

Comparison between synthesis methods to obtain magnesium titanate undoped and containing trivalent chromium

Comparação entre métodos de síntese para obtenção do titanato de magnésio puro e contendo cromo trivalente

Article Info:

Article history: Received 2023-11-12/ Accepted 2023-12-16 / Available online 2023-12-22

doi: 10.18540/jcecv19iss10pp17676



Nathália Lima Lins

ORCID: <https://orcid.org/0009-0007-6769-3971>

Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Brasil

E-mail: nathalia.lima.nl40@gmail.com

Nathália Dias da Cunha Santana

ORCID: <https://orcid.org/0009-0009-7152-0293>

Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Brasil

E-mail: nam.santana@hotmail.com

Ada López

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8144-1956>

Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Brasil

E-mail: ada@uerj.br

Lilian Pantoja Sosman

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0145-2714>

Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Brasil

E-mail: sosman@uerj.br

Sandra da Silva Pedro

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8225-5418>

Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Brasil

E-mail: sandrapedro@uerj.br

Resumo

Neste trabalho apresentamos a síntese da cerâmica titanato de magnésio (Mg_2TiO_4) puro e contendo Cr^{3+} como íon ativador através de dois métodos de preparo distintos, a reação de estado sólido e o método do acetato. As amostras foram caracterizadas por difração de raios X e espectroscopia de fotoluminescência. Pretendemos verificar a influência do método de preparo na qualidade das amostras e nas propriedades ópticas do material. O composto foi sintetizado com sucesso em ambos os processos de preparo, e as medidas de fotoluminescência mostram que os perfis dos espectros das amostras puras são bem distintos das amostras contendo Cr^{3+} , e também indicam que a presença do Cr^{3+} como íon ativador aumenta de forma significativa a emissão do composto. Também foi observado um sutil aumento da intensidade do sinal de emissão das amostras preparadas pelo método do acetato quando comparadas com as amostras preparadas por reação de estado sólido.

Palavras-chave: Cerâmicas. Síntese. Difração de raios X. Fotoluminescência.

Abstract

In this work we present the synthesis of magnesium titanate ceramic (Mg_2TiO_4) undoped and containing Cr^{3+} as activator ion through two different preparation methods, the solid-state reaction and the acetate (wet chemical) method. The samples were characterized by X-ray diffraction and photoluminescence spectroscopy. We intend to verify the influence of the preparation method on

the quality of the samples and on the optical properties of the material. The compound was successfully synthesized in both preparation processes, and the photoluminescence measurements show that the spectra of the undoped samples are very different from the samples containing Cr^{3+} and also indicate that the presence of Cr^{3+} as an emitting ion increases significantly the compound emission. A subtle increase in the emission signal intensity of samples prepared by the wet chemical method was also observed when compared to samples prepared by solid-state reaction.

Keywords: Ceramics. Synthesis. X-ray diffraction. Photoluminescence.

1. Introdução

Materiais com estrutura cristalina do tipo espinel são compostos inorgânicos com propriedades atraentes para exploração nos mais diversos campos da engenharia, física do estado sólido e tecnologia em geral. Dentro desta variada gama de compostos se encontra o titanato de magnésio (Mg_2TiO_4), um óxido cerâmico que cristaliza numa estrutura do tipo espinel inverso, onde os átomos de Mg ocupam posições octaédricas e tetraédricas, enquanto os átomos de Ti são encontrados apenas nas posições octaédricas. Sua fórmula estrutural é do tipo $(\text{A}_{1-x}\text{B}_x)^{\text{tet}}(\text{A}_x\text{B}_{2-x})^{\text{oct}}\text{O}_4$, onde x é o grau de inversão (Seko et al., 2010). No caso do espinel inverso, o valor de x é igual a 1, tornando-o uma estrutura com fórmula $(\text{B})^{\text{tet}}(\text{AB})^{\text{oct}}\text{O}_4$. Assim, o titanato de magnésio possui fórmula $(\text{Mg}^{2+})^{\text{tet}}(\text{Mg}^{2+}\text{Ti}^{4+})^{\text{oct}}\text{O}_4$.

A versatilidade do titanato de magnésio tem se mostrado na sua diversificada faixa de aplicações, que vão deste o uso em materiais dielétricos para tecnologia de micro-ondas, em resistores térmicos, antenas, guias de ondas, capacitores para compensação de temperatura, como material refratário, em pigmentos, catálise e purificação de água, entre outras (Silva et al., 2007, Shrestha et al., 2013, Wang et al., 2022). Shrestha (2013) e Ristić (2021) reportam que o material também possui características de um semicondutor, com um *bandgap* relativamente largo (~3,55 eV). Diversos autores relatam que a cerâmica também apresenta características relacionadas a biocompatibilidade (ou seja, seguro para aplicações na área biomédica) e estabilidades química, física e térmica (Ristić et al., 2021, Yang et al., 2021, Jara et al., 2021). Além disso, os reagentes de partida utilizados para a síntese do titanato de magnésio (MgO e TiO_2) são ambientalmente amigáveis, de reduzida toxicidade e custo relativamente baixo, o que torna o material economicamente e ambientalmente seguro para diversas finalidades.

