

## PREPARAÇÃO DE $\text{LiNbO}_3$ E $\text{LiNbO}_3:\text{Eu}^{3+}$ PELO MÉTODO DOS PRECURSORES POLIMÉRICOS

Luciana A. Souza\*, Younès Messaddeq e Sidney J. L. Ribeiro

Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, CP 355, 14800-900 Araraquara - SP

Catia Fredericci

Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, CP 676, 13565-905 São Carlos - SP

Francesco Lanciotti Jr. e Paulo S. Pizani

Departamento de Física, Universidade Federal de São Carlos, CP 676, 13565-905 São Carlos - SP

Recebido em 19/7/01; aceito em 3/6/02

PREPARATION OF  $\text{LiNbO}_3$  AND  $\text{LiNbO}_3:\text{Eu}^{3+}$  BY THE POLYMERIC PRECURSORS METHOD. The ferroelectric compound  $\text{LiNbO}_3$  was prepared by the polymeric precursors method in the polycrystalline form containing different concentrations of  $\text{Eu}^{3+}$ . The compounds were characterized by X-ray diffraction, vibrational and electronic spectroscopy. Electronic spectroscopy was shown to be sensitive to small concentrations of contaminating phases allowing a good control of the compound purity. The presence of  $\text{Eu}^{3+}$  ions leads to the formation of the  $\text{LiNb}_3\text{O}_8$  phase in the range of 500 to 800 °C. Above this temperature range  $\text{LiNbO}_3$  and tetragonal (T')  $\text{EuNbO}_4$  were obtained.

Keywords: Pechini method; lithium niobate; europium luminescence.

### INTRODUÇÃO

O niobato de lítio é um material ferroelétrico que possui aplicações importantes, como por exemplo, em dispositivos para óptica não-linear<sup>1</sup> e óptica integrada<sup>2</sup>. Quando dopado com íons lantanídeos, novas aplicações são possíveis. Por exemplo, com o íon  $\text{Er}^{3+}$  o interesse é basicamente centrado na óptica integrada e na preparação de guias de onda planares ativos na região de 1,5  $\mu\text{m}^3$ . Já com os íons  $\text{Nd}^{3+}$  e  $\text{Yb}^{3+}$  materiais laser emitindo nas regiões de 1,04 e 1,0  $\mu\text{m}$ , respectivamente, podem ser obtidos. As propriedades não-lineares do cristal fazem com que também seja possível se obter diretamente o segundo harmônico da emissão desses íons lantanídeos, e estes são os chamados materiais "auto-dobradores" de frequência<sup>4</sup>.

Na estrutura do  $\text{LiNbO}_3$  três sítios de simetria  $C_3$ , ocupados por  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Nb}^{5+}$  e vacâncias, podem ser ocupados por íons lantanídeos tripositivos. Os resultados da literatura indicam que estes íons ocupam igualmente os sítios referentes ao  $\text{Li}^+$  e  $\text{Nb}^{5+}$ . Não há evidências para a ocupação das vacâncias<sup>5</sup>. No caso do íon  $\text{Eu}^{3+}$  a substituição pode ser representada por  $(\text{Li}^+) + (\text{Nb}^{5+}) \rightarrow 2(\text{Eu}^{3+})$ .

Villafuerte-Castrejón e colaboradores<sup>6</sup> prepararam  $\text{LiNbO}_3:\text{Eu}^{3+}$  pelo método cerâmico clássico de reação de estado sólido. Primeiramente os autores trataram os óxidos de nióbio e európio e o carbonato de lítio a 600-700 °C por algumas horas para eliminar o  $\text{CO}_2$  e depois a 1180 °C durante 5 dias, e encontraram um limite para a obtenção de solução sólida dado por:  $\text{Li}_{1-x}\text{Nb}_{1-x}\text{Eu}_{2x}\text{O}_3$   $0 < x \leq 0,01$ . Acima do limite  $x=0,01$ , os autores sugerem a formação da fase  $\text{EuNbO}_4$ , e esta observação será confirmada neste trabalho como será visto a seguir. Neste trabalho utilizamos uma alternativa interessante, envolvendo a aplicação do chamado método dos precursores poliméricos ou método Pechini<sup>7</sup>, para a preparação do niobato de lítio ( $\text{LiNbO}_3$ ) dopado com  $\text{Eu}^{3+}$  em diferentes concentrações e também do niobato de európio ( $\text{EuNbO}_4$ ). Os compostos foram caracterizados por difração de raios X, espectroscopia vibracional e espectroscopia eletrônica. Anteriormente este método já foi utilizado para a preparação de filmes de  $\text{LiNbO}_3$ <sup>8</sup> e de compostos

luminescentes contendo  $\text{Eu}^{3+}$ , como  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{YVO}_4$ ,  $\text{La}(\text{BO}_3)_3$  e  $\text{YNbO}_4$ , com resultados bastante animadores no sentido da obtenção das fases cristalinas desejadas em temperaturas relativamente baixas<sup>9</sup>.

