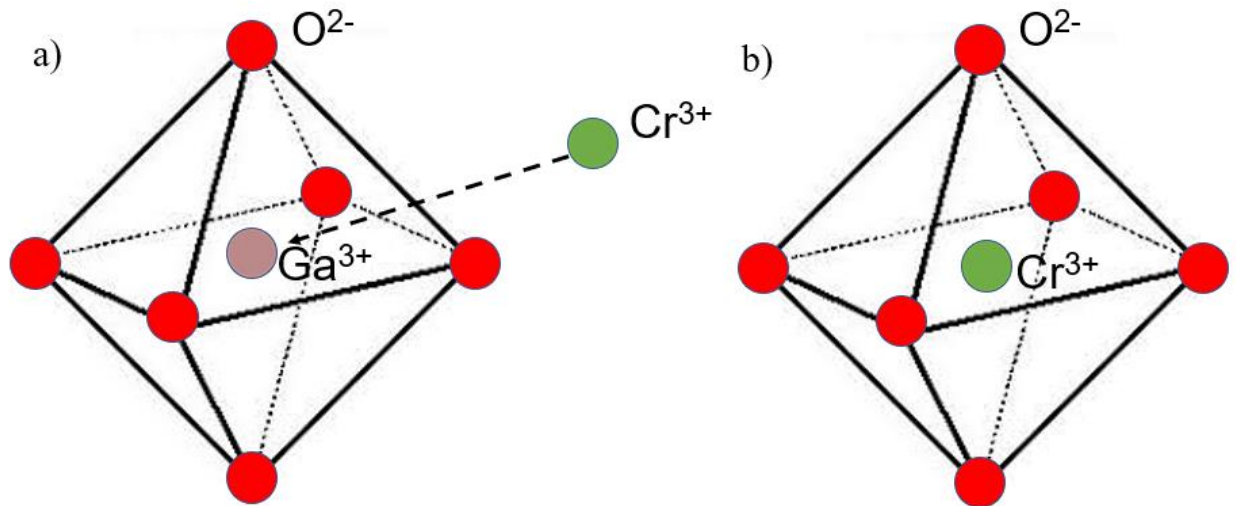
Fonte: Geller, 1960, p. 676.

A estrutura contém sítios com simetria tetraédrica, nos quais o cátion gálio está no centro e os quatro átomos de oxigênio ocupam os vértices do tetraedro. Na simetria octaédrica, o gálio ocupa a posição central cercado por seis átomos de oxigênio que estão ocupando os vértices da estrutura.

O objeto deste trabalho foi a investigação das propriedades luminescentes do íon impureza cromo trivalente (Cr^{3+}) no composto β -Ga₂O₃. É conhecido que o Ga^{3+} ocupa sítios octaédricos no composto. Devido à forte preferência do Cr^{3+} por sítios octaédricos já descrita na literatura e, pelo fato dos átomos de Ga^{3+} e Cr^{3+} possuírem a mesma valência (3+) e raios iônicos similares, $R_{\text{Ga}^{3+}} = 0,62 \text{ \AA}$ e $R_{\text{Cr}^{3+}} = 0,62 \text{ \AA}$ (9), é esperado que o gálio, ao ser

substituído pelo cromo, este cátion também ocupe sítios octaédricos no $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ conforme mostrado na Figura 3.

Figura 3 – Substituição do íon Ga^{3+} pelo íon Cr^{3+} em sítio octaédrico no $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$



Legenda: Representação do óxido de gálio ($\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$) em a) com o cromo trivalente (Cr^{3+}) ocupando o sítio octaédrico de gálio trivalente (Ga^{3+}) em b).

Fonte: O autor, 2023.

No capítulo dois serão apresentadas brevemente a Teoria do Campo Cristalino e as equações de Tanabe-Sugano, utilizadas para a análise dos espectros de fotoluminescência e excitação e para a obtenção dos parâmetros de energia do Cr^{3+} na posição octaédrica no $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$.

2 TEORIA DO CAMPO CRISTALINO

Quando um íon impureza é inserido em uma rede cristalina em um determinado ponto (sítio), os ânions vizinhos criam um potencial eletrostático na posição ocupada pelo íon impureza. Este potencial eletrostático é denominado de "Campo Cristalino". Se o íon impureza tem camada eletrônica incompleta, os seus níveis de energia serão perturbados pelo Campo Cristalino. No caso de cátions de metal de transição, como o Cr^{3+} , em que a camada incompleta é o subnível d , ao ser inserido na rede cristalina esses níveis de energia serão desdobrados pela ação do Campo Cristalino. A Hamiltoniana do sistema íon-rede é composta por cinco termos: energia cinética dos n elétrons da camada incompleta do íon impureza, interação coulombiana que há entre os n elétrons e o núcleo do mesmo íon impureza, energia de repulsão entre elétrons da camada incompleta, acoplamento spin-órbita e Campo Cristalino (10), como é mostrado a seguir.

2.1 Hamiltoniana do sistema íon-rede

A Hamiltoniana de interação íon-rede é definida como:

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

Hamiltoniana do íon central, H_0 :

Essa hamiltoniana define dois termos que são a energia cinética dos n elétrons da camada incompleta do cátion central, íon impureza, e a interação coulombiana que há entre os n elétrons e o seu núcleo. Então, H_0 pode ser definido como:

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

Onde as variáveis são:

n : número de elétrons que ocupam a camada incompleta do íon impureza;

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

m : massa do elétron;

e : carga do elétron;

Z : número atômico do íon impureza;

r_i : distância entre o i -ésimo elétron e o núcleo do íon impureza.

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

Essa hamiltoniana é definida como a interação coulombiana entre os n elétrons da camada incompleta do íon impureza, isto é, apresenta a repulsão entre os elétrons. Então, H_{ee} é definido:

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

Onde:

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

Hamiltoniana de interação spin-órbita, H_{ls} :

Esse termo da hamiltoniana do sistema define o acoplamento spin-órbita do íon impureza. Logo, H_{ls} é definido como:

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

Onde:

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

l_i : momento angular orbital do i -ésimo elétron;

s_i : spin do i -ésimo elétron.

Hamiltoniana do Campo Cristalino, H_{cc} :

Essa hamiltoniana define a ação do Campo Cristalino sobre o íon inserido na rede cristalina. Isto é, descreve a ação dos ânions vizinhos sobre o íon impureza pela energia potencial gerada no sítio de ocupação. H_{cc} é definido como:

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

Onde $eV(r_i, \theta_i, \phi_i)$ é a energia potencial eletrostática gerada pelos ligantes na posição (r_i, θ_i, ϕ_i) , em coordenadas esféricas, do i -ésimo elétron na camada de valência do dopante.

Então o termo geral da hamiltoniana de interação do íon com a rede será:

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

O Campo Cristalino, H_{cc} , pode ser classificado como fraco, intermediário e forte quanto a sua intensidade quando comparado à H_{ee} e H_{ls} (10):

Campo cristalino fraco: $H_{cc} < H_{ls} < H_{ee}$

Quando o Campo Cristalino é fraco, os níveis de energia do íon impureza apresentam poucos desdobramentos em relação ao nível de energia do íon livre. Essa característica é mais observada nos íons dos lantanídeos ($4f^n$) e dos actinídeos ($5f^n$). Os desdobramentos de energia do campo são da ordem de $50 - 400 \text{ cm}^{-1}$. (10)

Campo cristalino intermediário: $H_{ls} < H_{cc} < H_{ee}$

No Campo Cristalino intermediário, o efeito é maior do que a interação spin-órbita e menor que a interação entre os elétrons da camada de valência do íon livre. Esse efeito é característico em cátions de metais de transição ($3d^n$). Os íons inseridos no Campo Cristalino intermediário possuem desdobramentos de energia da ordem de $10000 - 20000 \text{ cm}^{-1}$. (10)

Campo cristalino forte: $H_{ls} < H_{ee} < H_{cc}$

Devido ao Campo Cristalino ser forte, o efeito é maior que o acoplamento spin-órbita e a interação eletrostática (ou de mesma ordem). Esse efeito é característico do grupo do paládio

(4dⁿ) e platina (5dⁿ). Esses íons possuem desdobramentos do Campo Cristalino acima de 20000 cm⁻¹ (10).

2.2 Parâmetros do Campo Cristalino Dq, e de Racah B e C

Para interpretar os espectros ópticos o primeiro passo é identificar o íon impureza, depois conhecendo a rede hospedeira, verificar se há sítios tetraédricos e/ou octaédricos para substituição, identificar os estados de energia do íon impureza a partir do formato e da posição em energia das bandas e ao fim utilizar as matrizes de Tanabe-Sugano para obter os parâmetros de Campo Cristalino e de Racah. As soluções da hamiltoniana do sistema íon-rede (equação 1) são obtidas a partir da diagonalização das matrizes de energia de Tanabe-Sugano (11) (12) correspondentes a configuração eletrônica do íon impureza, neste caso a configuração eletrônica d³. A solução das matrizes fornece os parâmetros do Campo Cristalino (Dq), de Racah (B e C) e do acoplamento spin-órbita (ξ) que são vinculados aos termos da hamiltoniana da equação 1:

$$H = H_0 + H_{ee} + H_{ls} + H_{cc} \quad (7)$$

\downarrow
B, C

\downarrow
ξ

\downarrow
Dq

Os parâmetros de Racah, B e C, são parâmetros de repulsão intereletrônica e estão relacionados a separação dos termos do íon livre devido a repulsão coulombiana dos elétrons. Esses parâmetros são os autovalores das matrizes da hamiltoniana de interação intereletrônica, H_{ee} . O parâmetro de Racah B fornece um valor de energia de repulsão intereletrônica do íon livre, isto é, uma medida do quanto será a ligação entre o íon impureza e os íons na rede cristalina. Quanto mais covalente for a ligação, menor será o valor de B na presença do Campo Cristalino em comparação ao íon livre (10).

O parâmetro de acoplamento spin-órbita, ξ, leva em consideração desdobramentos de energia do íon livre na rede cristalina provocados pela interação entre o momento de spin do íon e o momento orbital.

O parâmetro de Campo Cristalino, Dq , é o auto valor de energia correspondente à hamiltoniana do Campo Cristalino, H_{CC} , que é diretamente responsável pelo desdobramento dos termos de energia do íon livre na presença de um Campo Cristalino. Este parâmetro é proporcional a carga efetiva dos ligantes, Q , do valor médio do raio orbital, r , e da distância íon-ligante, R :

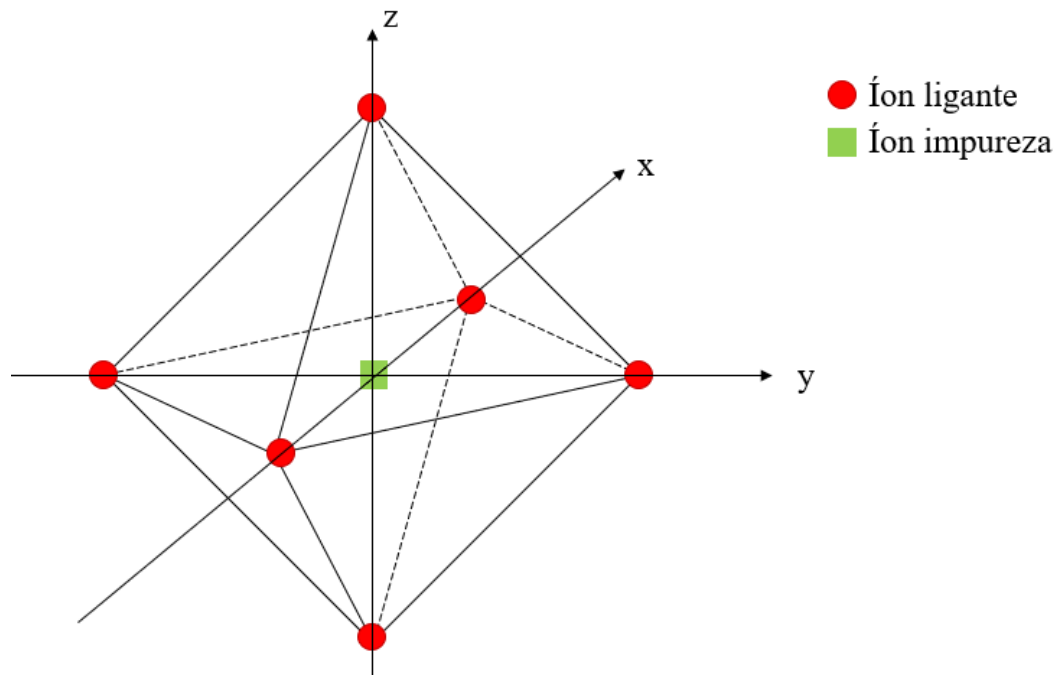
$$Dq \propto \frac{Q\langle r^4 \rangle}{R^5} \quad (8)$$

Onde a carga efetiva Q é definida como a carga nuclear dos ligantes em que um elétron percebe a presença de outro, isto é, o elétron da camada de valência será atraído pelo núcleo e será bloqueado pelos elétrons das camadas mais internas.

2.3 Simetria octaédrica

Na simetria octaédrica, os seis íons ligantes estão localizados nos vértices de um octaedro enquanto o íon impureza está localizado no centro do octaedro, de acordo com a Figura 4.