Quando dopados com cátions de metais de transição, os titanatos de magnésio podem apresentar alterações nas suas propriedades usuais, muitas vezes com otimização destas propriedades. O grupo que apresenta o presente trabalho investigou fotoluminescência dessa cerâmica contendo Co^{2+} como íon substitucional e verificou uma melhora nas propriedades fotoluminescentes do material, com o surgimento de uma banda larga na região do vermelho-infravermelho, mais intensa que a banda medida com a amostra sem impurezas (Santana et al., 2022). O composto contendo Mn^{4+} como íon ativador é reportado como um material de longo tempo de vida do estado fluorescente, com aplicações na área de biosensores (Yang et al., 2021), visualização de impressões digitais (Yang et al., 2019, Han et al., 2022) e iluminação para favorecer o crescimento de plantas (Wang et al., 2021). Ristić (2021) reporta as propriedades ópticas do composto contendo Cr^{3+} para aplicações em termometria.

Os titanatos de magnésio normalmente são sintetizados em fase única a partir de altas temperaturas, em geral acima de 1400°C (Silva et al., 2005). Diversos autores reportam o aparecimento da fase pura acompanhada da fase secundária MgTiO_3 quando o composto preparado por reação de estado sólido é submetido a tratamentos térmicos com temperaturas menores (Santana et al., 2022). Entretanto, temperaturas inferiores a 1400°C podem ser usadas na síntese da fase única quando se utilizam métodos químicos, tais como coprecipitação, sol-gel, ou método dos precursores poliméricos (Silva et al., 2005).

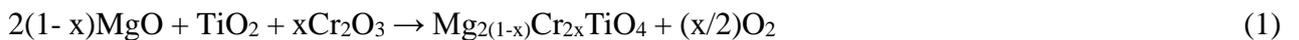
O método do acetato (também chamado de *wet chemical method*) é um método químico muito usado na síntese de compostos supercondutores, mas apenas recentemente explorado na produção de amostras cerâmicas não supercondutoras (Santos et al., 2017). Esta rota de preparo consiste na

coprecipitação de uma solução aquosa contendo ácido acético, onde são inseridos os reagentes óxidos contendo metais de transição. A solução é aquecida e o material resultante é calcinado para remoção da parte orgânica. A seguir o material passa por um segundo tratamento térmico que proporciona a cristalização da estrutura e formação do composto desejado.

Neste trabalho amostras de Mg_2TiO_4 na sua forma pura e contendo Cr^{3+} como íon substitucional foram sintetizados usando as técnicas de reação de estado sólido usual e o método do acetato. As amostras foram caracterizadas por difração de raios X e espectroscopia de fotoluminescência. Pretendemos verificar a influência do método de preparo na qualidade das amostras e nas propriedades fotoluminescentes do material. O composto foi sintetizado com sucesso em ambos os métodos de preparo, entretanto as amostras obtidas pelo método do acetato apresentaram resultados mais vantajosos quando comparados com as sintetizadas por reação de estado sólido.

2. Materiais e Métodos

Realizamos a síntese do titanato de magnésio puro e contendo cromo trivalente usando dois métodos de preparo: reação por estado sólido e método do acetato. Para ambos os métodos, as amostras foram obtidas utilizando os óxidos ultra puros MgO (óxido de magnésio, Riedel de Häen), TiO_2 (óxido de titânio, B. Herzog) e Cr_2O_3 (óxido de cromo, Vetec). As quantidades dos reagentes foram determinadas a partir da seguinte equação estequiométrica, Equação (1):



Onde a estequiometria foi calculada para duas amostras, uma com $x = 0$ e outra com $x = 0,005$. Devido ao MgO ser altamente higroscópico, a sua massa foi usada com 50% em excesso da quantidade estequiométrica.

A síntese por reação de estado sólido é um dos métodos mais usados e conhecidos para a obtenção de amostras cerâmicas. Neste método os reagentes na forma de pó foram homogeneizados em grau de ágata com pistilo por até duas horas. Em seguida a mistura resultante foi pastilhada e compactada a uma pressão axial de 295 MPa, formando pastilhas de 13 mm de diâmetro e 1 mm de espessura. As pastilhas resultantes foram depositadas em cadinhos de alumina e sofreram tratamento térmico em forno de atmosfera ambiente, onde a amostra com $x = 0$ foi colocada a uma temperatura de 1200°C durante 10 horas e a amostra com $x = 0,005$ foi submetida em uma temperatura de 1250 °C durante 6 horas.