### PARTE EXPERIMENTAL

Os reagentes utilizados para preparar os niobatos de lítio e de európio foram  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  (Synth, PA),  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  (Aldrich, 99,99%),  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  (Aldrich, 99,6%), ácido cítrico anidro (Mallincrodt, PA),  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (Mallincrodt, 98,3%), ácido oxálico (Nuclear, 99,5-102,5%), etilenoglicol (Sigma, 99%) e  $\text{KHSO}_4$  (Sigma).

O  $\text{LiNbO}_3$  foi preparado a partir de soluções contendo quantidades estequiométricas de citrato de lítio e nióbio e etilenoglicol, que foram misturadas e homogeneizadas com agitação e aquecimento a 90 °C. A solução foi levada ao forno tipo mufla, em cadinho de platina, à temperatura de 150 °C por 2 h para a polimerização da resina resultante da reação do citrato com o etilenoglicol. A temperatura foi elevada para 250 °C por 2 h e 400 °C por 4 h para eliminação da matéria orgânica. O resíduo foi retirado do cadinho e triturado em almofariz de ágata e o pó foi calcinado em várias temperaturas por 2 h desde 500 °C até 1100 °C. Para cada temperatura foi retirada uma certa quantidade de pó para os ensaios de caracterização.

O  $\text{LiNbO}_3:\text{Eu}^{3+}$  também foi preparado pelo método proposto, misturando-se as soluções de citratos de lítio, nióbio e európio com posterior adição do etilenoglicol. Foram preparadas amostras com as composições:  $\text{Li}_{1-x}\text{Nb}_{1-x}\text{Eu}_{2x}\text{O}_3$  onde  $x=0,0005, 0,0025, 0,005, 0,01$  e  $0,025$ .

Para a preparação do  $\text{EuNbO}_4$  foi realizado o mesmo procedimento, utilizando-se soluções de citrato de európio e nióbio e etilenoglicol.

Os difratogramas de raios X foram obtidos pelo método do pó, utilizando-se radiação  $K_\alpha$  do cobre, com  $2\theta$  entre 8 e 70°, fendas de 2,2 e 0,6 mm e passo de 0,05° com tempo de medida de 1 s, no equipamento SIEMENS X D5000.

Os espectros de emissão e excitação foram obtidos utilizando-se o Espectrofluorímetro SPEX Fluorolog 212I com lâmpada de xenônio

\*e-mail: lucisouz@posgrad.iq.unesp.br

de 450 W como fonte de radiação, monocromador duplo SPEX modelo 1680 e Fotomultiplicadora Hamamatsu modelo R928.

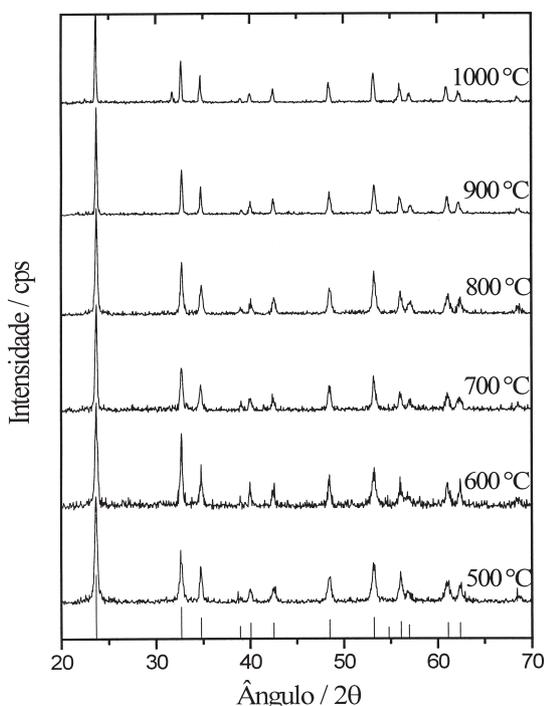
Os espectros Raman foram obtidos no equipamento Micro Raman Jobin-Yvon, modelo T64000 equipado com triplo monocromador e acoplado a um detetor do tipo CCD. Foi utilizada a linha 488,0 nm do laser de íons de argônio com potência de aproximadamente 100 mW, como fonte de excitação. Os espectros foram obtidos observando-se a radiação espalhada à 180° da radiação incidente ("back scattering") através de objetiva 100x de microscópio marca Olympus modelo BX40. Para cada espectro foram usadas três acumulações de 60 s cada uma.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### Difração de raios X