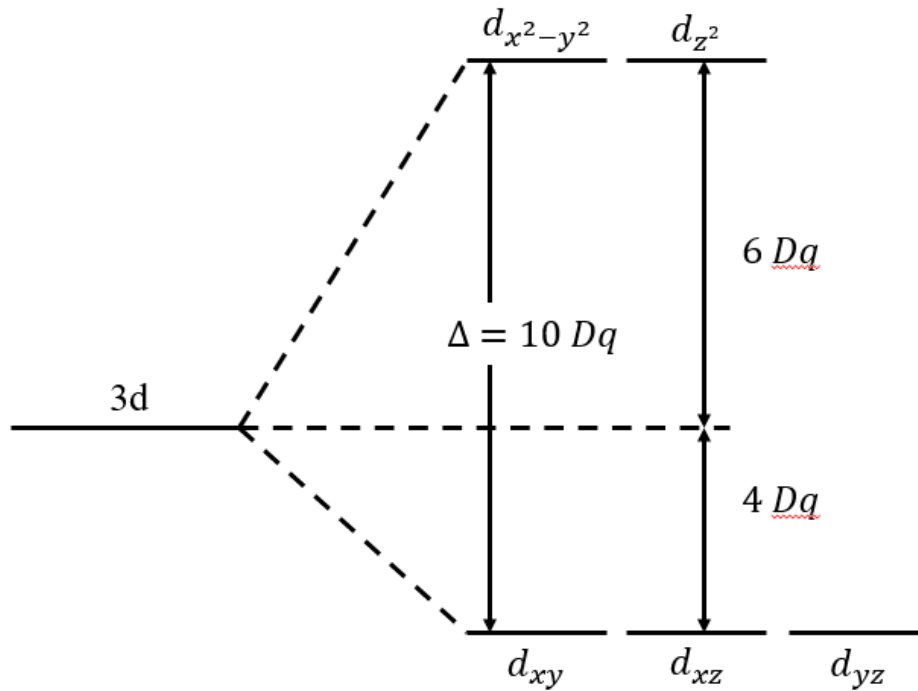
Figura 4 – Simetria octaédrica



Legenda: Organização dos átomos da simetria octaédrica nos eixos x, y e z em uma rede cristalina.
Fonte: O autor, 2023.

Os orbitais de configuração eletrônica d de um íon livre podem se desdobrar em cinco orbitais com níveis de energia degenerados ao ser inserido em um Campo Cristalino de simetria octaédrica ou tetraédrica (serão desdobrados mesmo que entre em um sítio tetraédrico). Na simetria octaédrica surgem orbitais com dois níveis de energia: o menor e inferior ao nível de energia original, com diferença de $4 Dq$, que é triplamente degenerado (t_{2g}) e o maior e superior ao nível de energia original, com diferença de $6 Dq$, que é duplamente degenerado (e_g) como visto na Figura 5.

Figura 5 – Desdobramento dos níveis de energia dos orbitais

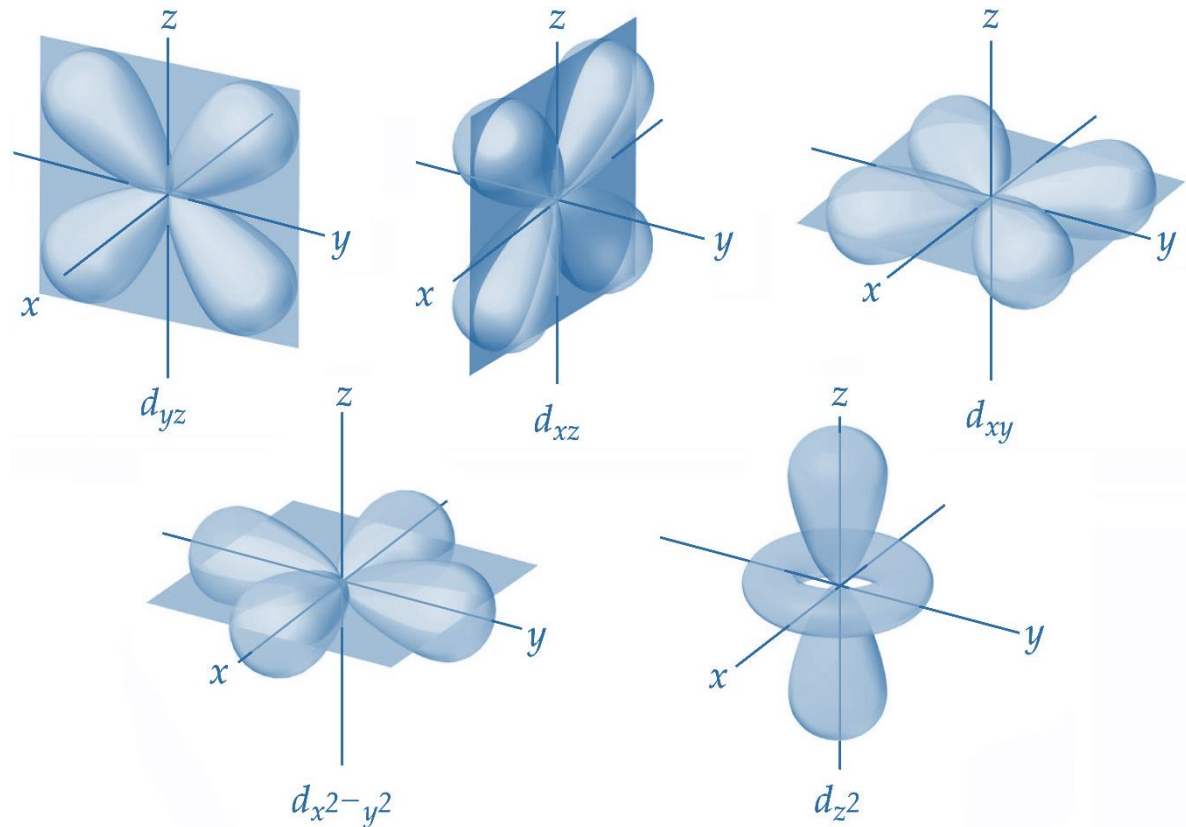


Legenda: desdobramento dos níveis de energia dos orbitais de íon com configuração eletrônica d para simetria octaédrica.

Fonte: O autor, 2023.

Vamos supor que os íons ligantes da rede cristalina octaédrica estejam localizados sobre os eixos cartesianos x, y e z. Os elétrons dos orbitais eletrônicos $d_{x^2-y^2}$ e d_{z^2} estão diretamente posicionados em relação aos ligantes, como na Figura 6 (13) por também estarem sobre os eixos. Pela posição na rede, esses orbitais são muito afetados pelos ligantes. Os orbitais d_{xy} , d_{xz} e d_{yz} estão localizados entre os eixos cartesianos, mais distantes dos ligantes quando comparados aos orbitais $d_{x^2-y^2}$ e d_{z^2} e, portanto, são menos afetados pelos ligantes. Em resumo, os orbitais $d_{x^2-y^2}$ e d_{z^2} são mais energéticos do que os orbitais d_{xy} , d_{xz} e d_{yz} .

Figura 6 – Orbitais eletrônicos

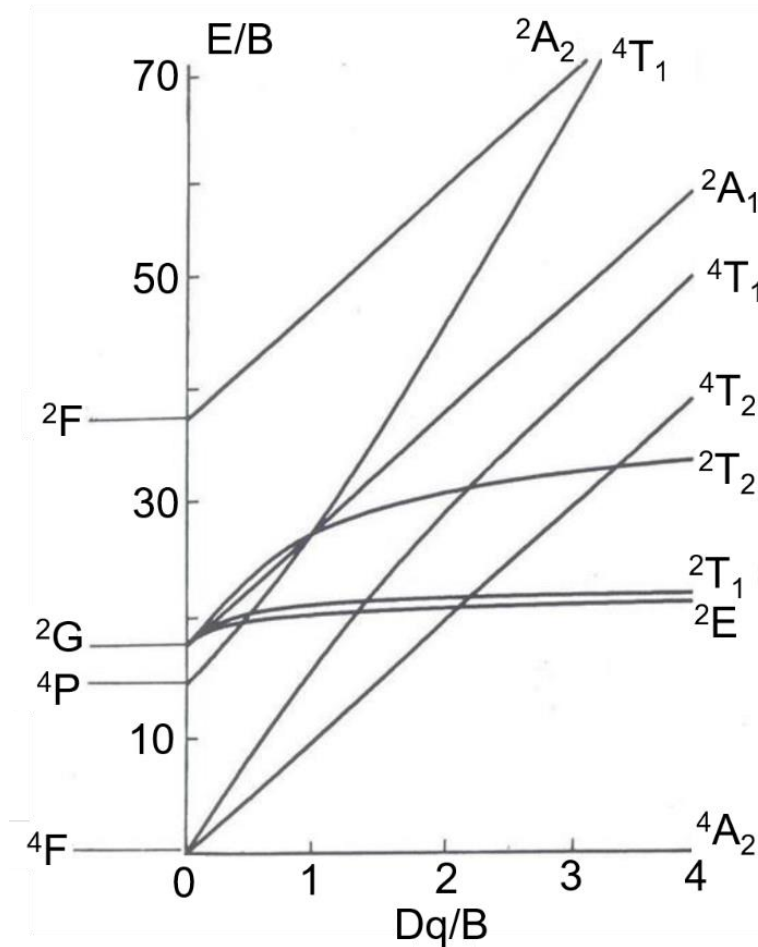


Legenda: representação dos orbitais eletrônicos d de um átomo.
 Fonte: Perdigão, 2023. Adaptado pelo autor.

2.4 Digrama de Tanabe-Sugano

O desdobramento dos níveis de energia do íon Cr^{3+} quando este íon é inserido em um sítio octaédrico, é dado pelo diagrama de níveis de energia de Tanabe-Sugano (11)(12), mostrado na Figura 7.

Figura 7 – Diagrama de Tanabe-Sugano (14).



Legenda: Diagrama de níveis de energia de Tanabe-Sugano para o Cr^{3+} em sítio octaédrico.
 Fonte: Henderson, 1989, p. 130. Adaptado pelo autor.

Na figura 7, o estado fundamental do íon livre é o $4F$, que no Campo Cristalino se desdobra nos estados $4A_2(4F)$, $4T_2(4F)$ e $4T_1(4F)$. O primeiro estado excitado do íon livre é o $4P$, que no Campo Cristalino se transforma no $4T_1(4P)$. Em seguida, o estado $2G$ se desdobra para os estados $2E(2G)$, $2T_1(2G)$, $2T_2(2G)$ e $2A_1(2G)$. Estes são os estados mais comuns observados nos espectros de excitação e de emissão do Cr^{3+} . Pode ser visto também que os estados excitados $2E(2G)$ e $2T_1(2G)$ dependem fracamente do valor Dq do Campo Cristalino (os estados de energia são paralelos ao estado fundamental $4A_2(4F)$), enquanto todos os outros estados possuem o valor de energia fortemente dependente do valor do Campo Cristalino. Os estados que não dependem do valor de Dq dão origem às transições estreitas e os que dependem do valor de Dq dão origem às transições largas. As transições entre os estados de mesma multiplicidade de spin (por exemplo $4A_2(4F) \leftrightarrow 4T_2(4F)$) são permitidas, dando origem às bandas intensas enquanto as

transições entre estados de multiplicidades de spin diferentes (por exemplo, ${}^4A_2({}^4F) \leftrightarrow {}^2E({}^4G)$), dão origem às bandas mais fracas.

Para a obtenção dos parâmetros de energia a partir dos espectros, foram utilizadas as seguintes equações de Tanabe-Sugano (11)(12):

$$E[({}^4T_2)-({}^4A_2)] = 10 Dq \quad (9)$$

$$\Delta E = E_1({}^4T_1) - E_2({}^4T_2) \quad (10)$$

$$\frac{B}{Dq} = \frac{\left(\frac{\Delta E}{Dq}\right)^2 - 10\left(\frac{\Delta E}{Dq}\right)}{15\left(\frac{\Delta E}{Dq} - 8\right)} \quad (11)$$

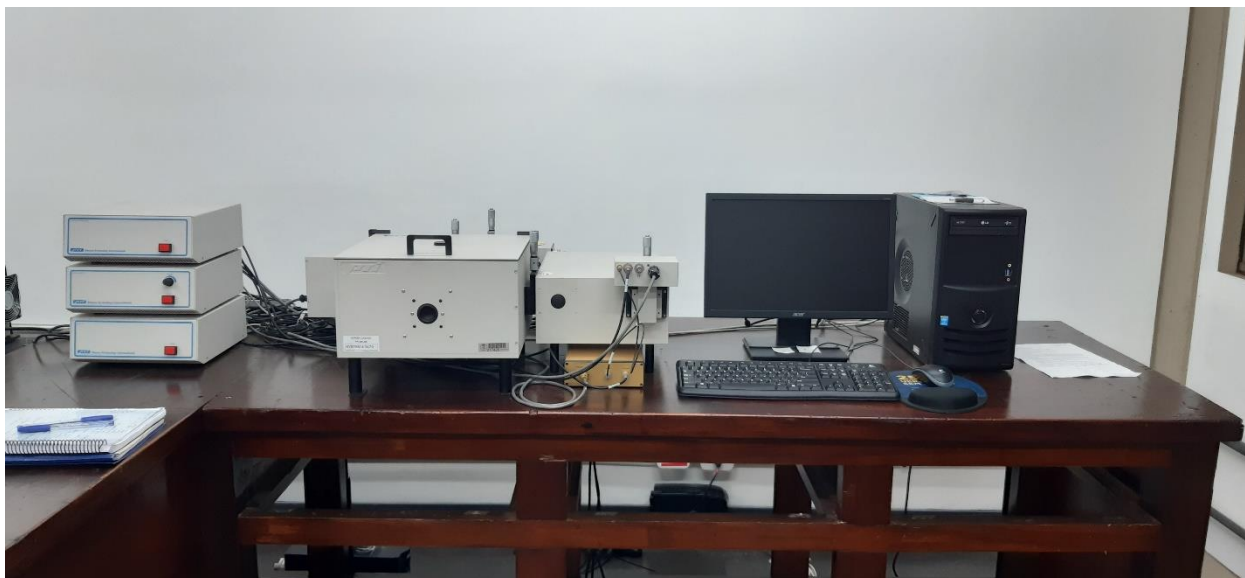
A partir do espectro de excitação a energia da transição $E_2({}^4T_2) = {}^4A_2({}^4F) \rightarrow {}^4T_2({}^4F)$ pode ser obtida e com a equação 9, o parâmetro Dq é obtido. A partir deste mesmo espectro, é obtido o valor de energia da transição $E_1({}^4T_1) = {}^4A_2({}^4F) \rightarrow {}^4T_1({}^4F)$. São usados esses valores na equação 10 para obter ΔE . Finalmente com a equação 11, o valor do parâmetro de Racah B é obtido.