Na rota do acetato (também conhecida como *wet chemical method* - “método químico molhado”), os reagentes em pó foram misturados em um béquer contendo uma solução de 50% de ácido acético glacial (CH_3CO_2H) diluído em 50% de água deionizada. A solução foi colocada em uma placa de aquecimento magnética sendo aquecida e misturada entre 70-120°C para evaporação da parte líquida da solução. Após esse procedimento, a mistura resultante foi colocada em uma estufa a 100 °C durante alguns dias para completa secagem do material. O material resultante foi removido da estufa e macerado durante alguns minutos para obtenção de um pó fino. O pó foi enviado para um primeiro tratamento térmico a uma temperatura de 700 °C durante 6 h para remoção da parte orgânica. O pó resultante deste primeiro tratamento foi então pastilhado a uma pressão axial equivalente 295 MPa para obtenção de pastilhas de 13 mm de diâmetro e 1 mm de espessura. Finalmente, as pastilhas foram enviadas para a síntese, que consistiu em um segundo tratamento térmico na temperatura de 1200 °C durante 10 h. Em ambas as etapas, ao final do tratamento térmico após o desligamento do forno as amostras atingiram a temperatura ambiente por inércia.

Uma das pastilhas de cada concentração e cada método foi pulverizada para a realização das medidas de difração de raios X, realizadas na temperatura ambiente, usando um difratômetro Brucker modelo D2 Phaser com radiação $Cu-K\alpha$ ($\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$) operando a 30 kV, 10 mA com

geometria Bragg-Brentano. Os dados foram coletados no intervalo $15^\circ < 2\theta < 65^\circ$ com passo de 0.01° .

As medidas de emissão foram realizadas usando um espectrofluorímetro PTI 300 QuantaMaster equipado com uma lâmpada de Xe pulsada de 75 W, operando a 200 Hz e uma fotomultiplicadora operando na faixa 185-900 nm. A varredura em comprimento de onda foi realizada com fendas de 2 nm e passo de 1 nm. Um filtro Newport 10LWF600B foi utilizado para bloquear o comprimento de onda de excitação e a luz espalhada. Os espectros ópticos foram corrigidos de acordo com a resposta de sensibilidade do equipamento. Todas as medidas foram realizadas na temperatura ambiente.

3. Resultados e discussão

Na Figura 1 vemos as pastilhas obtidas através dos dois métodos de síntese. As pastilhas sintetizadas pelo método do estado sólido são a ES1 ($x = 0$) e ES2 ($x = 0,005$), enquanto que as pastilhas sintetizadas pelo método do acetato são as AC1 ($x = 0$) e AC2 ($x = 0,005$). As amostras com $x = 0$ correspondem ao composto Mg_2TiO_4 , enquanto que as amostras com $x = 0,005$ correspondem ao composto $Mg_{1,99}Cr_{0,01}TiO_4$. Observa-se que as pastilhas com $x = 0$ apresentam uma coloração esbranquiçada e uniforme, enquanto que as pastilhas contendo cromo apresentam aspecto homogêneo com uma coloração esverdeada. O aspecto homogêneo e coloração das pastilhas contendo cromo é um indicativo que o cromo trivalente foi introduzido com sucesso na rede hospedeira durante o processo de síntese.

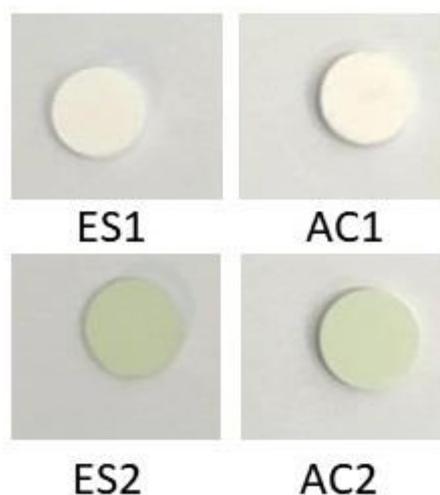


Figura 1 – Amostras preparadas pelo método de reação de estado sólido (ES) e pelo método do acetato (AC). ES1 e AC1 se referem às amostras com $x = 0$. ES2 e AC2 se referem às amostras com $x = 0,005$.

Na Figura 2 são apresentados os difratogramas das amostras com $x = 0$ (a) e $x = 0,005$ (b). O perfil dos difratogramas confirma que todas as amostras são cristalinas, exibindo picos estreitos. Para identificação das fases, os picos mais intensos das amostras foram comparados aos dados extraídos das fichas cristalográficas contidas no ICSD (*Inorganic Crystal Structure Database*), uma base internacional de dados de estruturas cristalográficas assinada pela CAPES e disponível para consulta para os pesquisadores brasileiros.

