

Fotoluminescência no infravermelho da cerâmica galato de magnésio dopada com cromo trivalente

L. P. SOSMAN¹, R. J. M. da FONSECA¹, A. DIAS TAVARES JR¹, R. B. BARTHEM², T. ABRITTA²

¹Instituto de Física – Universidade do Estado do Rio de Janeiro
Rua São Francisco Xavier 524. Maracanã, Rio de Janeiro, RJ. CEP: 20559-900

e-mail: sosman@uerj.br, rauljose@uerj.br, tavares@uerj.br

²Instituto de Física – Universidade Federal do Rio de Janeiro
CP: 68528. Ilha do Fundão, Rio de Janeiro, RJ. CEP: 21941-972

e-mail: barthem@if.ufrj.br, abritta@if.ufrj.br

RESUMO

Amostras policristalinas de MgGa_2O_4 dopadas com Cr^{3+} são investigadas por espectroscopia de luminescência e luminescência de excitação sob as temperaturas 4,2 K, 77 K e ambiente. Nos espectros observamos bandas de fotoluminescência nas regiões do vermelho e do infravermelho próximo, associadas às transições eletrônicas ${}^2E({}^2G) \rightarrow {}^4A_2({}^4F)$ e ${}^4T_2({}^4F) \rightarrow {}^4A_2({}^4F)$ dos íons trivalentes de cromo em sítios de coordenação octaédrica. Os espectros de fotoluminescência do MgGa_2O_4 contendo 1% de Cr^{3+} apresentam picos estreitos de intensidade na região de maior energia e várias estruturas sobre uma larga e intensa banda na região de menor energia. Os picos são atribuídos à transição proibida por spin ${}^2E({}^2G) \rightarrow {}^4A_2({}^4F)$ e as bandas largas são associadas à transição ${}^4T_2({}^4F) \rightarrow {}^4A_2({}^4F)$ do Cr^{3+} em sítios octaédricos. Nos espectros de emissão também surgem linhas estreitas na região de alta energia atribuídas à presença do composto $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$. Os espectros de excitação exibem duas bandas largas. A de menor energia é identificada com a transição ${}^4A_2({}^4F) \rightarrow {}^4T_2({}^4F)$, enquanto a banda de maior energia é associada com a transição ${}^4A_2({}^4F) \rightarrow {}^4T_1({}^4F)$. A partir das posições em energia das bandas de excitação, podemos calcular os parâmetros de campo cristalino, $Dq = 1780 \text{ cm}^{-1}$ e de Racah $B = 630 \text{ cm}^{-1}$ e $C = 2820 \text{ cm}^{-1}$. Os resultados mostram que o material apresenta sítios de campo cristalino alto e intermediário para os íons Cr^{3+} .

Palavras chaves: Cerâmicas, materiais ópticos, fotoluminescência.

Infrared photoluminescence of magnesium gallate ceramics doped with trivalent chromium

ABSTRACT

Polycrystalline MgGa_2O_4 samples doped with Cr^{3+} are investigated by luminescence and excitation spectroscopy at 4.2 K, 77 K and room temperature. In the spectra we observe photoluminescence bands in red and near infrared spectral regions, associate to the ${}^2E({}^2G) \rightarrow {}^4A_2({}^4F)$ and ${}^4T_2({}^4F) \rightarrow {}^4A_2({}^4F)$ electronic transitions of trivalent chromium ions in octahedral sites. The luminescence spectra of the MgGa_2O_4 with 1% of Cr^{3+} present narrow peaks in the higher energy region and some structures on a wide band in the lower energy region. The peaks are attributed to the spin forbidden ${}^2E({}^2G) \rightarrow {}^4A_2({}^4F)$ electronic transition and the broad bands are associates to the spin allowed ${}^4T_2({}^4F) \rightarrow {}^4A_2({}^4F)$ electronic transition of Cr^{3+} in octahedral sites. In the emission spectra narrow lines appear at high energy region and are attributed to the presence of the $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$ compound. The excitation spectra show two broad bands. The lower energy band is identified with the ${}^4A_2({}^4F) \rightarrow {}^4T_2({}^4F)$ while the higher energy band is associated to ${}^4A_2({}^4F) \rightarrow {}^4T_1({}^4F)$ electronic transition. From the excitation bands energy positions we calculate the crystal field $Dq = 1780 \text{ cm}^{-1}$ and Racah $B = 630 \text{ cm}^{-1}$ and $C = 2820 \text{ cm}^{-1}$ parameters. The results show that the material presents both high and intermediate crystal-fields for these ions.