3 EQUIPAMENTO E TÉCNICA EXPERIMENTAL

3.1 Equipamento

As medidas de fotoluminescência, excitação e tempo de decaimento radiativo foram realizadas no Laboratório de Fotoluminescência do IFADT - UERJ, utilizando um espectrofluorímetro *Photon Technology International* (PTI) Horiba Quanta Master UV-VIS QM 300 Plus (Figura 8).

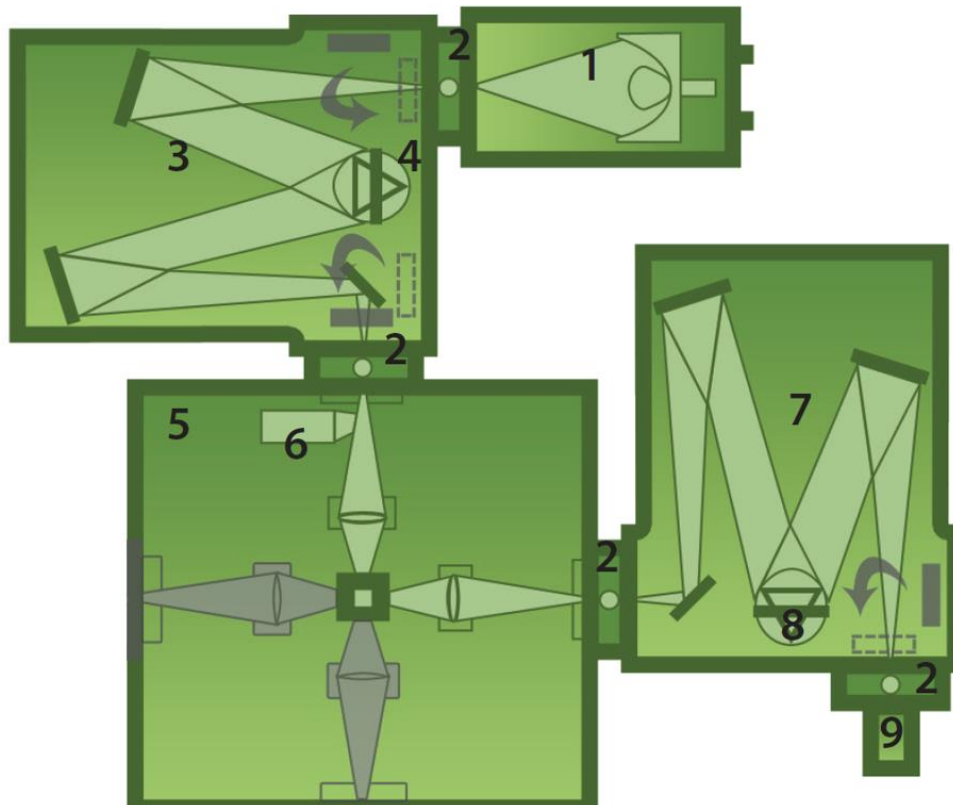
Figura 8 – Espectrofluorímetro PTI Horiba Quanta Master UV-VIS QM 300 Plus.



Legenda: Espectrofluorímetro PTI Quanta Master UV-VIS QM 300 Plus.
Fonte: O autor, 2023.

O diagrama esquemático está representado na Figura 9, em que os componentes são os seguintes: (1) lâmpada de xenônio de 75 W pulsada; (2) fendas ajustáveis (abertura entre 0 e 5 nm); (3) monocromador de excitação; (4) rede de difração da excitação (1200 ranhuras por milímetro e *blaze* em 300 nm); (5) compartimento da amostra; (6) sistema de correção da excitação; (7) monocromador de emissão; (8) rede de difração de emissão (1200 ranhuras por milímetro e *blaze* em 400 nm); (9) fotodetector. O *software* PTI FelixGX controla o equipamento e realiza a obtenção e tratamento de dados.

Figura 9 – Diagrama esquemático do espectrofluorímetro PTI QM 300 Plus



Legenda: Representação esquemática do espectrofluorímetro PTI QM 300 Plus utilizado para realizar as medições de emissão e excitação. Os componentes são: (1) Lâmpada de Xenônio de 75 W Pulsada, (2) Fendas Ajustáveis, (3) Monocromador de Excitação, (4) Rede de Difração de Excitação, (5) Compartimento da amostra, (6) Correção de Excitação, (7) Monocromador de Emissão, (8) Rede de Difração de Emissão e (9) Fotodetector.

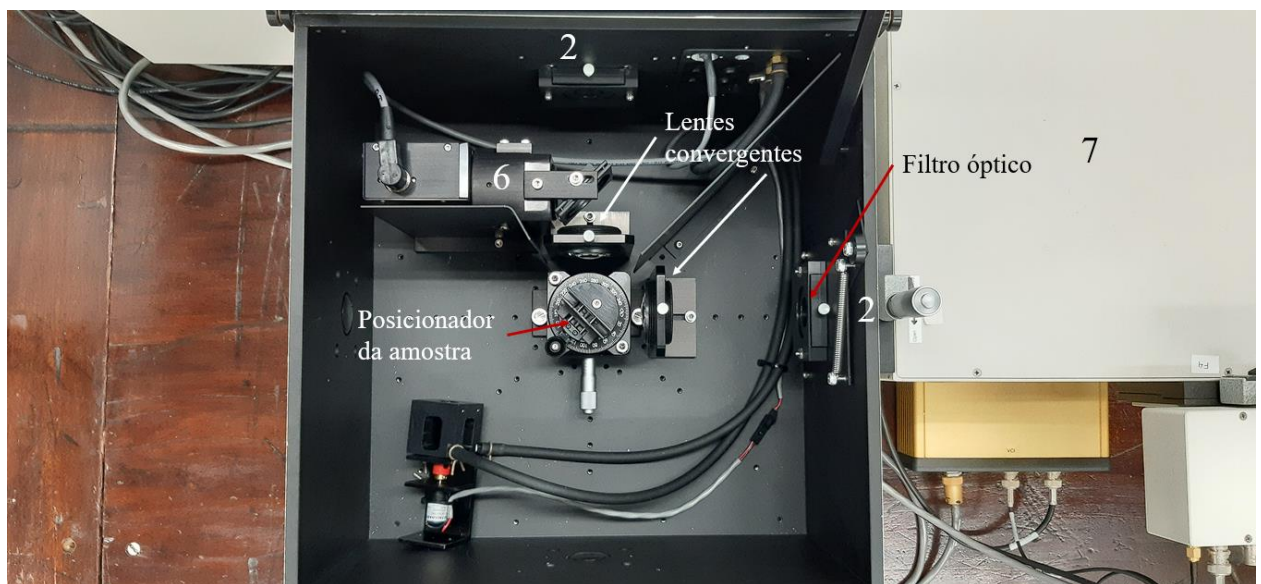
Fonte: Horiba Scientific, 2022, p. 1 (26). Adaptado pelo autor.

Inicialmente tem-se o compartimento da lâmpada (1), onde atrás da lâmpada há um espelho curvo responsável por focalizar toda a luz na fenda de saída. Essa luz branca atravessará uma fenda micrométrica ajustável (2) e incidirá no monocromador de excitação (3), que apresenta a cavidade óptica tipo Czerny-Turner (essa cavidade óptica é o arranjo óptico do monocromador que é constituído de fenda, espelho colimador, rede de difração e um espelho focalizador). A luz que entra no monocromador de excitação atingirá um espelho que refletirá o feixe em direção à rede de difração (4). O feixe, já monocromático, ao ser espalhado pela rede de difração atingirá um segundo espelho, que direcionará o feixe a um espelho responsável por desviá-lo para a fenda de saída (2) do monocromador de excitação. Ao sair do monocromador de excitação, o feixe incidirá no compartimento da amostra (5), passando inicialmente por um divisor de feixe que direciona uma parte do feixe incidente para um fotodetector (6), que é parte integrante de um sistema de correção do espectro de excitação. No sistema de correção da excitação, o espectro de excitação é corrigido pela intensidade da lâmpada em casa

comprimento de onda que atingirá a amostra. Na fenda de entrada também pode ser colocado um filtro óptico para bloquear a luz espúria espalhada no monocromador de excitação.

Dando continuidade ao percurso óptico, o feixe monocromático de excitação é focalizado sobre a amostra por uma lente convergente. O posicionador de amostra é um sistema micrométrico de rotação e translação, representado na Figura 10. A emissão da amostra passa por uma segunda lente convergente que focalizará o feixe emitido na fenda ajustável (2) que fica entre o compartimento da amostra e o monocromador de emissão (7). A cavidade desse monocromador também é do tipo Czerny-Turner. Na entrada do monocromador de emissão, junto à fenda ajustável, é posto um filtro óptico para bloquear a luz de excitação espalhada na cavidade. Ao passar pelo filtro, um espelho direciona o feixe emitido pela amostra para um segundo espelho. A partir desse segundo espelho, o feixe emitido é direcionado para a rede de difração (8). Após ser espalhada pela rede de difração, o feixe emitido atinge um terceiro espelho e então será focalizado na fenda de saída (2), atingindo o fotodetector (9).

Figura 10 – Compartimento da amostra



Legenda: Vista de cima do compartimento da amostra com o sistema de correção da excitação, posicionador da amostra e lentes convergentes.

Fonte: O autor, 2023.

3.1.1 Medidas de Emissão

Para a obtenção do espectro de emissão, a rede de difração do monocromador de excitação é fixada em um comprimento de onda conveniente para a excitação da amostra. O espectro de emissão é obtido com a varredura (variação da posição angular) da rede de difração do monocromador de emissão na região de emissão. Isto é, o espectro de emissão é um gráfico de intensidade de emissão em função do comprimento de onda emitido obtido com um único comprimento de onda de excitação. A posição em comprimento de onda, intensidade e o formato da banda de emissão são características do íon emissor. Assim como do sítio de coordenação, seja tetraédrico ou octaédrico, desse mesmo íon.

3.1.2 Medidas de Excitação

Após a obtenção do espectro de emissão, foi escolhido um comprimento de onda dentro da banda de emissão. Então a rede de difração do monocromador de emissão é fixada para que apenas esse comprimento de onda atinja o fotodetector. Em seguida, a rede de difração de excitação realiza uma varredura em comprimento de onda, variando a partir de um comprimento de onda inicial, até um comprimento de onda menor do que o comprimento de onda selecionado na banda de emissão. O espectro de excitação é um gráfico da intensidade de um determinado comprimento de onda emitido em função do comprimento de onda da radiação de excitação. A posição em comprimento de onda, a intensidade e o formato da banda de excitação também são característicos do íon emissor.

3.1.3 Medidas de Tempo de Decaimento

Para a realização de medições de tempo de decaimento (ou tempo de vida), um comprimento de onda conveniente para a excitação é fixado no monocromador de excitação. No monocromador de emissão também é fixado o comprimento de onda do qual desejamos medir o decaimento. Com isso, o sistema envia um único pulso de luz para excitar a amostra.

Após a luz de excitação atingir intensidade zero, terá início imediato da medida de intensidade da emissão da amostra. A curva de decaimento é um gráfico de intensidade da emissão em função do tempo decorrido após a excitação.

No próximo capítulo serão apresentados o espectro de emissão, excitação, as medidas de tempo de decaimento radiativo, assim como os resultados de parâmetros de energia das amostras estudadas.

4 RESULTADOS

4.1 Preparo das amostras

As amostras estudadas foram preparadas pelo grupo de pesquisa em luminescência no Laboratório de Preparo de Materiais do IF/UERJ e as medidas feitas no desenvolvimento deste trabalho. As mesmas foram preparadas pelo método de estado sólido entre os óxidos primários Ga_2O_3 e Cr_2O_3 , fornecidos pela empresa Sigma – Aldrich com 99,99% de pureza, em quantidades estequiométricas para obter três amostras distintas de $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$, contendo 0,1%, 1,0% e 5,0% de Cr^{3+} . Os óxidos ultrapuros foram misturados em um almofariz de ágata, prensados em pastilhas de 13 mm de diâmetro e 3 mm de espessura, sob 4 toneladas e tratados termicamente a uma temperatura de 1000 °C durante 12 horas em um forno tipo mufla (marca JUNG modelo KF0914), na pressão ambiente. Após o tempo de sinterização, o forno foi desligado e as amostras retornaram à temperatura ambiente pela inércia do forno. As pastilhas apresentaram coloração verde, característico do Cr^{3+} octaédrico. Essa cor foi intensificada conforme a concentração de Cr^{3+} aumenta (apresentada na Figura 11)

Em seguida, uma pastilha de cada concentração de Cr^{3+} foi pulverizada para a realização de medições de difração de Raios X. As medidas mostraram que não houve mudança de fase cristalográfica nas amostras e que nenhuma fase adicional contendo Cr^{3+} foi formada. Esse fato indica que o Cr^{3+} entrou como impureza na rede.