Os picos de difração mais intensos observados no difratograma de todas as amostras foram atribuídos ao Mg_2TiO_4 , de acordo com a ficha ICSD 82912. Entretanto, nas amostras ES1, ES2 e AC1 foram observados alguns picos de menor intensidade que não estão relacionados ao Mg_2TiO_4 . Estes picos foram identificados como pertencentes ao composto $MgTiO_3$, e foram determinados a partir da comparação com a ficha ICSD 65794. Na Figura 2 os picos marcados com asterisco são pertencentes a esta fase secundária.

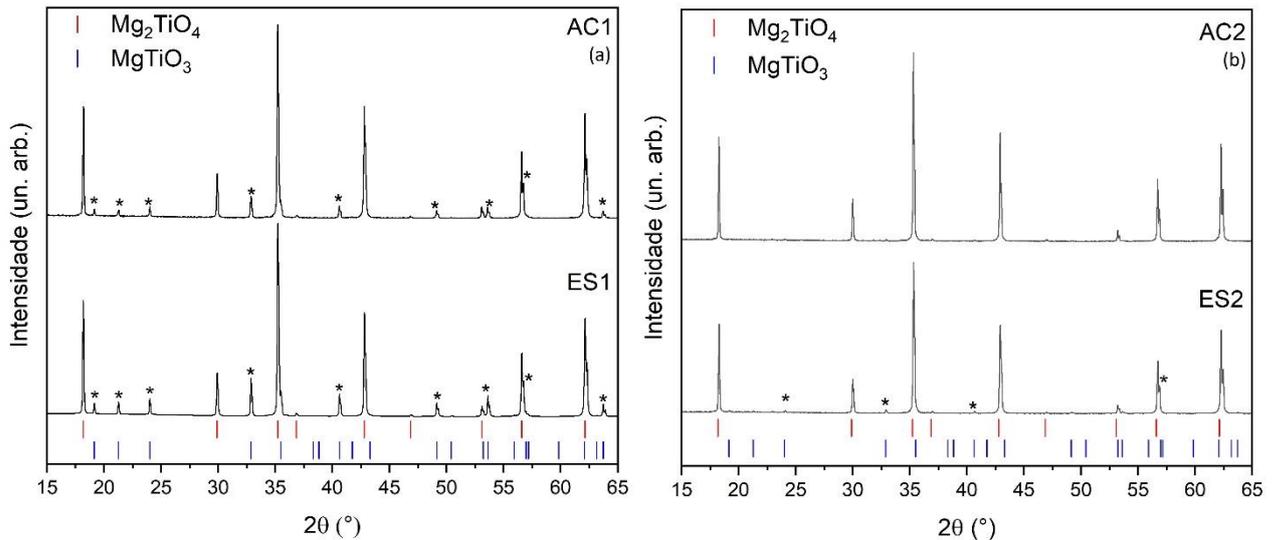


Figura 2 – (a) Difratogramas das amostras sintetizadas com $x = 0$ por reação de estado sólido (ES1) e pelo método do acetato (AC1). (b) Difratogramas das amostras sintetizadas com $x = 0,005$ por reação de estado sólido (ES2) e pelo método do acetato (AC2). Os asteriscos (*) correspondem aos picos relacionados à fase secundária $MgTiO_3$.

Observa-se que os picos referentes à fase secundária para a amostra $x = 0$ feita pelo método do acetato (AC1) são menos intensos que os picos desta fase observados na amostra sintetizada por reação de estado sólido (ES1). Na amostra contendo cromo, sintetizada por reação de estado sólido (ES2) são observados poucos picos com baixa intensidade relacionados à fase secundária. Não identificamos picos relacionados à nenhuma fase secundária na amostra obtida pelo método do acetato contendo cromo (AC2), indicando que foi formada uma amostra de fase única. Com esses resultados, podemos afirmar que a síntese do Mg_2TiO_4 foi realizada com sucesso e que o método do acetato apresentou melhores resultados que o método da reação de estado sólido inclusive com uma das amostras sendo de fase única.

Diversos autores reportam o aparecimento do $MgTiO_3$ como fase secundária na síntese do Mg_2TiO_4 quando a síntese do composto é realizada a temperaturas inferiores a $1400^\circ C$ quando a amostra é sintetizada através do método por reação de estado sólido (Hu et al. 2017, Silva et al., 2005). Não encontramos na literatura a síntese deste composto realizada pelo método do acetato. Outro fator que pode contribuir para o surgimento da fase secundária é a quantidade de MgO usada com 50% em excesso da quantidade estequiométrica, de forma a compensar a quantidade de umidade absorvida por este reagente, pois ele é altamente higroscópico (Santana et al., 2022).