Keywords: Ceramics, optical materials, photoluminescence.

1 INTRODUÇÃO

Nos sólidos em geral, e nas matrizes isolantes de óxidos em particular, as propriedades físicas são relacionadas a defeitos pontuais que surgem na formação do composto, pela inserção na rede hospedeira de impurezas intersticiais, ou ainda por defeitos gerados por irradiação das amostras. No caso de isolantes dopados com metais de transição tais como cromo, ferro, cobalto, níquel e manganês, a característica óptica mais importante é a presença de largas bandas de luminescência e de absorção, nas regiões do visível e do infravermelho próximo. As redes hospedeiras são formadas por íons de camadas fechadas, com pelo menos um íon de mesma valência e raio atômico com valor próximo ao do íon dopante, para facilitar a inserção substitucional da impureza. Quando as valências são diferentes, ocorrem arrumações nas posições iônicas durante o processo de síntese do composto (compensação de carga) e/ou mudanças estruturais no sítio de ocupação, causadas pela diferença nos raios iônicos. Com o íon dopante inserido na rede hospedeira, os seus níveis de energia são desdobrados e muitos destes novos estados dependem de forma diferente do potencial eletrostático (campo cristalino) gerado pelos íons da primeira vizinhança. As transições entre dois estados que apresentam diferentes dependências com o campo cristalino [1-4] originam as largas bandas de emissão luminescente e absorção óptica observadas para estes materiais, que são chamadas de bandas vibrônicas. Estas bandas permitem aplicações que vão desde materiais ativos para laser de estado sólido a temperatura ambiente até a fabricação de folhas de papel especial e aplicações em dosimetria das radiações. Materiais dopados com Cr^{3+} (configuração eletrônica d^3) tem sido investigados por sua luminescência intensa e estabilidades química e termodinâmica [1-11]. No Cr^{3+} os elétrons $3d$ estão em uma camada incompleta e por isso interagem fortemente com os íons vizinhos (campo cristalino) e tem as suas propriedades ópticas diretamente afetadas por propriedades dinâmicas e estáticas da rede no qual estão inseridos.

O objetivo principal na pesquisa de sistemas dopados com Cr^{3+} , reportado na literatura atual, é a produção de um sistema laser-ativo que funcione em temperatura ambiente, que seja sintonizável em uma ampla região do espectro, com grande eficiência e baixo custo. Até os dias de hoje, o mais eficiente laser de estado sólido é o de $\text{Be}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_3)_6:\text{Cr}^{3+}$, com emissão entre 720 e 840 nm, com pico de intensidade em 768 nm e eficiência de 64% [5, 6], seguido pelo laser de $\text{LiCaAlF}_6:\text{Cr}^{3+}$, com emissão também entre 720 e 840 nm, mas com máximo de intensidade em 780 nm e eficiência de 54% [7]. Os sistemas com emissões mais largas são o $\text{LiSrAlF}_6:\text{Cr}^{3+}$, entre 780 e 1010 nm com máximo em 825 nm e eficiência de 36% [8, 9] e o $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}:\text{Cr}^{3+}$, sintonizável entre 862 e 1107 nm com pico em 968 nm e eficiência de 10% [10, 11]. Como pode ser visto, a obtenção de um novo material com emissão localizada abaixo de 700 nm, no intervalo visível, seria interessante. O laser $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Mn}^{3+}$ (YAG: Mn^{3+}) emite entre 600 e 800 nm, com máximo de intensidade em 640 nm, entretanto com eficiência muito baixa, (<1%) [1], quando comparada com sistemas dopados com Cr^{3+} . Além disso, íons Cr^{3+} são bastante estáveis durante a síntese dos cristais, enquanto os íons Mn^{3+} têm baixa estabilidade, originando outros compostos com Mn^{2+} e Mn^{4+} . Este fato, além de dificultar a interpretação espectral pode causar uma diminuição adicional na eficiência do laser. Por essas razões, investigamos a fotoluminescência do MgGa_2O_4 (galato de magnésio) dopado com Cr^{3+} . No espinel MgAl_2O_4 , similar ao MgGa_2O_4 , foi observada uma coloração verde intensa, associada à transição ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_2$ de íons Cr^{3+} em campo cristalino fraco, à inversão da ocupação dos cátions e a não-estequiometria da amostra [12-14]. Um verde intenso é também observado no $\text{MgGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$, o que mostra que as suas propriedades ópticas são similares àquelas do $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$ [12, 14-17], com os íons de cromo trivalente ocupando quase exclusivamente posições octaédricas na estrutura. Em simetria octaédrica o desdobramento dos níveis de energia da configuração eletrônica d^3 é descrito pelo diagrama de Tanabe-Sugano [13], mostrado na Figura 1.