Figura 11 – Pastilhas de $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{:Cr}^{3+}$



Legenda: vista superior das amostras de $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{:Cr}^{3+}$ com as concentrações 0,1%, 1% e 5%, da esquerda para a direita.

Fonte: O autor, 2023.

4.2 Resultados das amostras

Neste item apresentaremos os resultados das medidas de emissão, excitação e tempo de decaimento das amostras estudadas, assim como os cálculos dos parâmetros de energia.

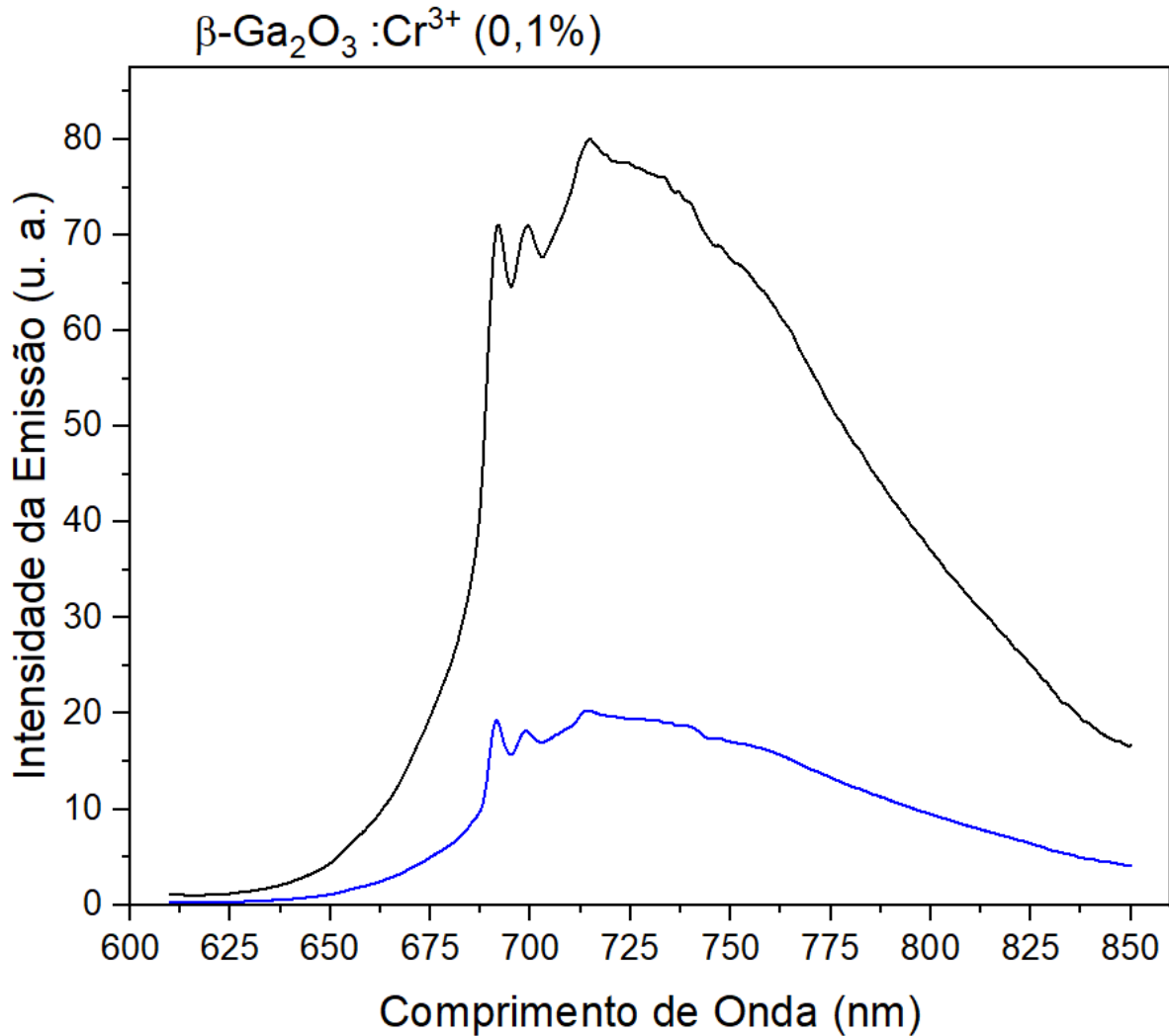
4.2.1 Amostra $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{:Cr}^{3+}$ (0,1%)

Espectro de fotoluminescência

A Figura 12 exibe o espectro de fotoluminescência na temperatura ambiente obtido a 20 °C, da amostra contendo 0,1% de Cr^{3+} , excitada com o comprimento de onda de 450 nm; modulado com frequência de 200 Hz, e utilizando um filtro (Newport 600B) que bloqueia a luz de excitação pois somente permite a transmissão de comprimentos de onda a partir de 600 nm. As resoluções utilizadas foram de 4 nm (maior intensidade de luz, porém menor resolução espectral) e de 2 nm (menor intensidade de luz, porém maior resolução espectral). Pode ser verificado que embora com menor resolução espectral, as linhas R do Cr^{3+} foram observadas e identificadas. As linhas R, estão posicionadas em 692 nm e em 699 nm e são características da transição ${}^2\text{E}({}^2\text{G}) \rightarrow {}^4\text{A}_2({}^4\text{F})$ do Cr^{3+} octaédrico. As linhas R estão sobrepostas à uma larga

banda, que se estende de 650 nm até 850 nm, com um máximo de intensidade em 715 nm. Essa banda larga é característica da transição ${}^4T_2({}^4F) \rightarrow {}^4A_2({}^4F)$ do Cr^{3+} octaédrico (15)(16)(17).

Figura 12 – Espectro de emissão da amostra $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$ (0,1%)



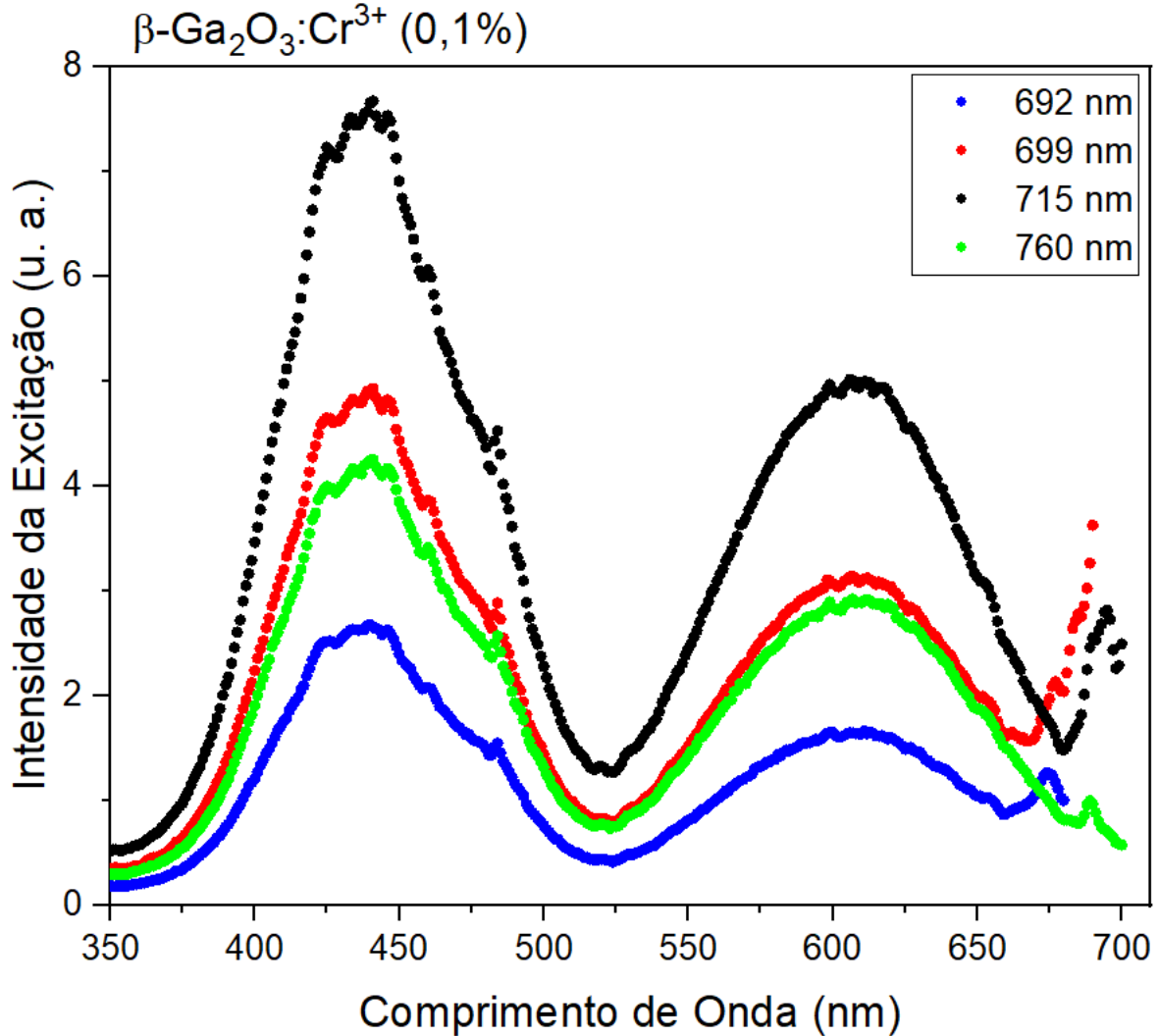
Legenda: Fotoluminescência na temperatura ambiente (20 °C), da amostra contendo 0,1% de Cr^{3+} .
Fonte: O autor, 2023.

Espectro de excitação

A excitação da amostra é mostrada na Figura 13. As medidas foram feitas a temperatura ambiente (20 °C), em diversos pontos da banda de emissão (692nm, 699 nm, 715 nm e 760 nm) com a excitação modulada com frequência de 200 Hz, e utilizando um filtro que deixa passar luz a partir de 690 nm (máximo de transmitância em 700 nm). As resoluções utilizadas foram de 3 nm (monocromador de excitação) e de 5 nm (monocromador de emissão). Os espectros apresentam duas bandas largas, a de menor comprimento de onda (maior energia) tem

baricentro em 441 nm e a de maior comprimento de onda (menor energia) tem baricentro em 607 nm.

Figura 13 – Espectro de excitação da amostra $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$ (0,1%)



Legenda: Excitação na temperatura ambiente (20 °C), da amostra contendo 0,1% de Cr^{3+} .
Fonte: O autor, 2023.

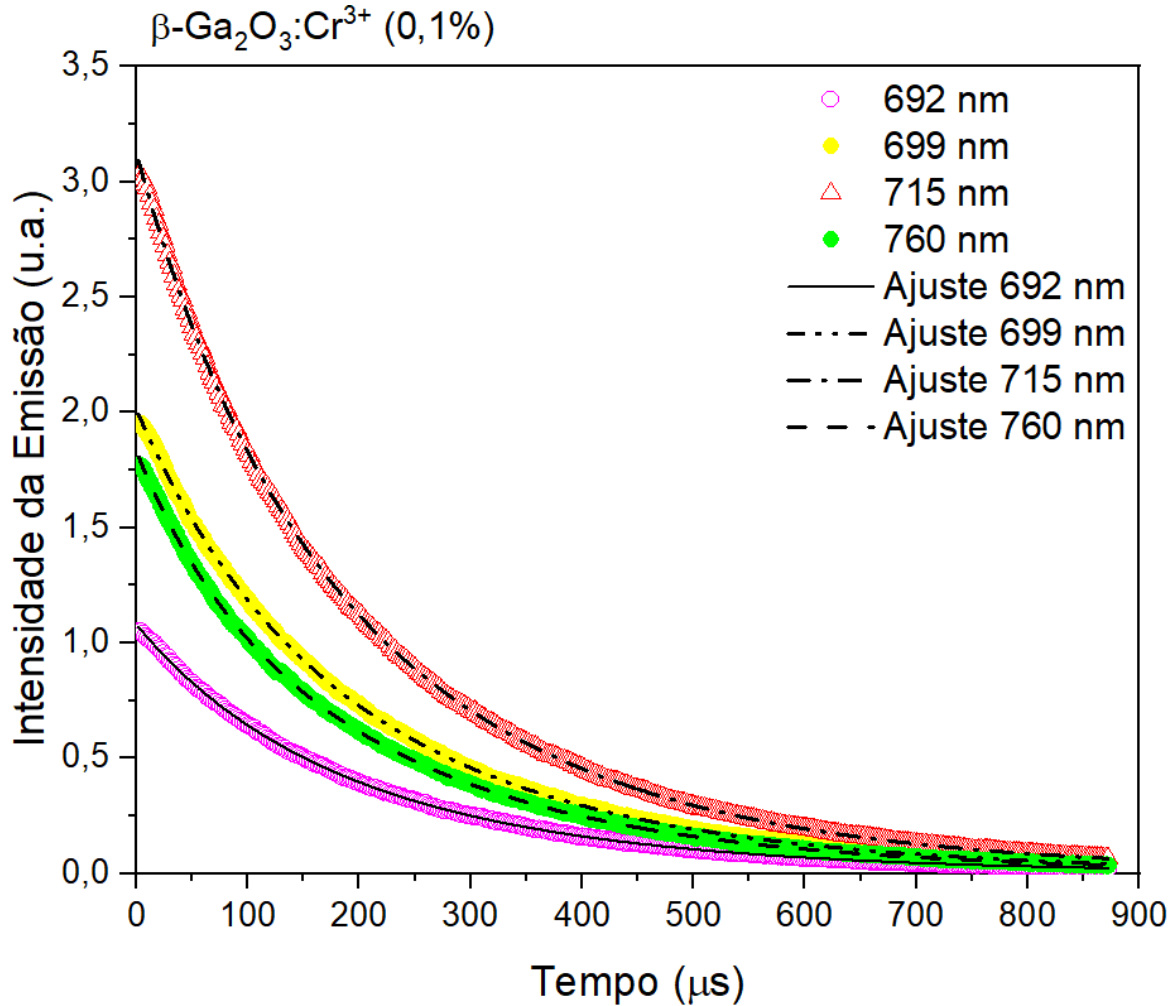
O formato, a posição em energia (16474 cm^{-1} e 22676 cm^{-1}) e a intensidade das bandas são características das transições do Cr^{3+} octaédrico. A atribuição das bandas é a seguinte: a banda em 441 nm é atribuída à transição ${}^4\text{A}_2({}^4\text{F}) \rightarrow {}^4\text{T}_1({}^4\text{F})$ e a banda em 607 nm é atribuída à transição ${}^4\text{A}_2({}^4\text{F}) \rightarrow {}^4\text{T}_2({}^4\text{F})$ (13) (22). Foi verificado que a intensidade relativa entre as bandas se mantém sendo ${}^4\text{A}_2({}^4\text{F}) \rightarrow {}^4\text{T}_2({}^4\text{F})$ a mais energética e também a mais intensa. Um dado interessante é que as posições das bandas de excitação associadas ao estado ${}^2\text{E}({}^2\text{G})$ (692 nm e 699 nm) são similares às posições das bandas associadas ao estado ${}^4\text{T}_2({}^4\text{F})$ (715 nm e 760 nm).