A fase principal Mg_2TiO_4 cristaliza em uma estrutura espinel inverso com simetria cúbica, pertencente ao grupo espacial $Fd\bar{3}m$, com parâmetros de rede $a = b = c = 8,4376 \text{ \AA}$. Nesta estrutura, metade dos cátions Mg^{2+} ocupa posições de simetria tetraédrica (posições 8a) enquanto a outra metade ocupa posições de simetria octaédrica (posições 16d). Os cátions Ti^{4+} ocupam exclusivamente as posições octaédricas (16d) e os cátions de oxigênio ocupam as posições (32e), localizadas nos vértices dos octaedros e tetraedros que formam a estrutura do composto (Mediç et al., 2016). Na Figura 3 é apresentado um esquema da estrutura cristalográfica do Mg_2TiO_4 , obtida através do software VESTA a partir da ficha ICDS deste composto usada no presente trabalho.

Já a estrutura do $MgTiO_3$ é do tipo ilmenita, com grupo espacial $R\bar{3}$ e simetria trigonal, formada por dois sítios octaédricos não equivalentes ocupados ambos pelo Mg^{2+} e Ti^{4+} , com parâmetros de rede $a = b = 5,0567 \text{ \AA}$, $c = 13,9034 \text{ \AA}$ (Wechsler & Dreele, 1989).

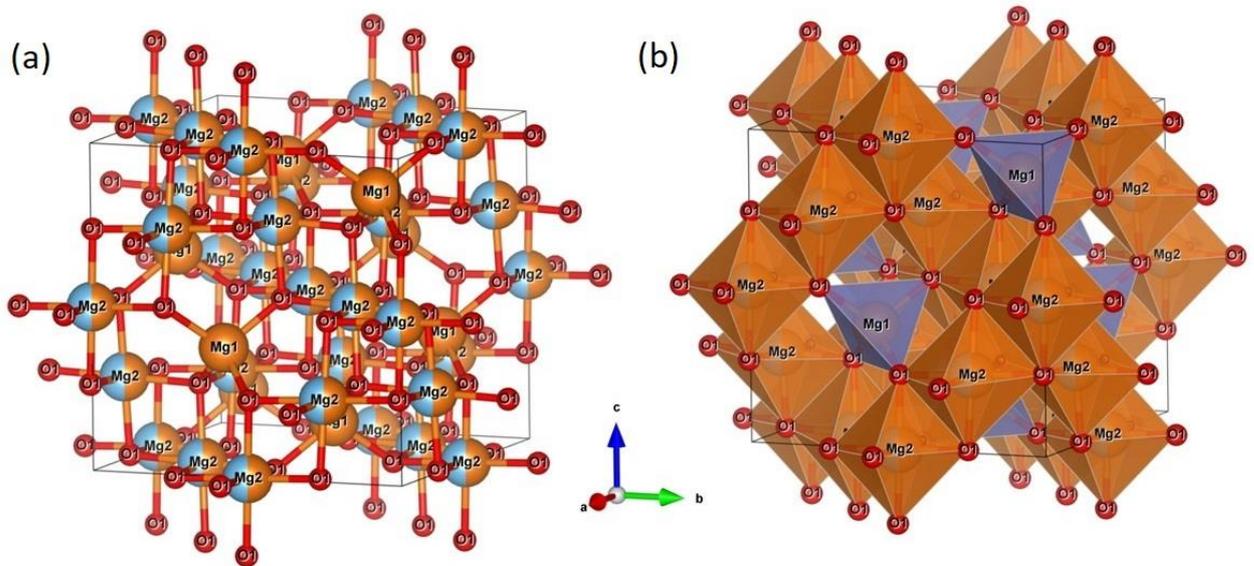


Figura 3 – Estrutura do composto Mg_2TiO_4 construída no *software* VESTA. As esferas em azul e laranja em (a) indicam as posições (Mg_2) que podem ser ocupadas pelo Mg^{2+} ou Ti^{4+} (correspondendo aos sítios octaédricos em (b) representados em laranja). As esferas só com cor laranja em (a) indicam posições (Mg_1) que podem ser ocupadas apenas pelo Mg^{2+} (mostrados em (b) como sítios tetraédricos – representados em lilás). As esferas em vermelho, em (a), representam os íons O^{2-} . As setas a, b e c representam as direções dos eixos cristalográficos.