Para esta configuração, o termo fundamental do íon livre, 4F , é desdobrado pelo campo cristalino no estado inferior de energia ${}^4A_2(t_2^3)$ e em dois níveis excitados de configuração eletrônica t_2^2e , os estados 4T_2 e 4T_1 . Os primeiros termos excitados, em ordem crescente de energia são o 4P e 2G . O termo 4P se transforma no estado ${}^4T_1(t_2e^2)$, enquanto o termo 2G é desdobrado pelo campo nos estados de configuração eletrônica t_2^3 , 2E , 2T_1 , 2T_2 e 2A_1 . Para sistemas ópticos com campos cristalinos fracos, o primeiro estado excitado é ${}^4T_2({}^4F)$ e, para campos cristalinos fortes, o primeiro estado excitado é ${}^2E({}^2G)$. A região de Dq/B próxima ao cruzamento entre os níveis 2E e 4T_2 é chamado de campo cristalino intermediário. Quando embebido em campo cristalino intermediário, o íon excitado pode relaxar a partir do estado 2E ou do 4T_2 . Por isso, a luminescência e a excitação dependem da posição relativa entre estes níveis de energia. Resultados ópticos para transições do Cr^{3+} em campos cristalinos fracos mostram uma larga banda no infravermelho próximo associada com a transição ${}^4T_2({}^4F) \rightarrow {}^4A_2({}^4F)$ do Cr^{3+} em sítios octaédricos [12, 14]. Os espectros podem também exibir linhas estreitas associadas com a transição proibida por spin ${}^2E({}^2G) \rightarrow {}^4A_2({}^4F)$ [1], de campo cristalino forte.

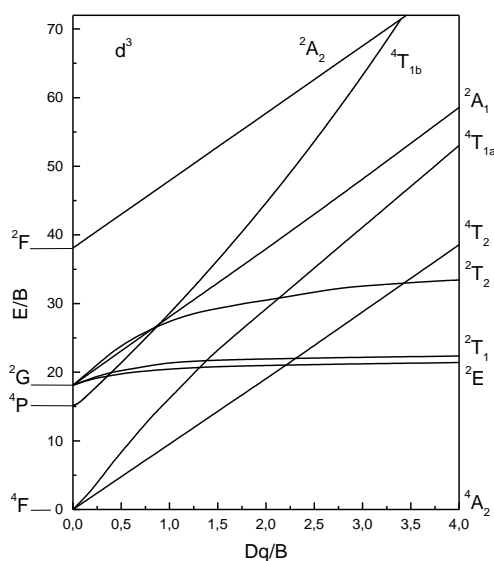


Figura 1: Diagrama de energia de Tanabe-Sugano para íons d^3 .

2 MATERIAIS E MÉTODOS

O galato de magnésio tem uma estrutura espinel parcialmente invertida [18, 19]. Esta estrutura foi descrita como uma classe de materiais AB_2O_4 nos quais existem duas posições para os cátions A^{2+} e B^{3+} . Em um espinel normal os íons de oxigênio estão posicionados em um arranjo cúbico de face centrada com os íons metálicos nos interstícios. A célula unitária contém 32 oxigênios com 96 interstícios; 32 destes são sítios de coordenação octaédrica (íons B^{3+}) e outros 64 são tetraédricos (íons A^{2+}). No espinel intermediário os cátions A^{2+} e B^{3+} são distribuídos aleatoriamente entre os sítios tetraédricos e octaédricos. Os espinéis invertidos são aqueles nos quais os sítios tetraédricos são ocupados por cátions B e os sítios octaédricos são aleatoriamente ocupados por cátions A^{2+} e B^{3+} . A ocupação dos sítios octaédricos por cátions divalentes perturba a rede. A estrutura do $MgGa_2O_4$ foi determinada com a célula unitária pertencendo ao grupo espacial $Fd\bar{3}m$ e parâmetro de célula $a = 8,286 \text{ \AA}$. A população de íons Mg^{2+} é $16 \pm 2\%$ em sítios tetraédricos e $81 \pm 1\%$ em sítios octaédricos [18-20]. O diagrama de fase mostra a possibilidade da ocorrência de $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ junto com o composto principal $MgGa_2O_4$ [19]. Este fato foi confirmado em nossa amostra através de difração de raios X e medidas ópticas [15, 21, 22]. A presença do $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ junto com o $MgGa_2O_4$ certamente introduz uma perturbação adicional nos espectros observados, desde que as propriedades espectroscópicas do sistema dependem do arranjo dos ânions nas vizinhanças do íon dopante. Além disso, o $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ apresenta uma estrutura cristalina cúbica com parâmetro de célula $a = 10 \text{ \AA}$ [22] com sítios octaédricos Ga^{3+} distorcidos que podem ser ocupados pelos íons Cr^{3+} gerando uma luminescência espúria.