Esse fato indica que os íons Cr^{3+} estão em uma região de cruzamento dos níveis ${}^2\text{E}$ e ${}^4\text{T}_2$, que pode ser vista no diagrama de Tanabe-Sugano (Figura 7, capítulo 2).

Tempo de Decaimento

A Figura 14 a seguir exibe os dados de decaimento da amostra para os comprimentos de onda de emissão associados às linhas R da transição ${}^2\text{E}$ (${}^2\text{G}$) (692 nm e 699 nm) e à banda larga da transição ${}^4\text{T}_2$ (${}^4\text{F}$) \rightarrow ${}^4\text{A}_2$ (${}^4\text{F}$) (715 nm e 760 nm). As medidas foram feitas com excitação de 450 nm moduladas a 200 Hz, com as resoluções de excitação com 3 nm e de emissão com 5 nm. Um pulso de luz estreito (da ordem de 100 μs) incide na amostra, excitando um elétron do subnível “d”. A amostra absorve esse pulso e em seguida o elétron excitado decai emitindo luminescência. A curva de tempo de decaimento no caso de processos radiativos é exponencial. O tempo de decaimento no processo radiativo é aproximadamente o intervalo de tempo necessário para que a intensidade de emissão decaia para $1/e$ da intensidade inicial.

Figura 14 – Tempo de decaimento da amostra $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$ (0,1%)



Legenda: Decaimento das linhas de emissão na temperatura ambiente (20 °C) e seus respectivos ajustes exponenciais, da amostra contendo 0,1% de Cr^{3+} .
 Fonte: O autor, 2023.

Pode ser observado que as linhas de decaimento são exponenciais, indicando que os comprimentos de onda escolhidos para a medida possuem aproximadamente o mesmo tipo predominante de decaimento. A curva de decaimento não pode ser ajustada apenas como uma única função exponencial, mas ajustada como uma função biexponencial (18) na equação 12. Isto acontece quando a emissão é proveniente de mais de um sítio ou de bandas sobrepostas originadas de diferentes níveis excitados.

$$I(t) = A_1 \cdot \exp(-t/\tau_1) + A_2 \cdot \exp(-t/\tau_2) \quad (12)$$

Onde os parâmetros A_1 e A_2 são coeficientes de intensidade e τ_1 e τ_2 são as componentes mais rápida e mais lenta, respectivamente, do decaimento da luminescência. Esses parâmetros

são necessários para calcular o tempo de decaimento radiativo médio que é definido como (19)(20):

$$\langle \tau \rangle = (A_1 \cdot \tau_1^2 + A_2 \cdot \tau_2^2) / (A_1 \cdot \tau_1 + A_2 \cdot \tau_2) \quad (13)$$

Para realizar o cálculo do tempo de decaimento da amostra, foram utilizados dois ajustes: um associado a banda na transição ${}^2E ({}^2G) \rightarrow {}^4A_2({}^4F)$, 692 nm e outro associado a banda na transição ${}^4T_2 ({}^4F) \rightarrow {}^4A_2({}^4F)$, 715 nm. O ajuste (*fitting*) para as bandas 692 nm e 715 nm teve o resultado apresentado na Tabela 2 a seguir:

Tabela 2 – Parâmetros do Tempo de Decaimento da amostra $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$ (0,1%)

Parâmetros	692 nm	715 nm
A_1	$0,26545 \pm 0,03675$	$0,67523 \pm 0,0535$
τ_1 (μs)	$109,21783 \pm 6,1618$	$93,30384 \pm 3,75821$
A_2	$0,8121 \pm 0,03621$	$2,44372 \pm 0,05269$
τ_2 (μs)	$238,84361 \pm 5,13547$	$232,50133 \pm 2,87281$
R-Square (COD)	0,99992	0,99994
Adj. R-Square	0,99992	0,99994

Legenda: Dados obtidos pelo *software* OriginLab dos parâmetros da equação do tempo de decaimento para as bandas de 692 nm e 715 nm.

Fonte: O autor, 2023.

O tempo médio, $\langle \tau \rangle$, para as bandas 692 nm e 715 nm são, respectivamente:

$$\langle \tau \rangle_{692} = 221,9873 \cong 222 \mu\text{s} \quad (14)$$

$$\langle \tau \rangle_{715} = 218,6070 \cong 219 \mu\text{s} \quad (15)$$

Então o tempo de decaimento médio em ambas as transições possuem valores aproximadamente na ordem de 0,22 ms, característico da transição do Cr^{3+} em sítio octaédrico (18).

Cálculos do parâmetro de Campo Cristalino

Os parâmetros de energia foram calculados a seguir usando as equações 9, 10 e 11 do Capítulo 2 desta dissertação. A transição de menor energia com baricentro em 607 nm é ${}^4T_2({}^4F) \rightarrow {}^4A_2({}^4F)$:

$${}^4T_2({}^4F) \rightarrow {}^4A_2({}^4F) = 10 Dq \quad (16)$$

Então $Dq = 1647 \text{ cm}^{-1}$. Usando a equação 11:

$$\frac{B}{Dq} = \frac{(\Delta E/Dq)^2 - 10(\Delta E/Dq)}{15\left(\frac{\Delta E}{Dq} - 8\right)}$$

Na qual ΔE é a diferença em energia dos baricentros das bandas ${}^4T_1({}^4F)$ e ${}^4T_2({}^4F)$.

${}^4A_2({}^4F) \rightarrow {}^4T_1({}^4F)$ é a banda em 441 nm, logo $E({}^4T_1) = 22676 \text{ cm}^{-1}$. Para calcular a diferença de energia entre as bandas $E({}^4T_1)$ e $E({}^4T_2)$ será utilizado a equação 10:

$$\Delta E = 6201 \text{ cm}^{-1} \quad (17)$$

Calculando o parâmetro B:

$$\frac{B}{Dq} = \frac{(\Delta E/Dq)^2 - 10(\Delta E/Dq)}{15\left(\frac{\Delta E}{Dq} - 8\right)} = 0,369 \quad (18)$$

Então $B/Dq \sim 0,369$. Assim, o valor do parâmetro é $B = 608 \text{ cm}^{-1}$. O resultado da razão entre Dq e B é:

$$Dq/B = 2,71 \quad (19)$$

O valor de Dq do Cr^{3+} é compatível com os dados na literatura do íon Cr^{3+} ocupando sítio octaédrico (15). O valor de B indica que a ligação do Cr^{3+} na rede tem caráter fortemente covalente, pois apresenta um valor menor no Campo Cristalino em comparação ao valor do parâmetro B para o íon livre na literatura.

De acordo com a teoria de Campo Cristalino, valores de $Dq/B > 2,3$ indicam que o menor estado excitado é o 2E e de $Dq/B < 2,3$, indica que o menor estado excitado é 4T_2 (14)(21). No entanto, o valor calculado foi acima de 2,3, o que caracteriza que os íons de Cr^{3+} encontram-se em um Campo Cristalino forte. Se observarmos novamente o espectro de emissão, Figura 12, há uma banda larga que apresenta duas transições mencionadas anteriormente: ${}^2E({}^2G) \rightarrow {}^4A_2({}^4F)$ e ${}^4T_2({}^4F) \rightarrow {}^4A_2({}^4F)$. Apesar do cálculo ter caracterizado como Campo Cristalino forte,

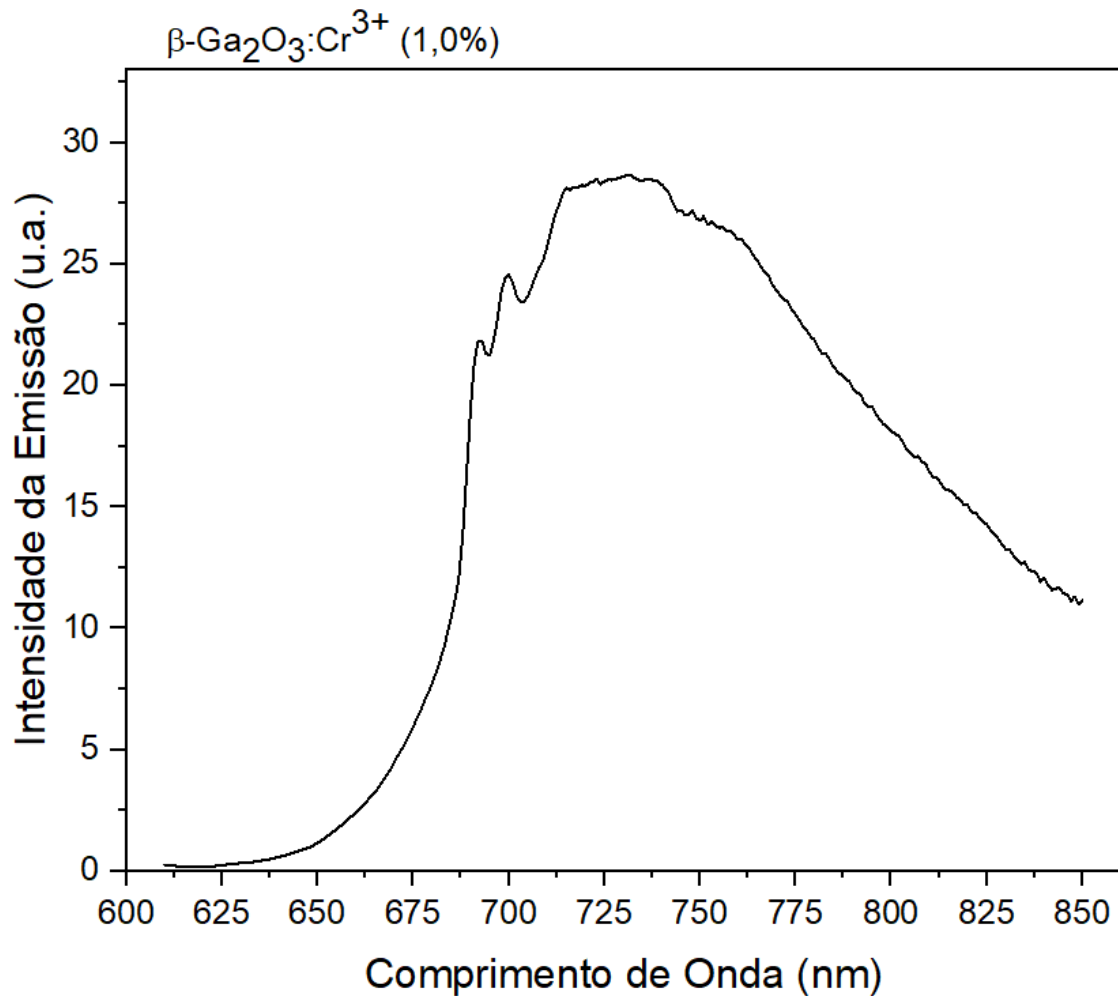
o espectro indica que o Campo Cristalino está na região de cruzamento de estados 2E - 4T_2 . O valor de Dq/B é fortemente afetado quando existe sobreposição significativa de bandas provenientes dos estados 2E e 4T_2 . Esta sobreposição explica porque mesmo sendo observadas duas transições, 2E (Campo Cristalino forte) e 4T_2 (Campo Cristalino fraco), o valor de Dq/B seria associado àquele de Campo Cristalino forte.

4.2.2 Amostra β - $Ga_2O_3:Cr^{3+}$ (1%)

Espectro de fotoluminescência

Na Figura 15 é apresentado o espectro de fotoluminescência da amostra contendo 1% de Cr^{3+} , na temperatura ambiente de $20^\circ C$, excitada com 450 nm, modulado com frequência de 200 Hz. Foi utilizado um filtro que bloqueia a luz de excitação, transmitindo apenas comprimentos de onda a partir de 600 nm. As resoluções utilizadas foram de 4 nm. Ao realizar uma comparação com o espectro de fotoluminescência da amostra com concentração de 0,1% de Cr^{3+} , o espectro de fotoluminescência da amostra de 1% de Cr^{3+} possui intensidade quase um terço menor e mesmo assim as linhas R do Cr^{3+} estão bem definidas. As linhas R estão posicionadas em 692 nm e em 700 nm e estão sobrepostas à uma larga banda, que se estende de 650 nm até 850 nm, com uma intensidade máxima em 732 nm.