De acordo estudos de sistemas espinéis dopados com Cr^{3+} (Santana et al., 2021), o cátion de metal de transição Cr^{3+} tem uma configuração eletrônica $3d^3$, e possui preferência de ocupação dos sítios de coordenação octaédrica, e quando coordenado por seis átomos de oxigênio forma o octaedro $[CrO_6]$. Inicialmente, os íons de Cr^{3+} poderiam ocupar aleatoriamente as posições do Ti^{4+} e do Mg^{2+} que se encontram em simetria octaédrica. Entretanto, dois fatores devem ser observados para determinar qual posição o Cr^{3+} irá ocupar na rede hospedeira: o raio iônico e a valência do íon que será substituído e o íon substituído. Com relação ao raio iônico, Huang et al. (2017) mencionam que a diferença percentual entre os raios iônicos do íon inserido na rede e do íon que será substituído deve ser inferior a 15% para que a substituição seja bem sucedida. No caso do Mg_2TiO_4 , ao compararmos os raios iônicos do Mg^{2+} em coordenação octaédrica (CN = 6, onde CN é o número de coordenação) dado por 0,72 Å e do Ti^{4+} com CN = 6 sendo 0,61 Å com o raio iônico do Cr^{3+} também em coordenação octaédrica, dado por 0,61 Å (Shannon, 1976), vemos que não há diferença entre os raios iônicos do Ti^{4+} e do Cr^{3+} , enquanto que a diferença entre os raios iônicos do Mg^{2+} e do Cr^{3+} fica em torno de 15%, dentro do limite imposto por Huang et al. (2017).

No que diz respeito às valências, a substituição de íons no processo de dopagem é favorecida quando o íon substituído e o íon substituído possuem a mesma valência. Entretanto, o Cr^{3+} possui valência distinta dos cátions da rede, e sua substituição pode causar um descompensação de carga. Do ponto de vista da compensação de carga, Santana et al. (2021) mencionam que no Mg_2SnO_4 (um composto isoestrutural ao Mg_2TiO_4) a substituição do Mg^{2+} pelo Cr^{3+} seria a mais favorável, pois seria necessário apenas um elétron para ocorrer a compensação de carga, e este elétron poderia ser compartilhado pelos íons de O^{2-} com o Cr^{3+} , gerando uma ligação covalente $O^{2-}-Cr^{3+}$, possibilitando a substituição no sítio do Mg^{2+} . Em uma outra possibilidade, Ristić et al. (2021) realizaram cálculos de campo cristalino e mencionam que há uma boa concordância entre os níveis de energia do Cr^{3+} ocupando as posições do Ti^{4+} e os espectros de emissão e refletância obtidos na temperatura ambiente do composto $Mg_2TiO_4:Cr^{3+}$.

Na Figura 4 são exibidos os espectros de fotoluminescência obtidos na temperatura ambiente para as amostras puras e contendo Cr^{3+} excitadas com o comprimento de onda de 450 nm. A critério

de comparação, os espectros das amostras puras foram multiplicados por 30. Nestas amostras, observam-se bandas largas e de baixa intensidade se estendendo de 600 nm a 800 nm com um pico estreito localizado em 659 nm, acompanhado de estruturas posicionadas em 675 nm e 713 nm. Os espectros de emissão das amostras puras estão de acordo com os observados na literatura para este composto, que mencionam que esta emissão pode ter origem em defeitos da rede cristalina (Santana et al., 2022).

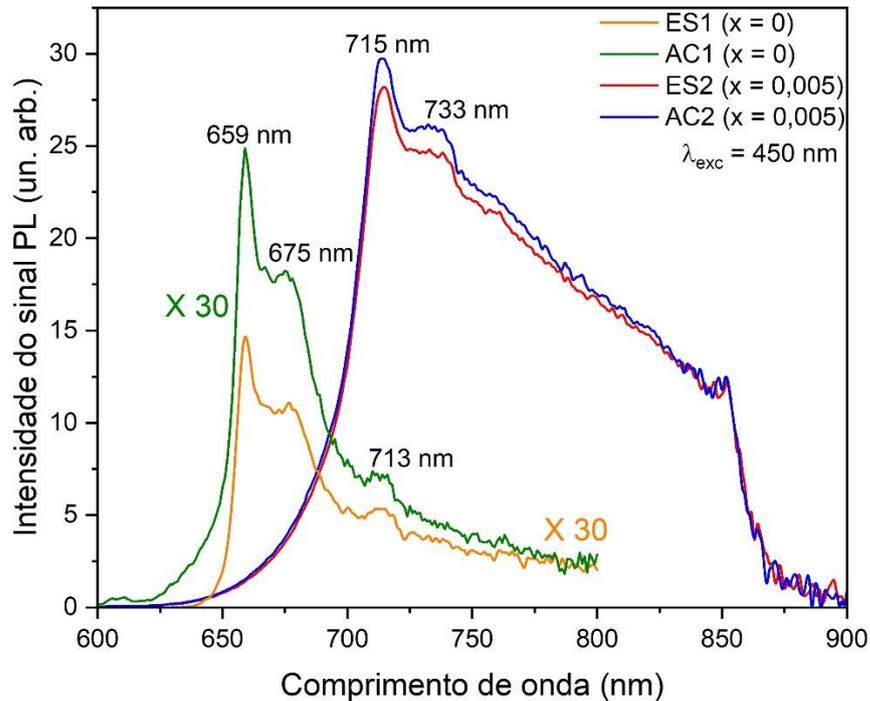


Figura 4 – Espectros de emissão das amostras obtidos na temperatura ambiente com comprimento de onda de excitação de 450 nm. A critério de comparação, os espectros das amostras puras foram multiplicados por 30.