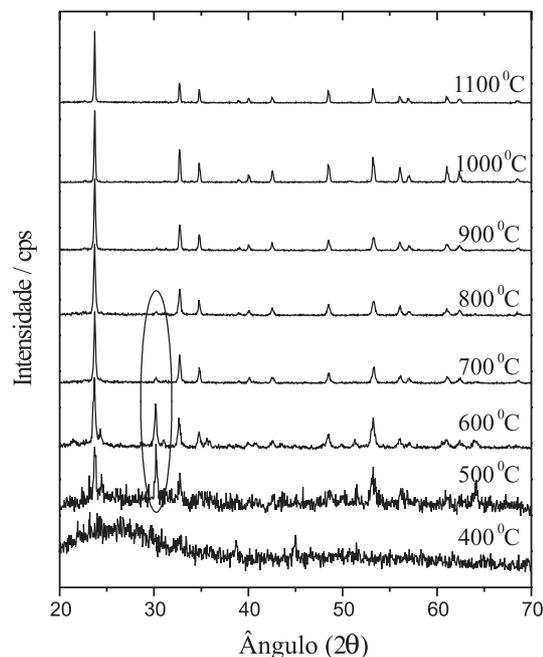
A Figura 1 apresenta os difratogramas obtidos para o  $\text{LiNbO}_3$  submetido a tratamentos térmicos em diferentes temperaturas por um período de 2 h. Observam-se reflexões bem definidas a partir de 500 °C, que podem ser facilmente identificadas com o difratograma apresentado na literatura para o  $\text{LiNbO}_3$  (ficha 20-0631 – JCPDF). Como observado por Serra e colaboradores<sup>9</sup> uma das vantagens na aplicação do método Pechini é a obtenção destes compostos a temperaturas relativamente baixas. Com o aumento da temperatura de tratamento térmico observa-se a diminuição da largura da meia altura das reflexões, o que sugere o aumento do grau de cristalinidade dos pós.

A Figura 2 apresenta os difratogramas obtidos para o composto  $\text{Li}_{1-x}\text{Nb}_{1-x}\text{Eu}_{2x}\text{O}_3$  com  $x=0,0005$ . Diferentemente do composto puro observam-se, para a faixa de temperaturas de 500 a 800 °C, reflexões extras àquelas atribuídas ao  $\text{LiNbO}_3$ . Comparando-se com as fichas JCPDF observa-se concordarem com a fase  $\text{LiNb}_3\text{O}_8$  (ficha 36-0307 – JCPDF). Acima de 800 °C, as reflexões relativas a esta fase desaparecem, permanecendo somente o difratograma característico da fase  $\text{LiNbO}_3$ .

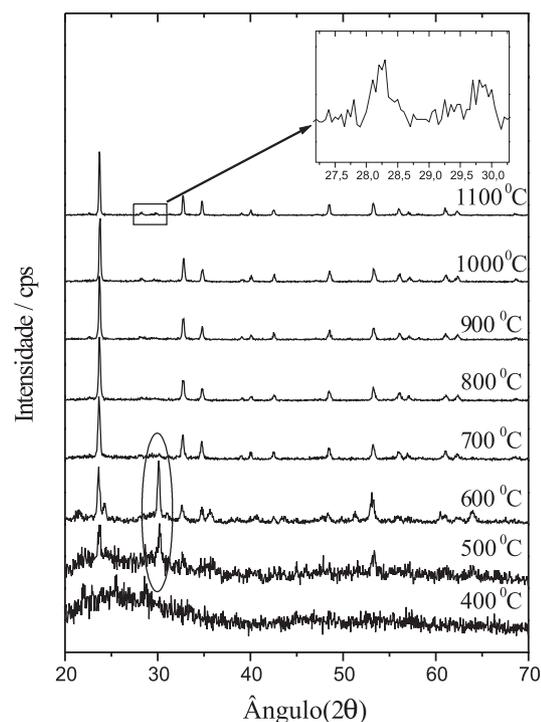


**Figura 1.** Difratogramas obtidos para os pós de composição  $\text{LiNbO}_3$  calcinados em diferentes temperaturas. As linhas indicam as principais reflexões do  $\text{LiNbO}_3$  (ficha 20-0631 – JCPDF)

A Figura 3 apresenta os difratogramas obtidos para o  $\text{Li}_{1-x}\text{Nb}_{1-x}\text{Eu}_{2x}\text{O}_3$  ( $x=0,025$ ). De maneira análoga à observada para a amostra dopada com 0,1%  $\text{Eu}^{3+}$ , identifica-se o composto  $\text{LiNb}_3\text{O}_8$ , para amostras tratadas a temperaturas até 700 °C.



