

Fotoluminescência em amostras policristalinas de galato de magnésio dopado com Ni²⁺

(Photoluminescence of polycrystalline samples of magnesium gallate doped with Ni²⁺)

L. P. Sosman¹, R. J. M. da Fonseca¹, A. Dias Tavares Jr.¹, T. Abritta²

¹DEQ, Instituto de Física, UERJ, Rua São Francisco Xavier 524, Rio de Janeiro, RJ 20559-900

²Instituto de Física, UFRJ, C.P. 68528, Rio de Janeiro, RJ 21945-970

rauljose@uerj.br

Resumo

São apresentados resultados de fotoluminescência do MgGa₂O₄:Ni²⁺ nas temperaturas ambiente e de nitrogênio líquido. As bandas observadas são atribuídas às transições proibidas por spin, ¹T₂ (¹D) → ³T₂ (³F) e ¹T₂ (¹D) → ³T₁ (³F), no visível e no infravermelho próximo, respectivamente. Espectros de absorção obtidos a partir de medidas de reflectância difusa exibem bandas associadas às transições ³A₂ (³F) → ³T₁ (³F) e ³A₂ (³F) → ³T₂ (³F) e uma fraca estrutura identificada com a transição ³A₂ (³F) → ¹E (¹D). Todas as transições observadas são identificadas com níveis de energia do Ni²⁺ em sítios octaédricos do galato de magnésio. A partir dos diagramas de energia de Tanabe-Sugano para configuração d⁸ foram calculados os parâmetros de campo cristalino, D_q e de repulsão intereletrônica, B e C. Apresentamos também, para efeito de comparação, resultados anteriores dos íons Cr³⁺ (configuração eletrônica d³), Fe³⁺ (d⁵) e Co²⁺ (d⁷) nesta rede hospedeira para amostras preparadas com o mesmo método cerâmico.

Palavras-chave: fotoluminescência, absorção, material cerâmico, metais de transição.

Abstract

The photoluminescence of MgGa₂O₄:Ni²⁺ are presented in this article. The observed bands are attributed to the ¹T₂ (¹D) → ³T₂ (³F) and ¹T₂ (¹D) → ³T₁ (³F) spin-forbidden transitions and located in the visible and infrared regions, respectively. Absorption spectra obtained from diffuse reflectance measurements show bands associated with ³A₂ (³F) → ³T₁ (³F) and ³A₂ (³F) → ³T₂ (³F) transitions and a weak structure assigned to ³A₂ (³F) → ¹E (¹D) transition. All the observed transitions are identified with energy levels of Ni²⁺ in octahedral sites of magnesium gallate. From the Tanabe-Sugano energy diagrams for a d⁸ configuration, the crystal field D_q and interelectronic repulsion B and C parameters were calculated. We also present, for comparison, previous results of Cr³⁺ (d³ electronic configuration), Fe³⁺ (d⁵) and Co²⁺ (d⁷) ions in this host lattice for samples prepared with the same ceramic method.

Keywords: photoluminescence, absorption, ceramic materials, transition metals.

INTRODUÇÃO

Íons de metais de transição quando introduzidos como impurezas substitucionais em materiais isolantes hospedeiros podem apresentar largas bandas de absorção e de luminescência no visível e no infravermelho próximo. As propriedades luminescentes dos metais de transição são úteis para diversas aplicações, que variam de materiais ativos para laser de estado sólido a temperatura ambiente até a fabricação de folhas de papel especial [1, 2]. O Ni²⁺ (configuração eletrônica d⁸) é um íon de metal de transição cuja luminescência não é tão freqüente quanto a do Co²⁺ (d⁷), Cr³⁺ (d³) ou ainda a do Fe³⁺ (d⁵). Este é um fato que justifica o nosso interesse na produção e no estudo de amostras contendo a impureza Ni²⁺. Além disso, os íons Co²⁺, Cr³⁺ e Fe³⁺ em amostras policristalinas de MgGa₂O₄ têm sido estudados recentemente [3-7] e este trabalho busca também

estender este estudo com as propriedades espectroscópicas do MgGa₂O₄:Ni²⁺.