Amostras policristalinas $MgGa_2O_4$ com 1% de Cr^{3+} foram produzidas por reação de estado sólido entre os óxidos ultrapuros, MgO (Riedel de Häen), $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ (Alusuisse) e Cr_2O_3 (Carlo Erba). Para a obtenção de 1 g de composto utilizamos 0,1733 g de MgO, 0,8200 g de Ga_2O_3 , e 0,0067 g de Cr_2O_3 , onde as massas foram calculadas prevendo a formação do composto estequiométrico. Os óxidos componentes foram pulverizados e misturados manualmente em um gral, com um pistilo de ágata, durante três horas, quando então foram prensadas na forma de quatro pequenas pastilhas circulares de 7 mm de diâmetro e 1 mm de espessura, sob quatro toneladas, em uma prensa hidráulica. O tratamento térmico foi realizado em um forno LPA de resistência de grafite, com pressão ambiente e temperatura medida com um termopar de tungstênio x tungstênio com 26% de rênio e com as pastilhas depositadas em um cadinho de alumina. A temperatura máxima de síntese foi 1400°C e o tratamento térmico foi realizado da seguinte forma: quatro horas de tempo de aquecimento da temperatura ambiente até a temperatura máxima, seis horas de permanência na temperatura máxima e quatro horas de resfriamento da temperatura máxima até a temperatura ambiente. Findo o tratamento térmico as amostras foram retiradas do forno e inspecionadas. Verificamos que as pastilhas apresentavam um aspecto homogêneo e coloração verde, característica da valência 3+ do cromo. Uma das pastilhas tratadas foi pulverizada no grau de ágata, para a verificação da formação do composto desejado por difração de raios X. Utilizamos um difratômetro de pó Siemens tipo F, com tubo de cobalto e monocromador de grafite para radiação K_{α} , operando a 40 KV e 20 mA. A amostra teve as suas linhas de

Bragg analisadas com o auxílio de um programa computacional e comparadas com os dados presentes na literatura [23, 24]. Verificou-se a formação do composto pretendido, MgGa_2O_4 , porém acompanhado de um excesso de $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$. A quantidade desta fase espúria foi calculada pela análise dos dados de raios X como sendo menos do que 0,5 % do total de massa formada.

Os espectros de fotoluminescência foram obtidos com o procedimento descrito a seguir. A luz de excitação da amostra nas medidas de luminescência foi a linha 543 nm de um laser He-Ne contínuo. O feixe laser foi modulado em amplitude de onda por um modulador eletromecânico de velocidade variável PAR 191, com frequência de 90 Hz. O modulador gera um sinal elétrico de referência com frequência idêntica a de modulação da luz. A radiação emitida pela amostra incide na fenda de entrada de um espectrômetro MacPherson modelo 2061. Na fenda de entrada foi colocado um filtro CS 2-64 que transmite comprimentos de onda acima de 600 nm, bloqueando assim a linha 543 nm do laser de excitação. A posição da rede de difração do espectrômetro é controlada por um motor de passo com velocidade e posicionamento ajustados por um programa computacional. A rede faz a varredura no intervalo espectral de 650 a 900 nm. Com isso a radiação emitida pela amostra em cada comprimento de onda neste intervalo é direcionada para a fenda de saída do espectrômetro, onde está acoplada uma fotomultiplicadora RCA 31034. O sinal obtido na fotomultiplicadora é enviado para um amplificador-retificador de sinais elétricos (*lock-in*) EGG 5209, que o compara com o sinal de referência enviado pelo modulador. Quando as frequências coincidem, o sinal da fotomultiplicadora é retificado, amplificado e armazenado em um PC. Este sinal é proporcional à intensidade luminosa que atinge a fotomultiplicadora. O espectro de luminescência é então um gráfico de intensidade de emissão da amostra em função do comprimento de onda emitido. Para as medidas com baixas temperaturas posicionamos a amostra na cavidade de um criostato de fluxo de hélio JANIS ST 100 com janelas ópticas de quartzo.