Figura 15 - Espectro de emissão da amostra $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$ (1%)

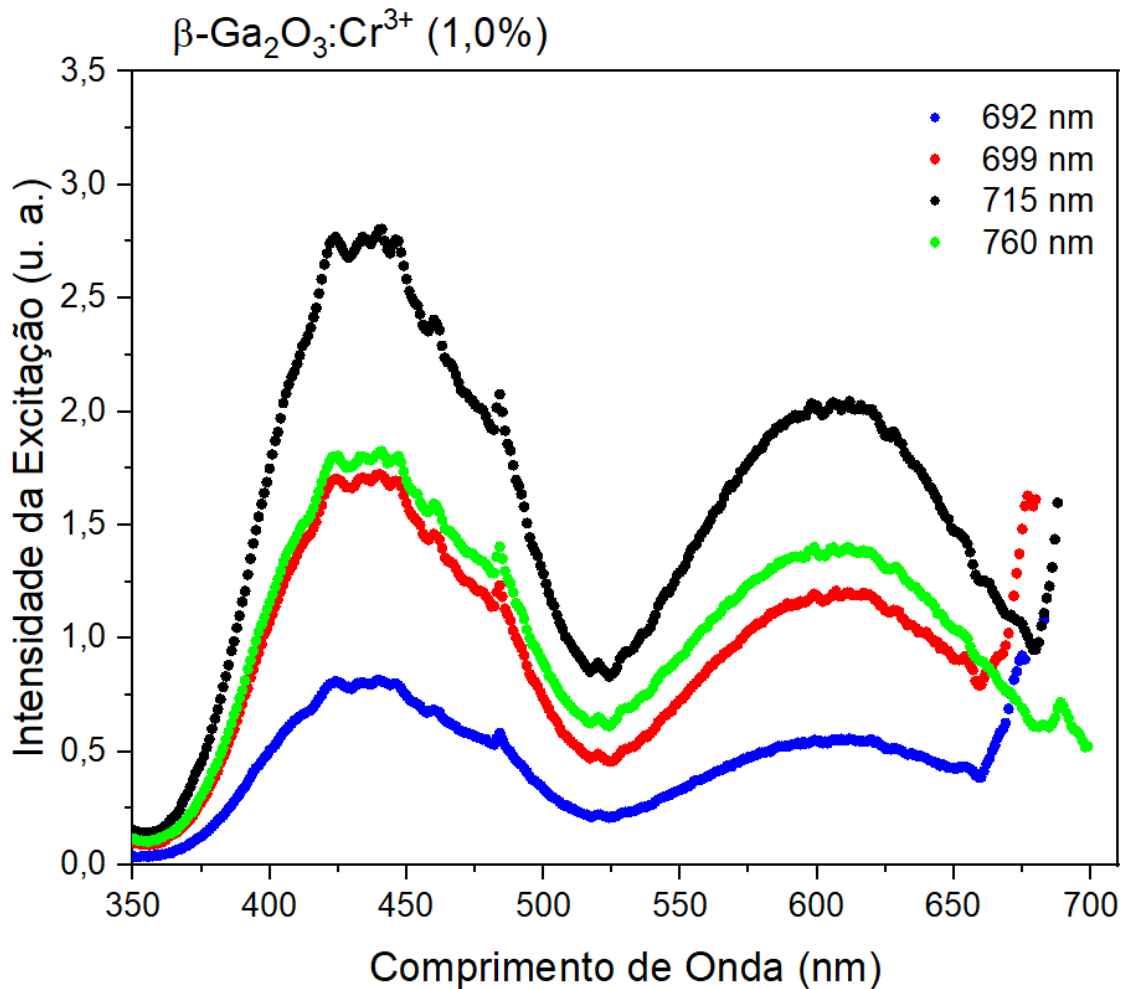


Legenda: Fotoluminescência na temperatura ambiente ($20\text{ }^{\circ}\text{C}$), da amostra contendo 1% de Cr^{3+} .
Fonte: O autor, 2023.

Espectro de excitação

O espectro de excitação da amostra é apresentado na Figura 16. As medidas foram realizadas em diversos pontos da banda de emissão (692 nm, 699 nm, 715 nm e 760 nm) com a excitação modulada com frequência de 200 Hz, na temperatura ambiente ($20\text{ }^{\circ}\text{C}$) e utilizando um filtro que deixa passar luz a partir de 690 nm. As resoluções utilizadas também foram de 3 nm, no monocromador de excitação, e de 5 nm, no monocromador de emissão. Os espectros apresentam duas bandas largas, a de menor comprimento de onda, mais energética, está com baricentro em 433 nm (23095 cm^{-1}) e a de maior comprimento de onda, menos energética, está com baricentro em 605 nm (16529 cm^{-1}).

Figura 16 – Espectro de excitação da amostra $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$ (1%)



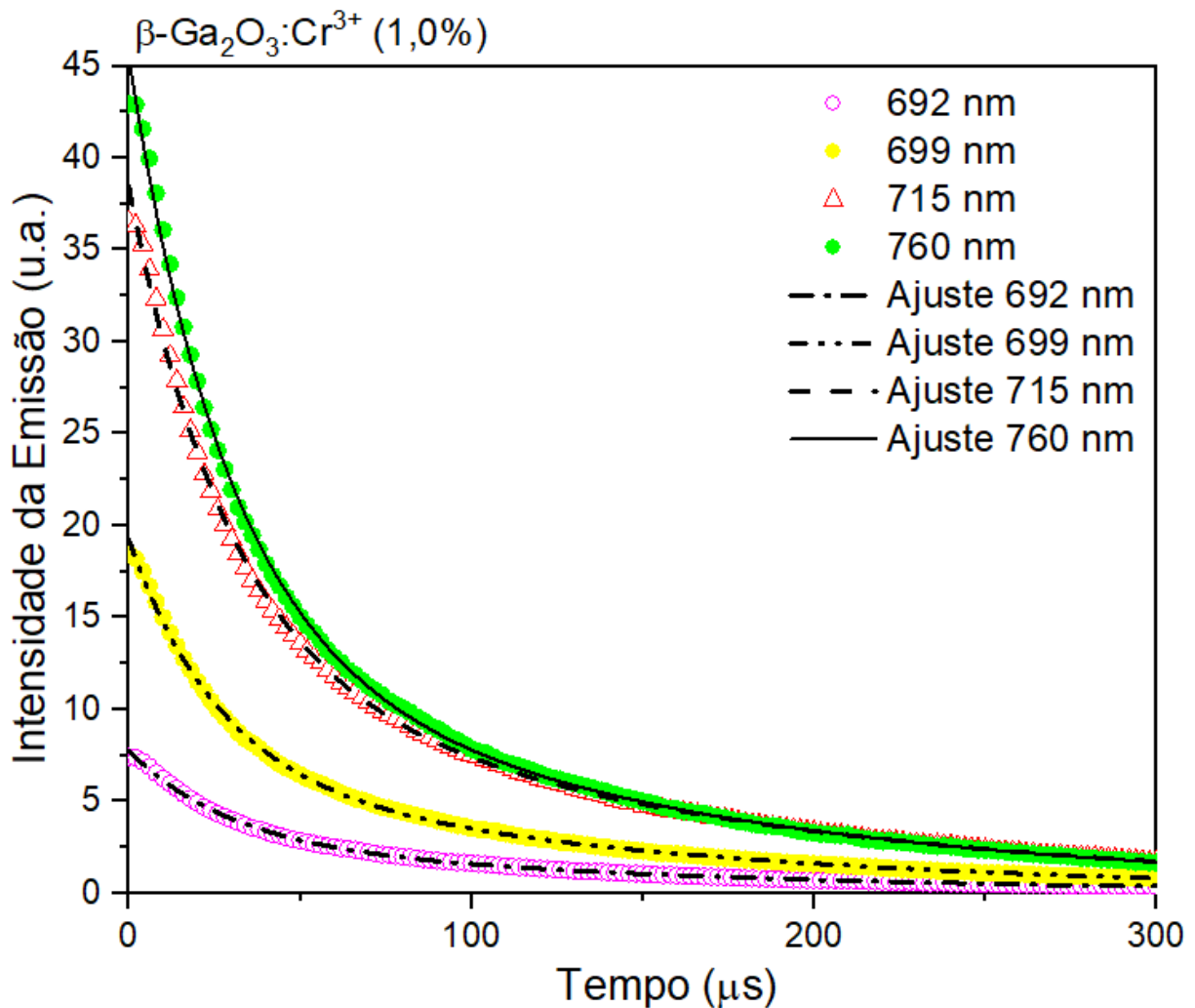
Legenda: Excitação na temperatura ambiente (20 °C), da amostra contendo 1% de Cr³⁺.
Fonte: O autor, 2023.

Verificamos que na amostra de 0,1% os baricentros estão na posição de 441 nm e 607 nm, e na amostra de 1% estão localizados na posição de 433 nm e 605 nm. A similaridade entre os formatos e posições em energia das bandas indica que, embora a concentração de Cr³⁺ tenha aumentado 10 vezes, ainda não houve ocupação de algum sítio com simetria consideravelmente diferente daqueles ocupados pelo Cr³⁺ na amostra com mais baixa concentração. Ou seja, mesmo com a possibilidade de haver alguma distorção, os sítios continuam apresentando simetria octaédrica, o que é indicado pelo formato e localização das bandas de excitação.

Tempo de decaimento

A Figura 17 apresenta os dados de decaimento da amostra para os comprimentos de onda de emissão associados às linhas R da transição ${}^2E({}^2G) \rightarrow {}^4A_2({}^4F)$ (692 nm e 699 nm) e à banda larga da transição ${}^4T_2({}^4F) \rightarrow {}^4A_2({}^4F)$ (715 nm e 760 nm). As medidas foram realizadas com excitação de 450 nm, moduladas a 200 Hz, com as resoluções de excitação com 3 nm e de emissão com 5 nm.

Figura 17 - Tempo de decaimento da amostra $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$ (1%)



Legenda: Decaimento das linhas de emissão na temperatura ambiente (20 °C), da amostra contendo 1% de Cr^{3+} .
Fonte: O autor, 2023.

O cálculo do tempo de decaimento da amostra foi realizado utilizando as mesmas condições da amostra contendo 0,1% de Cr^{3+} com os ajustes. Um ajuste associado a banda na transição ${}^2E({}^2G) \rightarrow {}^4A_2({}^4F)$, 692 nm, e outro associado a banda na transição ${}^4T_2({}^4F) \rightarrow {}^4A_2({}^4F)$,

715 nm. Os parâmetros de ajustes para as bandas 692 nm e 715 nm são apresentados na Tabela 3 a seguir:

Tabela 3 – Parâmetros do Tempo de Decaimento da amostra $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{:Cr}^{3+}$ (1%)

Parâmetros	692 nm	715 nm
A_1	$5,25929 \pm 0,02068$	$26,98155 \pm 0,16471$
τ_1 (μs)	$26,82203 \pm 0,18653$	$28,36777 \pm 0,27883$
A_2	$3,04692 \pm 0,02209$	$13,34598 \pm 0,17309$
τ_2 (μs)	$138,22876 \pm 0,86923$	$143,16188 \pm 1,62686$
R-Square (COD)	0,99978	0,99945
Adj. R-Square	0,99977	0,99945

Legenda: Dados obtidos pelo *software* OriginLab dos parâmetros da equação do tempo de decaimento para as bandas de 692 nm e 715 nm.

Fonte: O autor, 2023.

Os tempos de decaimento médio, $\langle \tau \rangle$, para as bandas 692 nm e 715 nm são, respectivamente:

$$\langle \tau \rangle_{692} = 110,2768 \cong 110 \mu\text{s} \quad (20)$$

$$\langle \tau \rangle_{715} = 110,3282 \cong 110 \mu\text{s} \quad (21)$$

Os tempos de decaimento médio nas transições possuem valores aproximadamente na ordem de 0,11 ms. O aumento da concentração de Cr^{3+} poderia provocar distorções nos sítios ocupados pelos íons de Cr^{3+} (diminuindo a simetria do sítio). A diminuição da simetria teria como resultado uma maior probabilidade de transição, levando à uma diminuição do tempo de vida do estado excitado. Além disso, transições não radiativas podem se tornar competitivas a partir de certo nível de concentração do íon, levando simultaneamente a diminuição da intensidade da luminescência, assim como à redução do tempo de decaimento (23)(24).

Cálculos do parâmetro de Campo Cristalino

Fazendo o mesmo procedimento dos cálculos da amostra com concentração de 0,1%, os parâmetros de energia foram calculados usando as equações 9, 10 e 11. A transição de menor energia com baricentro em 605 nm é:

$${}^4T_2({}^4F) \rightarrow {}^4A_2({}^4F) = 16529 \text{ cm}^{-1} \quad (22)$$

Então $Dq = 1653 \text{ cm}^{-1}$. Usando a equação 11 novamente, ΔE é a diferença de energia dos baricentros das bandas ${}^4T_1({}^4F)$ e ${}^4T_2({}^4F)$.

$$\Delta E = 23094,68 - 16528,92 = 6566 \text{ cm}^{-1} \quad (23)$$

Utilizando a equação 11 para calcular o parâmetro B:

$$\frac{B}{Dq} = \frac{(\Delta E/Dq)^2 - 10(\Delta E/Dq)}{15\left(\frac{\Delta E}{Dq-8}\right)} = 0,396 \quad (24)$$

Logo $B/Dq \sim 0,396$. Portanto $B = 654 \text{ cm}^{-1}$. A razão entre Dq e B é:

$$Dq/B = 2,52 \quad (25)$$

O valor de Dq da amostra de 1% está bem próximo do valor de Dq da amostra de 0,1%, indicando que o Campo Cristalino também é médio, o valor de B indica que a ligação do Cr^{3+} na rede tem caráter fortemente covalente e o valor de Dq/B , apesar de ser um pouco menor do que da amostra de 0,1%, também indica que o Campo Cristalino está na região de cruzamento de estados 2E - 4T_2 .