A rede hospedeira MgGa₂O₄ é formada por íons de camadas fechadas. O íon dopante Ni²⁺ tem a valência e o raio atômico (r_{Ni²⁺} = 0,7 Å) com valores próximos ao do íon que será substituído, o Mg²⁺ (r_{Mg²⁺} = 0,66 Å), o que facilita a substituição no processo de dopagem. Entretanto não é rara a ocorrência de redes hospedeiras que não satisfaçam estas exigências. Neste caso a diferença de valência, ou de raios iônicos, é compensada por novas posições dos íons da rede durante o processo de síntese. Quando a impureza é inserida na rede, os níveis de energia são desdobrados e muitos destes novos estados dependem fortemente do potencial gerado pelos ânions vizinhos (campo cristalino). Esta dependência, associada com pequenas diferenças estruturais no sítio de ocupação do dopante, origina as largas bandas observadas, denominadas bandas vibracionais. Transições

luminescentes deste íon têm sido apresentadas na literatura, para alguns materiais óxidos. Para o MgO, foi verificada uma banda de emissão em baixas temperaturas situada na região do infravermelho, mais precisamente no intervalo de comprimento de onda entre 1316 nm e 1409 nm [8, 9]. Por sua vez, no $Gd_3Ga_5O_{12}$ e $CaY_2Mg_2Ge_3O_{12}$ estas bandas encontram-se nas regiões de 1434 nm a 1520 nm e de 1410 nm a 1520 nm, respectivamente [10-12]. Para os dois primeiros materiais, a oscilação laser ocorre em temperaturas inferiores a 100 K, enquanto para o último material a oscilação laser não foi observada. Em todos os casos, a emissão laser na temperatura ambiente não ocorre, pois a absorção do estado fundamental superpõe com o alcance espectral de emissão. Ainda nestes materiais, os sítios ocupados pelo Ni^{2+} possuem uma simetria octaédrica e, para o $Gd_3Ga_5O_{12}$, ocorre ainda um processo de compensação de carga visto que o Ga é um íon trivalente.

MATERIAIS E MÉTODOS

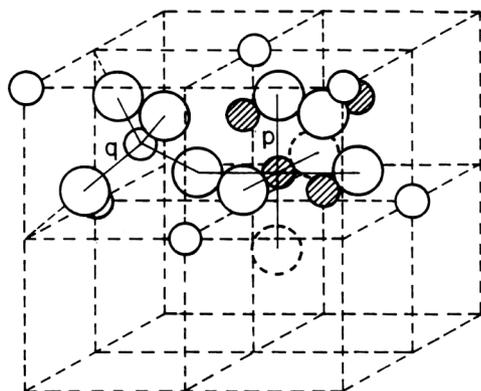


Figura 1: Estrutura espinel. Os cátions Mg^{2+} e Ga^{3+} são distribuídos pelos sítios coordenados octaédricamente (p) e tetraédricamente (q) pelos ânions O^{2-} .

[Figure 1: Spinel structure. The Mg^{2+} and Ga^{3+} cations are distributed on octahedrally (p) and tetrahedrally (q) sites coordinated by O^{2-} anions.]

As amostras policristalinas usadas nesse trabalho foram produzidas por reação de estado sólido entre os óxidos MgO, β - Ga_2O_3 e uma quantidade conveniente de $Ni(OH)_2$. O tratamento térmico foi realizado a 1400 °C em um período de 24 horas. O galato de magnésio tem estrutura espinel parcialmente invertida [13]. Em um artigo anterior [14], a estrutura espinel foi descrita como uma classe de materiais AB_2O_4 nos quais existem duas posições para os cátions A^{2+} e B^{3+} . No espinel normal, os íons de oxigênio são dispostos em um arranjo cúbico de face centrada com os cátions metálicos nos interstícios (Fig. 1). A célula unitária contém 32 oxigênios com 96 interstícios, onde 32 destes sítios são coordenados octaédricamente (íons B) e os outros