As medidas de excitação da fotoluminescência foram realizadas usando uma lâmpada de Xe de 1000 W (Hanovia 976c0010) como fonte de radiação excitadora, dois monocromadores SPEX 1670 em série, para selecionar um comprimento de onda desta radiação e uma fotomultiplicadora C7151W acoplada à fenda de saída do espectrômetro SPEX 1702. Nestas medidas o espectrômetro é fixado em um comprimento de onda do espectro de emissão da amostra, para que somente este comprimento de onda seja detectado na fotomultiplicadora, enquanto o comprimento de onda da radiação de excitação, modulada em amplitude, é continuamente variado, entre 350 e 650 nm. Na entrada do espectrômetro é colocado um filtro que transmita somente comprimentos de onda acima de 650 nm, e na fenda de saída do conjunto de dois monocromadores é colocado um filtro que bloqueie os comprimentos de onda acima de 650 nm, para que a luz da lâmpada não se sobreponha à emissão da amostra. O registro da variação da intensidade de um comprimento de onda específico do espectro de emissão em função da radiação incidente na amostra é o espectro de excitação. Todos os espectros foram corrigidos pela resposta do sistema experimental de iluminação e detecção.

3 RESULTADOS EXPERIMENTAIS E DISCUSSÃO

O espectro de fotoluminescência a temperatura ambiente do MgGa_2O_4 contendo 1% de Cr^{3+} é mostrado na Figura 2(a). Este espectro apresenta intensidade máxima em 708 nm, com uma linha de menor energia em 717 nm e várias estruturas, sobrepostas em uma larga banda vibrônica. Os picos resolvidos localizados em 708 e 717 nm são atribuídos às linhas R da transição proibida por spin ${}^2E({}^2G) \rightarrow {}^4A_2({}^4F)$ do Cr^{3+} em sítios octaédricos do galato de magnésio [15]. Esta transição, caracterizada por linhas luminescentes estreitas, é relacionada com valores intermediários ou fortes do campo cristalino. Além disso, o valor de 3,62 ms para o tempo de vida da emissão confirma a associação dessas estruturas com transições proibidas por spin. A não-estequiometria do composto pode ser observada pela presença de uma estrutura mais fraca em 690 nm (linha R_1), atribuída à transição ${}^4T_2({}^4F) \rightarrow {}^4A_2({}^4F)$ do $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$ [21]. Entretanto, não podemos observar a linha de menor energia (R_2) do $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$ na Figura 2(a). Como a sua intensidade é menor do que a da linha R_1 , a banda luminescente do $\text{MgGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$, que é mais larga e intensa, se sobrepõe à linha mais fraca R_2 do $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$. O espectro de luminescência a 77 K, mostrado na Figura 2(b), é similar ao espectro a 4,2 K, que será discutido mais tarde. A exceção é o comportamento da linha em 690 nm, que desaparece com a temperatura de 4,2 K. Em um trabalho anterior, foi observada a inversão das intensidades relativas das linhas R do $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ [15]. Na temperatura ambiente a linha de energia maior é mais intensa e na baixa temperatura a intensidade da linha de menor energia torna-se maior. Em nossas medidas de luminescência verificamos que a intensidade da linha em 690 nm diminui conforme a temperatura decresce, até tornar-se extinta entre 50 e 40 K. Na Figura 2(c) observamos o espectro de luminescência a 4,2 K. A linha em 697 nm é associada à transição ${}^2E({}^2G) \rightarrow {}^4A_2({}^4F)$ dos íons Cr^{3+} no $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$. A estrutura não resolvida em 702 nm foi também atribuída ao Cr^{3+} na mesma fase, como descrito em um trabalho prévio [15].

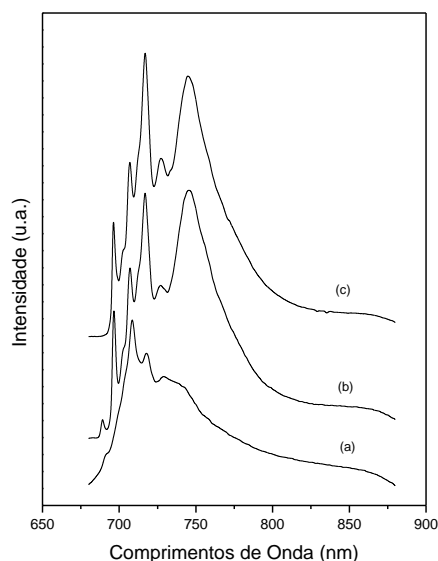


Figura 2: Espectros de fotoluminescência do MgGa_2O_4 com 1% de Cr^{3+} : (a) 300 K, (b) 77 K e (c) 4,2 K.