Ainda na Figura 4 também observamos os espectros de emissão das amostras contendo Cr^{3+} . Os espectros exibem bandas largas e intensas, no intervalo 600-900 nm com estruturas em 715 nm e 733 nm. Nestas amostras, a emissão tem origem nas transições eletrônicas no íon ativador que se desdobram com a presença do campo cristalino gerado pelos ligantes O^{2-} na posição do cátion Cr^{3+} inserido na rede cristalina. As transições eletrônicas resultam nos espectros ópticos que são detectados na faixa do visível-infravermelho próximo do espectro eletromagnético. Os espectros observados são típicos de sistemas cristalinos contendo Cr^{3+} como íon emissor (Ristić et al., 2021, Santana et al., 2021). Comparando os espectros das amostras puras e contendo Cr^{3+} , observamos que há um aumento significativo na emissão do composto quando dopado com cromo trivalente. Além disso, o perfil da emissão também muda com a região de emissão mais intensa sendo deslocado para o infravermelho (região de maiores comprimentos de onda) quando a amostra contém Cr^{3+} . Observamos um aumento da intensidade das amostras preparadas pelo método do acetato (AC1 e AC2) em comparação com as amostras sintetizadas por reação de estado sólido (ES1 e ES2), significativo na amostra pura e mais sutil na amostra contendo Cr^{3+} .

4. Conclusões

Neste trabalho apresentamos a síntese do composto titanato de magnésio (Mg_2TiO_4) puro e contendo Cr^{3+} como íon ativador através de dois métodos de preparo distintos, a reação de estado sólido e o método do acetato. As amostras foram caracterizadas por difração de raios X e espectroscopia de fotoluminescência. Em termos dos métodos de preparo do composto, podemos concluir que ambos os métodos foram bem sucedidos na síntese do composto desejado (Mg_2TiO_4), entretanto, os difratogramas indicam que nas amostras preparadas pelo método de reação de estado sólido há a presença de uma fase secundária nas duas amostras (MgTiO_3), enquanto que nas amostras preparadas pelo método do acetato os picos correspondentes à fase secundária diminuem de intensidade na fase pura e estão ausentes na amostra contendo Cr^{3+} , formando uma fase única. Os espectros de emissão das amostras apresentam bandas largas e indicam que a inserção do cromo trivalente na rede hospedeira aumenta de forma significativa a emissão do composto.

Agradecimentos

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) – código de financiamento 001. Os autores também agradecem à Fundação Carlos Chagas de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio de Janeiro (FAPERJ) pelo auxílio financeiro e ao Laboratório de Instrumentação e Técnicas Analíticas (LIETA/UERJ) pela realização das medidas de difração de raios X. N. L. Lins agradece à UERJ pela bolsa PIBIC-UERJ. S. S. Pedro e L. P. Sosman agradecem ao CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico) pelas bolsas de produtividade em pesquisa. S. S. Pedro agradece à FAPERJ pela bolsa Jovem Cientista do Nosso Estado (JCNE).

Referências

- Han, M., Liu, L., Zhang, D., Du, Y., Zhao, L., Wang, Y., Lv, L. (2022). Tuning the morphology of $\text{Mg}_2\text{TiO}_4:\text{Mn}^{4+}$ for luminescence performance and latent fingerprint visualization. *Journal of Luminescence*, 252, 119417.
doi: <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2022.119417>
- Hu, G., Hu, X., Cheng, Y., Liu, Z., Zhang, Y., Liang, X., Xiang, W. (2017). Luminescence properties and thermal stability of red phosphor $\text{Mg}_2\text{TiO}_4:\text{Mn}^{4+}$ additional Zn^{2+} sensitization for warm W-LEDs. *Materials Research Bulletin*, 95, 277-284.
doi: <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2017.06.020>
- Huang, X., Li, B., Guo, H. (2017). Synthesis, photoluminescence, cathodoluminescence and thermal properties of novel Tb^{3+} -doped BiOCl green-emitting phosphors. *Journal of Alloys and Compounds*, 695, 2773-2780.
doi: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.11.224>
- Jara, E., Valiente, R., Bettinelli, M., Rodríguez, F. (2021). Understanding the Efficiency of Mn^{4+} Phosphors: Study of the Spinel $\text{Mg}_2\text{Ti}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$. *The Journal of Physical Chemistry C*, 125, 27118-27129. doi: <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.1c08006>
- Medić, M., Antić, Z., Đorđević, V., Ahrenkiel, P. S., Marinović-Cincović, M., Dramićanin, M. D. (2016). Effect of annealing on luminescence of Eu^{3+} - and Sm^{3+} -doped Mg_2TiO_4 nanoparticles. *Journal of Luminescence*, 170, 679-685.
doi: <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2015.06.007>
- Ristić, Z., Đorđević, V., Medić, M., Kuzman, S., Brik, M. G., Antić, Ž., Dramićanin, M. D. (2021). Temperature dependence of the Cr^{3+} -doped Mg_2TiO_4 near-infrared emission. *Optical Materials*, 120, 111468.
doi: <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2021.111468>