64 são coordenados tetraédricamente (íons A). No espinel intermediário ou parcialmente invertido, os cátions A^{2+} and B^{3+} são distribuídos randomicamente sobre os sítios tetraédricos e octaédricos. Os espinéis invertidos são aqueles nos quais os sítios tetraédricos são ocupados por cátions B^{3+} e os sítios octaédricos são ocupados randomicamente por cátions A^{2+} e B^{3+} . A ocupação dos sítios octaédricos por cátions divalentes perturba a rede. O espinel $MgGa_2O_4$ pertence ao grupo espacial cúbico O_h^7 ($Fd\bar{3}m$) com simetria pontual T_d ($\bar{4}3m$) para os sítios tetraédricos e D_{3d} ($\bar{3}m$) para os octaédricos e com parâmetro de célula $a = 8,286$ Å. A ocupação determinada para a população de Mg^{2+} foi de $16 \pm 2\%$ em sítios tetraédricos e de $81 \pm 1\%$ em sítios octaédricos [13-15].

A formação do composto foi verificada por difração de raios X usando um difratômetro de pó Siemens tipo F equipado com um tubo de cobalto e monocromador. Os dados obtidos foram comparados com aqueles da literatura, mostrando a formação do composto desejado [16]. Os dados ópticos foram obtidos usando um espectrômetro Spex, modelo 1702, para varrer a emissão da amostra. Para as medidas de luminescência empregamos como fonte de excitação um laser de hélio-neônio (632.8 nm) com 15 mW de potência e filtros ópticos para cortar possíveis linhas de interferência de ordem superior. O feixe de excitação foi modulado em amplitude por um modulador eletromecânico PAR 191 com velocidade variável. O detector utilizado nestas medidas foi um RCA 7102 refrigerado, conectado a um amplificador-retificador sensível a fase EGG 5209, interfaceado a um PC para a armazenagem e tratamento de dados. As medidas de absorção foram feitas com uma lâmpada de tungstênio de 100 W. Os valores de tempo de vida do estado excitado foram obtidos pelo método de deslocamento de fase.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Em simetria octaédrica, o desdobramento dos níveis de energia da configuração eletrônica d^8 é descrito pelo diagrama de Tanabe-Sugano [17], mostrado na Fig. 2. Para esta configuração, o termo de menor energia 3F desdobra-se no nível fundamental 3A_2 e em dois níveis excitados, 3T_2 e 3T_1 . O termo de energia imediatamente superior 1D , desdobra-se em dois níveis, 1E e 1T_2 . Para sistemas com campo cristalino fraco o primeiro estado excitado é o 3T_2 , enquanto que para sistemas de campo cristalino intermediário ou forte o estado excitado inferior é o 1E (1D).

O espectro de absorção do $MgGa_2O_4$ com 0,5 % de Ni^{2+} obtido a partir da reflectância difusa a temperatura ambiente é mostrado na Fig. 3.

Neste espectro observamos uma larga e intensa banda com baricentro em 618 nm e uma outra banda menos intensa com máximo de intensidade em 992 nm. A banda de menor energia corresponde à transição permitida por spin 3A_2

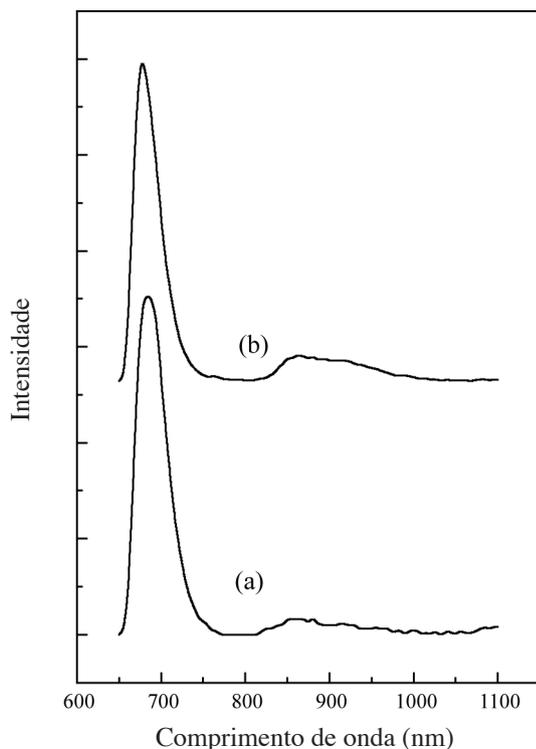


Figura 4: Espectros de luminescência do MgGa_2O_4 com 0,5% de Ni^{2+} a (a) temperatura ambiente (b) 77 K.