As estreitas bandas com máximos em 707 e 717 nm foram associadas à transição ${}^2E({}^2G) \rightarrow {}^4A_2({}^4F)$ do Cr^{3+} octaédrico no MgGa_2O_4 . Por outro lado, podemos observar uma larga e intensa banda com baricentro em 745 nm, assim como uma fraca emissão em 727 nm. Estas bandas de energia mais baixas podem ser atribuídas à transição ${}^4T_2({}^4A) \rightarrow {}^4A_2({}^4F)$ do Cr^{3+} em sítios de MgGa_2O_4 octaédricamente coordenados [14, 16, 17, 25, 26] nos quais os estados ${}^4T_2({}^4F)$ e ${}^2E({}^2G)$ estão muito próximos. Na temperatura ambiente o nível ${}^2E({}^2G)$ é populado e a emissão a partir deste nível domina o espectro. Na baixa temperatura, a população do nível 4T_2 torna-se maior e a intensidade da emissão a partir deste nível aumenta. Quando a temperatura diminui, podemos observar a redução na intensidade da linha localizada em 708 nm, em comparação com as linhas localizadas em 718 e 745 nm. Conseqüentemente, acreditamos que os picos localizados em regiões de comprimentos de onda maiores do que 708 nm possam ser atribuídos aos íons Cr^{3+} em sítios não-equivalentes com campo cristalino fraco. Na região de maior energia observamos as linhas R_2 and R_1 do $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{:Cr}^{3+}$ [21] em 690 e 697 nm. Estas linhas têm o mesmo tempo de decaimento, igual a 2,2 ms, e são associadas à transição eletrônica ${}^2E({}^2G) \rightarrow {}^4A_2({}^4F)$. O desdobramento do estado 2E , igual a 150 cm^{-1} , indica uma distorção considerável da simetria octaédrica no sítio do Cr^{3+} e apresenta no $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{:Cr}^{3+}$ magnitude similar à de outros materiais [12, 27]. Embora a quantidade de $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ calculada a partir de dados de difração de raios X seja menor do que 0,5 %, a luminescência dessa fase é indubitavelmente identificada. Várias amostras foram produzidas com diferentes procedimentos, na tentativa de obter a reação completa do $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ com os outros componentes, sem sucesso.

Na Figura 3 exibimos o espectro de excitação da fotoluminescência centrada em 745 nm do $\text{MgGa}_2\text{O}_4\text{:Cr}^{3+}$ a 77 K. Este espectro mostra duas bandas largas, que correspondem a transições permitidas por spin de sistemas d^3 em campos de simetria octaédrica. A banda de menor energia tem máximo de intensidade em 560 nm e é identificada com a transição ${}^4A_2({}^4F) \rightarrow {}^4T_2({}^4F)$, enquanto a banda de maior energia, centrada em 410 nm é associada com a transição ${}^4A_2({}^4F) \rightarrow {}^4T_1({}^4F)$. A partir das posições em energia das bandas de excitação, podemos calcular os parâmetros de energia usuais, isto é, o parâmetro de campo cristalino, Dq , e os parâmetros de Racah, B e C . Para este propósito utilizamos as matrizes de Tanabe-Sugano para configuração d^3 [4, 13]. Dq e B são determinados pelas posições das bandas ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_2$ e ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1$, respectivamente, e C é estimado a partir do melhor ajuste para a posição do nível 2E [4], que depende fracamente do campo cristalino. Obtivemos assim os valores $Dq = 1780\text{ cm}^{-1}$, $B = 630\text{ cm}^{-1}$ e $C = 2820\text{ cm}^{-1}$. O valor $Dq/B = 2,8$ é relacionado com campos cristalinos intermediários e está em concordância com os valores obtidos para outros sistemas com Cr^{3+} octaédrico [12, 14, 25-27].

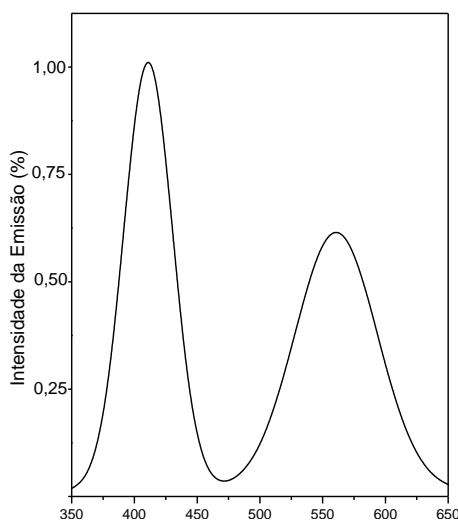


Figura 3: Espectro de excitação da linha em 745 nm, a 77 K do $\text{MgGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$ (1%).