- Santana, N. D. C., López, A., Sosman, L. P., Pedro, S. S. (2021). Broadband photoluminescence in a ceramic (Mg₂SnO₄-SnO₂):Cr³⁺ system. *SN Applied Sciences*, 3, 125.
doi: <https://doi.org/10.1007/s42452-019-1858-5>
- Santana, N. D. C., López, A., Sosman, L. P., Pedro, S. S. (2022). Photoluminescence of tetrahedrally coordinated Co²⁺ in magnesium titanate. *Optical Materials*, 134, 113119.
doi: <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2022.113119>
- Santos, R. D., Pedro, S. S., López, A., Sosman, L. P. (2017). Preparation, structural properties and tunable photoluminescence of LiZnNbO₄:Co²⁺. *Journal of Luminescence*, 185, 55-60.
doi: <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2017.01.009>
- Seko, A., Oba, F., Tanaka, I. (2010). Classification of spinel structures based on first-principles cluster expansion analysis. *Physical Review B* 81, 054114.
doi: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.81.054114>
- Shannon, R. D. (1976). Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallographica Section A*, 32, 751-767.
doi: <https://doi.org/10.1107/S0567739476001551>
- Shrestha, K. M., Sorensen, C. M., Klabunde, K. J. (2013). MgO-TiO₂ mixed oxide nanoparticles: Comparison of flame synthesis versus aerogel method; characterization, and photocatalytic activities. *Journal of Materials Research* 28(3), 431-439.
doi: <https://doi.org/10.1557/jmr.2012.288>
- Silva, M. R. S., Souza, S. C., Santos, I. M. G., Cassia-Santos, M. R., Soledade, L. E. B., Souza, A. G., Lima, S. J. G., Longo, E. (2005). Stability studies on undoped and doped Mg₂TiO₄, obtained by the polymeric precursor method. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 79, 421-424.
doi: <https://doi.org/10.1007/s10973-005-0077-z>
- Silva, M. R. S., Miranda, L. C. O., Cassia-Santos, M. R., Lima, S. J. G., Soledade, L. E. B., Longo, E., Paskocimas, C. A., Souza, A. G., Santos, I. M. G. (2007). Influence of the network former on the properties of magnesium spinels. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 87, 753-757.
doi: <https://doi.org/10.1007/s10973-006-7784-y>
- Wang, X., Zhou, S., Liu, K., Deng, S., Xiao, Y., Chen, X., Zhou, H. (2022). Broad sintering temperature range and stable microwave properties of Mg₂TiO₄-CeO₂ composite ceramics. *Ceramics International*, 48, 20245-20250.
doi: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.03.304>
- Wang, Z., Lin, H., Zhang, D., Shen, Y., Li, Y., Hong, R., Tao, C., Han, Z., Chen, L., Zhou, S. (2021). Deep-red emitting Mg₂TiO₄:Mn⁴⁺ phosphors ceramics for plant lighting. *Journal of Advanced Ceramics*, 10(1), 88-97.
doi: <https://doi.org/10.1007/s40145-020-0421-6>
- Wechsler, B. A., Dreele, R. B. (1989). Structure Refinements of Mg₂TiO₄, MgTiO₃ and Mg₂TiO₅ by Time-of-Flight Neutron Powder Diffraction. *Acta Crystallographica*, B45, 542-549.
doi: <https://doi.org/10.1107/S010876818900786X>
- Yang, S., Hung, Y., Tseng, P., Lee, H. (2019). Versatile deep-red Mg₂TiO₄:Mn⁴⁺ phosphor for photoluminescence, thermometry, and latent fingerprint visualization. *Journal of Alloys and Compounds*, 801, 394-401.
doi: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.06.028>
- Yang, S., Zhang, H., Huang, C., Tsai, Y., Liao, S. (2021). Red Zn₂SiO₄:Eu³⁺ and Mg₂TiO₄:Mn⁴⁺ nanophosphors for on-site rapid optical detections: Synthesis and characterization. *Applied Physics A* 127, 588.
doi: <https://doi.org/10.1007/s00339-021-04733-0>