[Figure 4: Luminescence spectra of MgGa_2O_4 with 0.5% of Ni^{2+} at (a) room temperature and (b) 77 K.]

a posição desta banda seria ajustada em 387 nm. Fazendo a conversão em energia, em unidades de cm^{-1} , o erro entre a estimativa experimental e o ajuste teórico é da ordem de 2%.

Os espectros de fotoluminescência da amostra são exibidos na Fig.4. Na temperatura ambiente, Fig.4 (a), observamos uma banda intensa na região do vermelho, centrada em 685 nm, que se estende até o infravermelho próximo. Esta banda é associada à transição ${}^1\text{T}_2 ({}^1\text{D}) \rightarrow {}^3\text{T}_2 ({}^3\text{F})$. A hipótese é que o íon é excitado até o nível ${}^3\text{T}_1 ({}^3\text{P})$ a partir do qual decai não-radiativamente para o estado imediatamente inferior ${}^1\text{T}_2 ({}^1\text{D})$. Observamos também uma outra banda muito mais fraca e larga, com máximo de intensidade em torno de 878 nm, correspondendo à transição ${}^1\text{T}_2 ({}^1\text{D}) \rightarrow {}^3\text{T}_1 ({}^3\text{F})$. Na Fig. 4 (b) é mostrado o espectro de fotoluminescência a 77 K. As atribuições das transições observadas são idênticas àquelas feitas para o espectro a temperatura ambiente. A diferença percebida entre os espectros é o suave deslocamento das bandas para a região de maior energia. A transição ${}^1\text{T}_2 ({}^1\text{D}) \rightarrow {}^3\text{T}_2 ({}^3\text{F})$ é localizada agora em 677 nm, enquanto a transição ${}^1\text{T}_2 ({}^1\text{D}) \rightarrow {}^3\text{T}_1 ({}^3\text{F})$ tem máximo de energia em 863 nm. Quando convertidos em energia, o deslocamento da transição ${}^1\text{T}_2 ({}^1\text{D}) \rightarrow {}^3\text{T}_2 ({}^3\text{F})$ entre a temperatura ambiente e 77 K é de 172 cm^{-1} , enquanto que o deslocamento da transição ${}^1\text{T}_2 ({}^1\text{D}) \rightarrow {}^3\text{T}_1 ({}^3\text{F})$ é de 197 cm^{-1} . Esta diferença pode ser explicada pela largura das bandas de menor energia assim

como pelo fato destas serem bastante fracas, dificultando a identificação do baricentro. Os tempos de vida medidos para a transição ${}^1\text{T}_2 ({}^1\text{D}) \rightarrow {}^3\text{T}_2 ({}^3\text{F})$ a temperatura ambiente e a 77 K foram da ordem de 1,3 ms. Este valor é esperado para sistemas óxidos dopados com Ni^{2+} e a independência do tempo de vida radiativo com a temperatura nesta região já foi observada anteriormente [20, 21]. Portanto, a eficiência quântica a temperatura ambiente, γ , estimada pela razão $\gamma = \tau_{300\text{K}}/\tau_{77\text{K}}$ [1] é próxima da unidade. O método utilizado para a obtenção do tempo de vida radiativo foi o deslocamento de fase, o qual apresenta um erro da ordem de 10%.