4 CONCLUSÃO

Neste trabalho investigamos a fotoluminescência no infravermelho próximo da amostra $\text{MgGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$, no intervalo de 670 à 850 nm, atribuída ao Cr^{3+} em sítios de coordenação octaédrica. As transições eletrônicas dos íons Cr^{3+} foram identificadas a partir dos espectros de emissão e excitação e foram determinados os parâmetros de campo cristalino $Dq = 1780 \text{ cm}^{-1}$ e de Racah B e C $B = 630 \text{ cm}^{-1}$ e $C = 2820 \text{ cm}^{-1}$. Os resultados permitem concluir que, neste material, o íon Cr^{3+} está embebido em um campo cristalino intermediário, apresentando, por isso, linhas estreitas ao lado de bandas largas em seus espectros de emissão. As linhas estreitas, de campo cristalino forte, são atribuídas à transição ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$, enquanto a transição ${}^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$, do campo cristalino fraco, origina bandas largas que se estendem para comprimentos de onda mais distantes. Os sinais obtidos (em mV) no sistema de detecção da luminescência para os comprimentos de onda de 708, 717 e 745 nm, foram 2,8, 2,2 e 1,7 para o espectro a temperatura ambiente e 2,5, 4,2 e 3,8 para o espectro a 4,2 K. A comparação entre as intensidades integradas das bandas de emissão mostra que 80% da intensidade da emissão a 4,2 K permanece na temperatura ambiente. Este dado torna-se relevante tendo em vista que materiais tecnológicos economicamente viáveis devem funcionar a temperatura ambiente. Com isso, concluímos que o $\text{MgGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$ é um sistema promissor para aplicação como meio ativo de radiação sintonizável em temperatura ambiente.

5 AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à FAPERJ, CNPq e FINEP pelo apoio financeiro e ao Laboratório de Cristalografia do IF-UFRJ, pelas medidas de difração de raios X.

6 BIBLIOGRAFIA

- [1] KÜCK, S., “Laser-Related Spectroscopy of Ion-doped Crystals for Tunable Solid-State Lasers”, *Applied Physics B: Lasers and Optics*, v. 72, n. 5, pp. 515-562, April 2001.
- [2] BARTOLO, B., *Optical Interactions in Solids*. New York, John Wiley & Sons Inc., 1968.
- [3] MARFUNIN, A.S., *Physics of Minerals and Inorganic Materials*, Berlin, Springer-Verlag, 1979.
- [4] HENDERSON, B., IMBUSCH, G. F., *Optical Spectroscopy of Inorganic Solids*, Oxford, Clarendon Press, 1989.