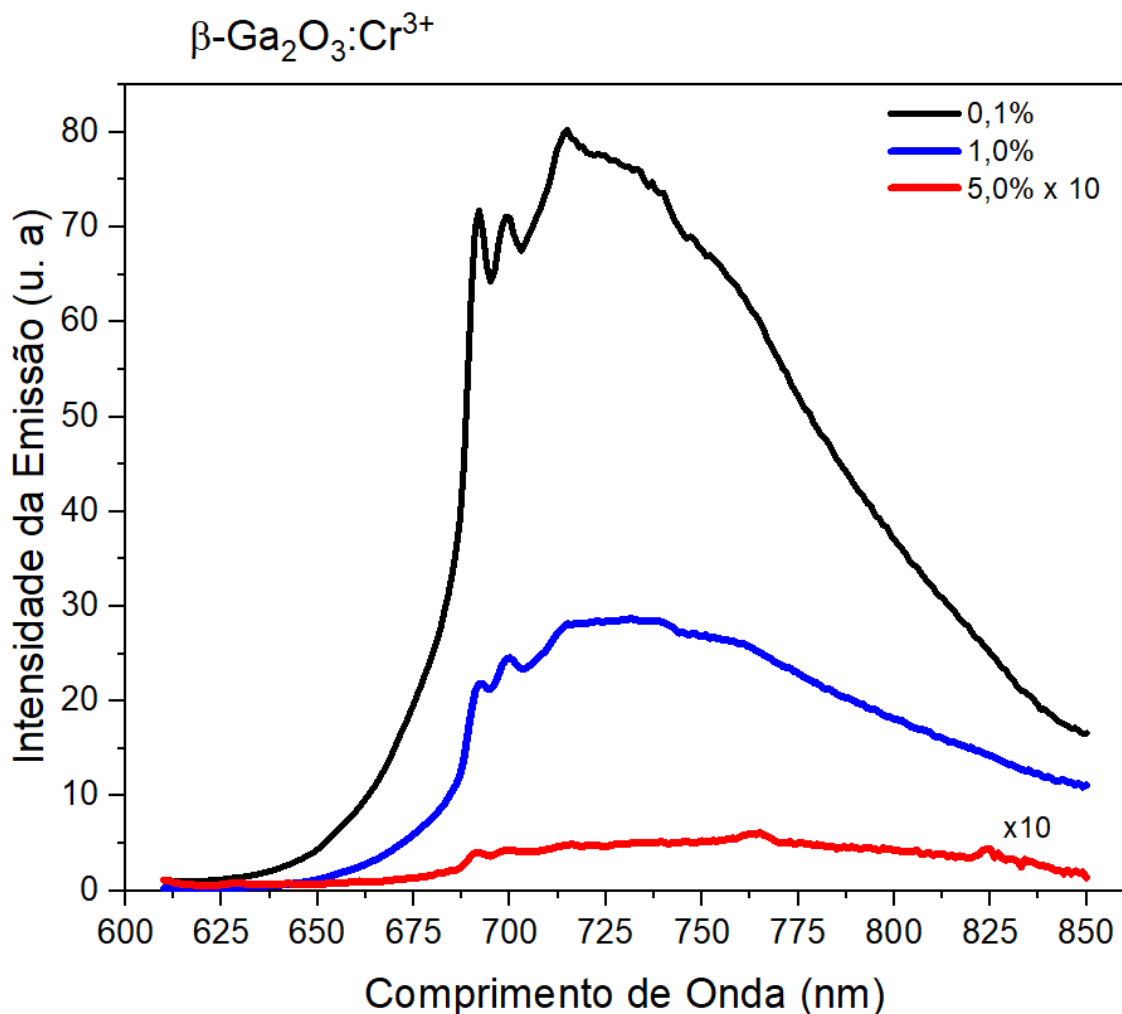
4.2.3 Amostra $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$ (5%)

Os espectros de fotoluminescência e excitação da amostra com concentração de 5% de Cr^{3+} estão bastante ruidosos e por isso não foi possível calcular os parâmetros. No entanto, os espectros medidos foram colocados junto aos espectros de fotoluminescência das amostras com concentrações de 0,1% e 1% de Cr^{3+} para fazer a comparação e ver que a banda está na mesma região.

Espectro de fotoluminescência

Na Figura 18 é apresentado o espectro de fotoluminescência da amostra contendo 5% de Cr^{3+} , na temperatura ambiente de 20°C , excitada com 450 nm, modulado com frequência de 200 Hz, e foi utilizado um filtro que bloqueia a luz de excitação, transmitindo somente a partir de 600 nm. As resoluções utilizadas foram de 4 nm. A intensidade do espectro de fotoluminescência da amostra de 5% de Cr^{3+} está amplificado em 10 vezes devido a sua baixa intensidade em comparação aos espectros de fotoluminescência das amostras com concentração de 0,1% e 1% de Cr^{3+} . Observa-se dois picos da banda localizados em 691 nm e 700 nm da amostra de 5% na mesma região onde as linhas R estão posicionadas nos espectros de 0,1% e 1%. O espectro se estende de 650 nm até 850 nm. Devido à baixa intensidade, não é possível determinar o baricentro da banda de emissão.

Figura 18 - Espectro de emissão da amostra $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$ com 0,1%, 1,0% e 5,0% de Cr^{3+}



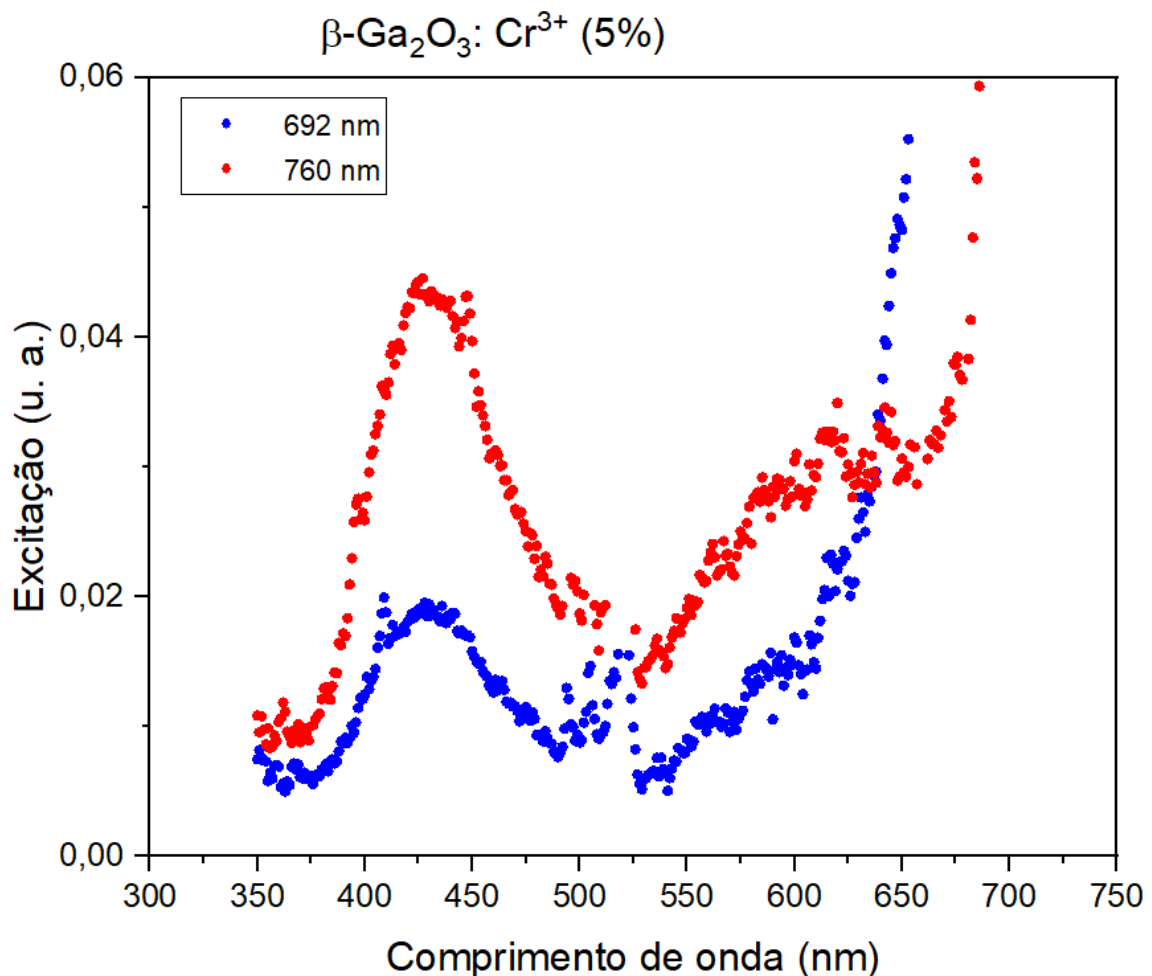
Legenda: Comparação dos espectros de fotoluminescência na temperatura ambiente (20°C), da amostra contendo, 0,1%, 1,0% e 5,0% de Cr^{3+} .

Fonte: O autor, 2023.

Espectro de excitação

Na Figura 19 é apresentado o espectro de excitação da amostra. As medidas foram realizadas nos pontos da banda de emissão em 692 nm e 760 nm com a excitação modulada com frequência de 200 Hz, na temperatura ambiente (20 °C) e utilizando um filtro que permite a passagem de luz a partir de 690 nm. As resoluções utilizadas também foram de 3 nm, no monocromador de excitação, e de 5 nm, no monocromador de emissão. Os espectros apresentam uma banda larga com um baricentro em aproximadamente 435 nm, enquanto a segunda banda, menos energética, não é possível localizar o seu baricentro pois está distorcida por causa do ruído e baixa intensidade. Pela similaridade da banda larga, dá para ver que se encontra na mesma região das bandas mais energéticas dos espectros de excitação das amostras apresentadas anteriormente.

Figura 19 – Espectro de excitação da amostra $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$ (5%)



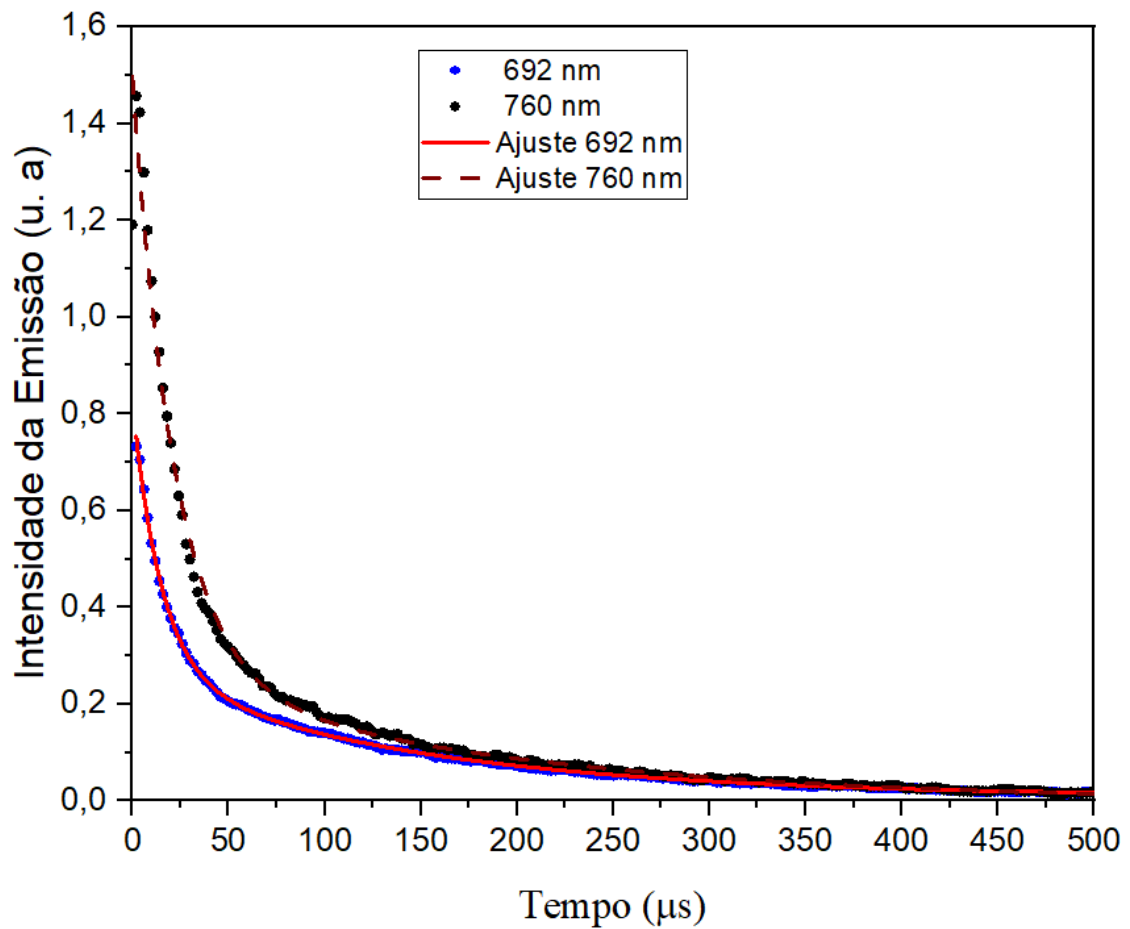
Legenda: Comparação dos espectros de excitação na temperatura ambiente (20 °C), da amostra contendo, 0,1%, 1% e 5% de Cr^{3+} .