A rede MgGa_2O_4 foi utilizada anteriormente como hospedeira dos íons Cr^{3+} (configuração eletrônica d^3), Fe^{3+} (d^5) e Co^{2+} (d^7), sendo todas as amostras preparadas com o mesmo método, descrito neste trabalho [3-5]. As preocupações principais quando se trabalha no preparo de amostras é obter a rede desejada evitando-se tanto quanto possível a formação de fases espúrias e, além disso, garantir que não ocorra contaminação com outras impurezas. Foi mencionado anteriormente que o Ni^{2+} é um íon cuja luminescência é menos freqüente do que a do Co^{2+} , do Fe^{3+} ou, principalmente, a do Cr^{3+} . Com isso, apresentamos na Fig. 5 os espectros de luminescência a 77 K da amostra dopada com (a) Ni^{2+} , (b) Cr^{3+} , (c) Co^{2+} e (d) Fe^{3+} . Para o íon Cr^{3+} em sítio octaédrico, a banda exibida na figura, localizada em 707 nm, foi associada à transição ${}^2\text{E} ({}^2\text{G}) \rightarrow {}^4\text{A}_2 ({}^4\text{F})$ com tempo de vida radiativo de 5,5 ms. A banda do Co^{2+} tem o baricentro

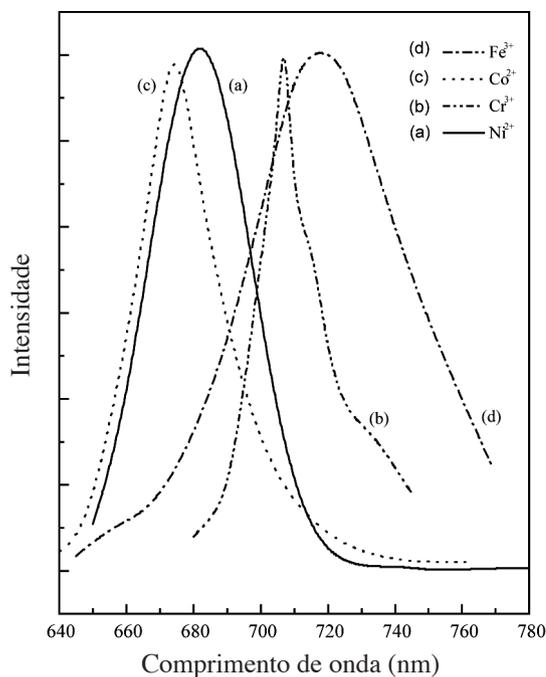


Figura 5: Espectros de luminescência a 77 K do MgGa_2O_4 com (a) Ni^{2+} , (b) Cr^{3+} , (c) Co^{2+} e (d) Fe^{3+} .

[Figure 5: Luminescence spectra of MgGa_2O_4 at 77 K with (a) Ni^{2+} , (b) Cr^{3+} , (c) Co^{2+} and (d) Fe^{3+} .

em 675 nm, tempo de vida de 4 μ s e foi identificada com a transição ${}^4T_1 ({}^4P) \rightarrow {}^4A_2 ({}^4F)$. Por último, a banda centrada em 720 nm corresponde à transição ${}^4T_1 ({}^4G) \rightarrow {}^6A_1 ({}^6S)$ com tempo de vida de 4 ms. Tanto para o Co^{2+} quanto para o Fe^{3+} , a análise dos resultados indicou que os íons impureza ocupavam sítios de simetria tetraédrica na rede hospedeira. As distâncias em energia entre a banda do Ni^{2+} e as bandas do Cr^{3+} , Co^{2+} e Fe^{3+} são dadas respectivamente por 623 cm^{-1} , 44 cm^{-1} e 882 cm^{-1} . Embora a distância em energia entre as transições do Co^{2+} e do Ni^{2+} seja relativamente pequena, a diferença na ordem de grandeza entre os tempos de vida mostra que uma das transições é permitida (caso do cobalto divalente) e a outra é proibida (caso do níquel). Assim sendo, pelo formato das bandas, pela distância em energia entre elas, e pelo tempo de vida de cada estado excitado, pode-se perceber claramente que não existe evidência de contaminação por qualquer dos outros íons na amostra de Ni^{2+} .