- [5] SHAND, M.L., LAI, S.T., “CW Laser Pumped Emerald Laser”, *IEEE Journal of Quantum Electronics*, v. 20, n. 2, pp. 105-108, Feb. 1984.
- [6] LAI, S.T., “Highly Efficient Emerald Laser”, *Journal of Optical Society of American B*, v. 4, n. 8, pp. 1286-1290, Aug. 1987.
- [7] PAYNE, S.A., CHASE, L.L., NEWKIRK, H.W., *et al.*, “LiCaAlF₆:Cr³⁺: A Promising New Solid State Laser Material”, *IEEE Journal of Quantum Electronics*, v. 24, n.11, pp. 2243-2252, Nov. 1988.
- [8] STALDER, M., CHAI, B.H.T., BASS, M., “The Flashlamp-pumped Cr: LiSrAlF₆ Laser”, *Applied Physics Letters*, v. 58, n. 3, pp. 216-218, Jan. 1991.
- [9] PAYNE, S. A., CHASE, L.L., SMITH, L. K., *et al.*, “Laser Performance of LiSrAlF₆:Cr³⁺”, *Journal of Applied Physics*, v. 66, n. 3, pp. 1051-1056, Aug. 1989.
- [10] LAI, S.T, CHAI, B.H.T., LONG, M., *et al.*, “Room-temperature Near-infrared Tunable Cr- La₃Ga₅SiO₁₄ Laser”, *IEEE Journal of Quantum Electronics*, v. 24, n. 9, pp. 1922-1926, Sep. 1988.
- [11] KAMINSKII, A.A., SHKADAREVICH, A.P., MILL, B.V., *et al.*, “Wide-band Tunable Stimulated-emission from a La₃Ga₅SiO₁₄-Cr³⁺ Crystal”, *Inorganic Materials*, v. 23, n. 4, pp. 618-619, April 1987.
- [12] GARAPON, C., BRENIER, A., MONCORGÉ, R., “Site-selective Optical Spectroscopy of Cr³⁺ Doped Non-stoichiometric Green Spinel MgO-2.6Al₂O₃”, *Optical Materials*, v. 10, n. 3, pp. 177-189, Jul. 1998.
- [13] TANABE, Y., SUGANO, S., “On the Absorption of Complex Ions”, *Journal of the Physical Society of Japan*, v. 9, n. 5, pp. 753-779, 1954.
- [14] DEREŃ, P.J., MALINOWSKI, M., STREK, W., “Site Selection Spectroscopy of Cr³⁺ in MgAl₂O₄ Green Spinel”, *Journal of Luminescence*, v. 68, n. 1-4, pp. 91-103 May. 1996.
- [15] SOSMAN, L.P., ABRITTA, T., NAKAMURA, O., *et al.*, “Luminescence and Photoacoustic Study of MgGa₂O₄:Cr³⁺”, *Physica Status Solidi A- Applied Research*, v. 147, pp. k 107-110, Feb. 1995.
- [16] WOOD, D.L., IMBUSH, G.F.,MACFARLANE, R.M., *et al.*, “Optical Spectrum of Cr³⁺ Ions in Spinels”, *Journal of Chemical Physics*, v. 48, n. 11, pp. 5255-5263, June 1968.
- [17] MIKENDA, W., PREISINGER, A., “N-lines in the Luminescence Spectra of Cr³⁺-doped Spinels: (I) Identification of N-lines”, *Journal of Luminescence*, v. 26, n.1, pp. 53-66, Dec. 1981.
- [18] WEIDENBORNER, J.E., STEMPLE, N. R., OKAYA, Y., “Cation Distribution and Oxygen Parameter in Magnesium Gallate MgGa₂O₄”, *Acta Crystallographica*, v. 20, pp. 761-&part 6, 1966.
- [19] BROWN, J.J., “Manganese-activated Luminescence in the MgO-Al₂O₃-Ga₂O₃ System”, *Journal of the Electrochemical Society*, v. 114, n.3, pp. 245-250, 1967.
- [20] HOFFMAN, C.W.W., BROWN, J.J., “Compound Formation and Mn²⁺-activated Luminescence in Binary Systems R₂O- and RO-Ga₂O₃”, *Journal of Inorganic & Nuclear Chemistry*, v. 30, n. 1, pp. 63, 1968.
- [21] SOSMAN, L.P., ABRITTA, T., NAKAMURA, *et al.*, “Luminescence and Photoacoustic Measurements of β-Ga₂O₃:Cr³⁺”, *Journal of Materials Science Letters*, v. 14, n. 1, pp. 19-20, Jan. 1995.
- [22] GELLER, S., “Crystal Structure of β-Ga₂O₃”, *Journal of Chemical Physics*, v. 33, n. 3, pp. 676-684, Sep. 1960.
- [23] TAUPIN, D., “Powder-diagram Automatic-indexing Routine”, *Journal of Applied Crystallography*, v. 6, pp. 380-385, Oct. 1973.

- [24] Powder Diffraction Data File 1994 JCPDS-ICDD 10-113.
- [25] GLYNN, T.J., IMBUSCH, G.F., WALKER, G., “Luminescence from Cr³⁺ Centers in Forsterite (Mg₂SiO₄)”, *Journal of Luminescence*, v. 48-49, n. 2, pp. 541-544, Jan-Feb. 1991.
- [26] MÄNNIK, J., SILDOS, I., “Spectroscopy study of Cr³⁺ Impurities Embedded into Crystallites of Mullite Glass Ceramics”, *Physica Status Solidi B- Basic Research*, v. 192, n. 1, pp. 193-200, Nov.1995.
- [27] COSTA, V.C., LAMEIRAS, F.S., PINHEIRO, M.V.B., *et al.*, “Laser Spectroscopy and Electron Paramagnetic Resonance of Cr³⁺ Doped Silicate Glasses”, *Journal of Non-Crystalline Solids* v. 273, n. 1-3, pp. 209-214, Aug. 2000.