Fonte: O autor, 2023.

Tempo de decaimento

A Figura 20 apresenta os dados de decaimento da amostra para os comprimentos de onda de emissão associados à transição ${}^2E ({}^2G) \rightarrow {}^4A_2 ({}^4F)$, 692 nm, e à banda larga da transição ${}^4T_2 ({}^4F) \rightarrow {}^4A_2 ({}^4F)$, 760 nm. As medidas foram realizadas com excitação de 450 nm, moduladas a 200 Hz, com as resoluções de excitação com 3 nm e de emissão com 5 nm.

Figura 20 - Tempo de decaimento da amostra $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$ (5%)



Legenda: Decaimento das linhas de emissão na temperatura ambiente (20 °C), da amostra contendo 5% de Cr^{3+} .
Fonte: O autor, 2023.

Os parâmetros para o ajuste para as bandas 692 nm e 760 nm são apresentados na Tabela 4 a seguir:

Tabela 4 – Parâmetros do Tempo de Decaimento da amostra $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{:Cr}^{3+}$ (5%)

Parâmetros	692 nm	760 nm
A_1	$0,56075 \pm 0,00263$	$1,22913 \pm 0,02392$
τ_1 (μs)	$14,94901 \pm 0,14243$	$21,88259 \pm 0,77326$
A_2	$0,25644 \pm 0,00176$	$0,271 \pm 0,01724$
τ_2 (μs)	$142,56599 \pm 1,85566$	$181,69374 \pm 28,80706$
R-Square (COD)	0,99944	0,9886
Adj. R-Square	0,99943	0,98841

Legenda: Dados obtidos pelo *software* OriginLab dos parâmetros da equação do tempo de decaimento para as bandas de 692 nm e 760 nm.

Fonte: O autor, 2023.

Para as bandas 692 nm e 760 nm, o tempo de decaimento médio são, respectivamente:

$$\langle \tau \rangle_{692} = 118,7628 \cong 119 \mu\text{s} \quad (26)$$

$$\langle \tau \rangle_{760} = 125,2369 \cong 125 \mu\text{s} \quad (27)$$

Os valores do tempo de decaimento da amostra contendo 5% de Cr^{3+} estão bem próximos com os valores do tempo de decaimento da amostra contendo 1% de Cr^{3+} . Seria possível que uma amostra com uma concentração maior de Cr^{3+} apresentasse o tempo de decaimento menor do que o tempo de decaimento da amostra com concentração significativamente menor. Isso porque para concentrações maiores os processos não radiativos são mais competitivos, porém esse fato não foi observado para as amostras estudadas.

CONCLUSÕES

As amostras de β -Ga₂O₃ com as concentrações de 0,1%, 1% e 5% do Cr³⁺ foram sintetizadas pela reação do estado sólido. Foram observadas que conforme aumentava a concentração do íon impureza, a coloração verde das pastilhas foi sendo intensificada.

O espectro de fotoluminescência das amostras a temperatura ambiente, apresenta uma banda larga de emissão na região do infravermelho próximo com baricentro em 715 nm, 732 nm e 765 nm, respectivamente para as amostras com concentrações de 0,1%, 1% e 5% do Cr³⁺. Essa banda larga está associada a transição permitida por spin ${}^4T_2({}^4F) \rightarrow {}^4A_2({}^4F)$ do Cr³⁺ em sítio octaédrico. No entanto, nos espectros de fotoluminescência das amostras contendo 0,1% e 1% de Cr³⁺ foram identificadas as linhas R que estão sobrepostas a banda larga e são associadas a transição proibida por spin ${}^2E({}^2G) \rightarrow {}^4A_2({}^4F)$ do Cr³⁺ em sítio octaédrico, em que o íon passa do spin 2 para 4.

No espectro de excitação das amostras contendo 0,1% e 1% do Cr³⁺ foram observadas duas bandas na região do visível. A transição ${}^4A_2({}^4F) \rightarrow {}^4T_1({}^4F)$ está associada as bandas em 441 nm e 433 nm para as amostras contendo 0,1% e 1% de Cr³⁺, respectivamente, e a transição ${}^4A_2({}^4F) \rightarrow {}^4T_2({}^4F)$ está associada as bandas em 607 nm e 605 nm para as respectivas amostras contendo 0,1% e 1% de Cr³⁺.

A partir da interpretação dos espectros e de acordo com a Teoria do Campo Cristalino e das equações de Tanabe-Sugano, foram obtidos os valores dos parâmetros de Campo Cristalino para as amostras. Os resultados são $Dq = 1647 \text{ cm}^{-1}$, $B = 608 \text{ cm}^{-1}$ e $Dq/B = 2,71$ para a amostra contendo 0,1% de Cr³⁺ e $Dq = 1653 \text{ cm}^{-1}$, $B = 654 \text{ cm}^{-1}$ e $Dq/B = 2,52$ para a amostra contendo 1% de Cr³⁺. Os espectros obtidos exibem as transições ${}^2E({}^2G) \rightarrow {}^4A_2({}^4F)$, que caracteriza como campo forte, e ${}^4T_2({}^4F) \rightarrow {}^4A_2({}^4F)$ que caracteriza como campo fraco, indicando que os íons de Cr³⁺ estão na região de cruzamento entre os estados 2E e 4T_2 .

Os tempos de decaimento foram de 0,22 ms e 0,11 ms respectivamente para as amostras contendo 0,1% e 1%. Essas medidas na ordem de milissegundos são características do Cr³⁺ em sítio octaédrico devido às transições proibidas por spin ${}^2E({}^2G) \rightarrow {}^4A_2({}^4F)$.

O espectro de fotoluminescência e excitação da amostra contendo 5% do Cr³⁺ apresentou uma banda com intensidade muito baixa e ruidosa comparada as outras bandas de emissão e excitação apresentadas, o que impossibilitou o cálculo dos parâmetros de energia.

Portanto, dentre as amostras estudadas, a mais conveniente para a fotoluminescência à temperatura ambiente é a amostra contendo 0,1% de Cr^{3+} por possuir a banda larga ${}^4\text{T}_2$, de maior sinal no espectro de emissão, com intensidade de 80 u.a para resoluções de 4 nm e 20 u.a para resoluções de 2 nm.

O próximo passo será em realizar medidas de fotoluminescência e excitação de $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ contendo outras concentrações, com o objetivo de verificar se há alguma amostra em que a intensidade seja maior que a amostra contendo 0,1% de Cr^{3+} como também se há alguma concentração maior do que a de 1% de Cr^{3+} em que o sinal da luminescência seja baixo, porém maior que o sinal apresentado da amostra de 5%.

REFERÊNCIAS

- 1 PING, L. K.; BERHANUDDIN, D. D.; Mondal, A. K.; Menon, P. S.; Mohamed, M. A. Properties and perspectives of ultrawide bandgap Ga₂O₃ in optoelectronic applications. *Chinese Journal of Physics*, [s. l.], v. 73, p. 195–212, 2021.
- 2 YIN, J. et al. Cathodoluminescent Properties of polycrystalline Ga₂O₃ thin film and its application UV flat panel light source. In: INTERNATIONAL VACUUM NANO-ELECTRONICS CONFERENCE (IVNC), 33., 2020, Lyon, France. [*Proceedings...*]. [Lyon, 2020]. P. 1-2.
- 3 MAIMAN, T.H. Stimulated Optical Radiation in Ruby. *Nature*, [s. l.], v. 187, n. 4736, p. 493-494, 1960.
- 4 COELHO, R. P.; PELINSON, A. F. T. S.; CAMPOS, L. T. S. Capsulotomia YAG laser: indicações, riscos e cuidados. e-Oftalmo. *CBO: Rev Dig Oftalmol.*, [s. l.], v. 3, n. 2, p. 1-7, 2017. DOI 10.17545/e-oftalmo.cbo/2017.88.
- 5 ALI, H. et. al. White light emission from Sm-doped YAG ceramic controlled by the excitation wavelength. *Optics & Laser Technology*, [s. l.], v. 142, p. 107223, 2021.
- 6 BAHL, S.; KUMAR, v.; BIHARI, R. R.; KUMAR, P. Investigations of OSL properties of CaSO₄:Mn phosphor exposed to gamma and beta radiations. *Journal of Luminescence*, [s. l.], v. 181, p. 36-43, 2017.
- 7 FANG, M.-H. et al. Ultra-high-efficiency near-infrared Ga₂O₃:Cr³⁺ phosphor and controlling of phytochrome. *J. Mater. Chem. C*, [s. l.], v. 8, p. 11013-11017, 2020.

- 8 GELLER, S. Crystal Structure of β -Ga₂O₃. *J. Chem. Phys.*, [s. l.], n. 33, p. 676, 1960.
- 9 SHANNON, R. D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallographica Section A*, [s. l.], v. 32, n. 5, p.751-767, 1976.
- 10 MARFUNIN, A. S. *Physics of mineral and inorganic materials: an introduction*. Berlin: Springer, 1979.
- 11 TANABE, Y.; SUGANO, S. On the absorption spectra of complex ion. *Journal of the Physical Society of Japan*, [s. l.], v. 9, n. 5, p. 753-766, 1954a.
- 12 TANABE, Y.; SUGANO, S. On the absorption spectra of complex ion II. *Journal of the Physical Society of Japan*, [S.I.], v. 9, n. 5, p. 766-779, 1954b.
- 13 PERDIGÃO, D. *Teorias atômicas: física e química caminhando juntas*. Disponível em: <https://cultura.secular.com.br/12-nov2008/teoriatom.html>. Acesso em: 12 jul. 2023.
- 14 HENDERSON, B.; IMBUSCH, G. F. *Optical spectroscopy of inorganic solids*. New York: Oxford University Press, 1989.
- 15 SOSMAN, L. P.; ABRITTA, T.; NAKAMURA, O. et al. Luminescence and photoacoustic measurements of β -Ga₂O₃:Cr³⁺. *J. Mater. Sci. Lett.*, [s. l.], v. 14, p. 19–20, 1995.
- 16 TOKIDA, Y.; ADACHI, S. Photoluminescence spectroscopy and energy-level analysis of metal-organic-deposited Ga₂O₃:Cr³⁺ films. *Journal of Applied Physics*, [s. l.], v. 112, n. 6, p. 063522, 2012.

- 17 WALSH, C. G.; DONEGAN, J. F.; GLYNN, T. J.; MORGAN, G. P.; IMBUSCH, G. F.; REMEIKA, J. Luminescence from β -Ga₂O₃: Cr³⁺. *Journal of Luminescence*, [s. l.], v. 40 41, p. 103–104, 1988.
- 18 ZHANG, J.; LIU, Z.; LIN, C.; LIN, J. A simple method to synthesize β -Ga₂O₃ nanorods and their photoluminescence properties. *Journal of Crystal Growth*, [s. l.], v. 280, n. 1-2, p. 99–106, 2005.
- 19 MURAKAMI, S.; HERREN, M.; RAU, D.; MORITA, M. Photoluminescence and decay profiles of undoped and Fe³⁺, Eu³⁺-doped PLZT ceramics at low temperatures down to 10 K. *Inorganica Chimica Acta*, [s. l.], v. 300-302, p. 1014–1021, 2000.
- 20 FUJII, T.; KODAIRA, K.; KAWAUCHI, O.; TANAKA, N.; YAMASHITA, H.; ANPO, M. Photochromic Behavior in the Fluorescence Spectra of 9-Anthrol Encapsulated in Si–Al Glasses Prepared by the Sol–Gel Method. *The Journal of Physical Chemistry B*, [s. l.], v. 101, n. 50, p. 10631–10637, 1997.
- 21 TIPPINS, H. H. Optical and Microwave Properties of Trivalent Chromium in β -Ga₂O₃. *Physical Review*, [s. l.], v. 137, n. 3A, p. A865–A871, 1965.
- 22 LU, Y.-Y.; LIU, F.; GU, Z.; PAN, Z. Long-lasting near-infrared persistente luminescence from β -Ga₂O₃:Cr³⁺ nanowire assemblies. *Journal of Luminescence*, [s. l.], v. 131, n. 12, p. 2784–2787, 2011.
- 23 PEDRO, S. S.; SOSMAN, L. P.; BARTHEM, R. B.; TEDESCO, J. C. G.; BORDALLO, H. N. (2013). Effects of Cr³⁺ concentration on the optical properties of Cs₂NaAlF₆ single crystals. *Journal of Luminescence*, [s. l.], v. 134, n. 100–106, 2013.

- 24 SILVA, M. A. F. M.; SILVA PEDRO, S.; SOSMAN, L. P. Cr³⁺ impurity concentration and excitation dependences of magnesium gallate spinel photoluminescent data. *Journal of Alloys and Compounds*, [s. l.], v. 492, n. 1-2, p. 282–285, 2010.
- 25 BASE de Estruturas Cristalinas (BDEC). Disponível em: https://bdec.dotlib.com.br/inicio_asm/application/5. Acesso em: 12 de julho de 2023.
- 26 HORIBA SCIENTIFIC. *PTI QuantaMaster 300 Plus*. Disponível em: <https://http://www.horiba.com/fileadmin/uploads/Scientific/Fluorescence/Downloads/QM-300.pdf>. Acesso em: 10 de junho de 2023.