CONCLUSÕES

Neste trabalho investigamos as propriedades ópticas do Ni^{2+} no $MgGa_2O_4$ a temperatura ambiente e a 77 K. Os espectros de luminescência apresentam duas bandas, uma intensa na região do vermelho, associada à transição ${}^1T_2 ({}^1D) \rightarrow {}^3T_2 ({}^3F)$ e outra, mais fraca, correspondendo à transição ${}^1T_2 ({}^1D) \rightarrow {}^3T_1 ({}^3F)$. O formato das bandas e os tempos de vida permanecem constantes para ambas as temperaturas. A partir das bandas de absorção, os parâmetros de energia obtidos foram $Dq = 1008$ cm^{-1} , $B = 824$ cm^{-1} e $C = 3355$ cm^{-1} , os quais são valores típicos do Ni^{2+} em sistemas óxidos com coordenação octaédrica. A relativa simplicidade na obtenção do composto, a alta eficiência quântica da transição mais intensa e as largas bandas de emissão observadas mostram que esse sistema é bastante conveniente para a utilização como meio ativo sintonizável nas regiões do visível e do infravermelho próximo.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a FAPERJ e FINEP pelo suporte financeiro.

REFERÊNCIAS

- [1] S. Kück, *Appl. Phys.* **72** (2001) 515.
 - [2] W. K. Zawawy, M. M. Ibrahim, M. G. El-Meligy, *Tappi J.* **4** (2004) 3.
 - [3] L. P. Sosman, T. Abritta, *Sol. State Commun.* **82** (1992) 801.
 - [4] L. P. Sosman, T. Abritta, O. Nakamura, M. M. F. D'Aguiar Neto, *Phys. Stat. Sol. (a)* **147** (1995) k107.
 - [5] L. P. Sosman, A. Dias Tavares Jr., P. S. Silva, T. Abritta, *Phys. Stat. Sol. (a)* **176** (1999) 1085.
 - [6] L. P. Sosman, A. Dias Tavares Jr., T. Abritta, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **33** (2000) L19.
 - [7] L. P. Sosman, T. Abritta, A. C. Pereira, H. Vargas, *Chem. Phys. Letters* **227** (1994) 485.
 - [8] P. F. Moulton, *Handbook of Laser Science and Technology I, Lasers and Masers*, Ed. N. J. Weber (Chemical Rubber Co., Boca Raton 1982) 60.
 - [9] R. Moncorgé, T. Benyattou, *Phys. Rev. B* **37** (1988) 9186.
 - [10] J. Koëtke, K. Petermann, G. Hüber, *J. Lumin.* **60-61** (1994) 197.
 - [11] A. Brenier, C. Madej, *Phys. Rev. B* **49** (1994) 28.
 - [12] P. F. Moulton, *IEEE J. Quantum Electron.* **18** (1982) 1185.
 - [13] J. E. Weinderborner, N.R. Stemple, Y. Okaya, *Acta Cryst.* **20** (1966) 761.
 - [14] J. J. Brown, *J. Electrochem. Soc.* **3** (1967) 245.
 - [15] C. W. Hoffman, J. J. Brown, *J. Inorg. Nuclear Chem.* **30** (1968) 63.
 - [16] Powder Diffraction File 1994 JCPDS-ICDD 10-113.
 - [17] Y. Tanabe, S. Sugano, *J. Phys. Soc. Japan* **9** (1954) 753.
 - [18] N. V. Kuleshov, V. G. Shcherbytsky, V. P. Mykhailov, S. Kück, J. Koetke, K. Petermann, G. Huber, *J. Lumin.* **71** (1997) 265.
 - [19] V. P. Solntsev, E. V. Pestryakov, A. I. Alimpiev, E. G. Tsvetkov, V. N. Matrosov, V. I. Trunov, V. V. Petrov, *Opt. Mater.* **24** (2003) 519.
 - [20] S. A. Payne, *Phys. Rev. B* **41** (1990) 6109.
 - [21] J. F. Donegan, F. J. Bergin, T. J. Glynn, G. F. Imbusch, J. P. Remeika, *J. Lumin.* **35** (1986) 57.
- (*Rec. 03/10/2005, Ac. 09/12/2005*)