**Figura 2.** Difratogramas obtidos para os pós de composição  $\text{Li}_{1-x}\text{Nb}_{1-x}\text{Eu}_{2x}\text{O}_3$  ( $x=0,0005$ ) calcinados em diferentes temperaturas. A região demarcada indica os picos referentes à fase  $\text{LiNb}_3\text{O}_8$

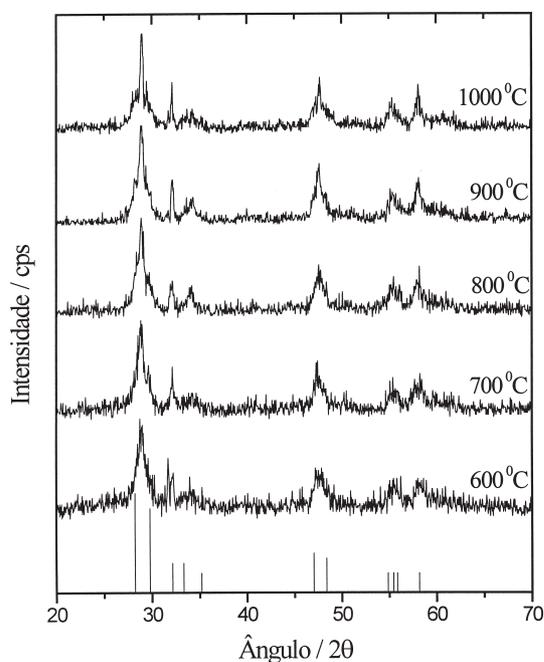


**Figura 3.** Difratogramas do  $\text{Li}_{1-x}\text{Nb}_{1-x}\text{Eu}_{2x}\text{O}_3$  ( $x=0,025$ ) calcinado em diferentes temperaturas, em intervalos de 2 h. A região demarcada indica os picos referentes à fase  $\text{LiNb}_3\text{O}_8$ . O detalhe mostra os picos que podem ser atribuídos à presença da fase  $\text{EuNbO}_4$

Por outro lado, para temperaturas superiores, são identificadas reflexões em  $2\theta=28,3$  e  $29,2$  que podem ser atribuídas à fase monoclinica do  $\text{EuNbO}_4$  (ficha 22-1099 – JCPDF). Villafuerte-Castrejón *et al.*<sup>6</sup> relatam que o limite de solubilidade para os íons  $\text{Eu}^{3+}$  na estrutura do  $\text{LiNbO}_3$  é de 2%. A identificação da fase  $\text{EuNbO}_4$  para a amostra preparada com 5% ( $x=0,025$ ) em  $\text{Eu}^{3+}$  é portanto justificada. Não são observadas estas reflexões extras nos difratogramas obtidos para as amostras contendo até 2% de Eu ( $x=0,01$ ). Entretanto como será visto a seguir, a espectroscopia eletrônica é bastante sensível à presença da fase  $\text{EuNbO}_4$  e traços podem ser identificados mesmo na amostra com apenas 0,1% Eu ( $x=0,0005$ ).

Ainda com relação à observação da fase  $\text{LiNb}_3\text{O}_8$  para as amostras contendo  $\text{Eu}^{3+}$  alguns comentários adicionais podem ser colocados. Esta fase existe para uma ampla faixa de composições no diagrama de fases  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5$ <sup>10,11</sup> e pode ser obtida sempre que a relação  $\text{Li}/\text{Nb}$  for menor que 1. De uma maneira interessante, a presença de  $\text{Eu}^{3+}$  nestes compostos preparados com relação  $\text{Li}/\text{Nb}=1$  claramente leva a esta fase no domínio de temperatura entre 500 e 800 °C. Na literatura, a formação desta fase é registrada para cristais de  $\text{LiNbO}_3:\text{Ti}$  submetidos a tratamentos térmicos de até 750 °C para a fabricação de guias de luz sem que o mecanismo de formação tenha sido estudado<sup>12</sup>. Estas observações sugerem um efeito importante do íon dopante que parece ser independente de sua carga ou tamanho. Um trabalho sistemático deve ser feito para o esclarecimento deste mecanismo e deveremos apresentar estes resultados em trabalhos futuros.

A Figura 4 apresenta os difratogramas para os diferentes pós, obtidos na preparação do niobato de európio. O niobato de ítrio ( $\text{YNbO}_4$ ) ou niobato-tantalato de ítrio e lantânio  $[(\text{Y},\text{La})(\text{Nb},\text{Ta})\text{O}_4]$  é conhecido como o mineral fergusonita. Duas formas cristalinas são conhecidas: a fase monoclinica (Fase M) estável à temperatura ambiente e a fase tetragonal (Fase T) estável a altas temperaturas. Na estrutura monoclinica os átomos de Nb apresentam coordenação octaédrica e na estrutura tetragonal os átomos de nióbio encontram-se coordenados tetraedricamente. A transição entre as duas fases depende da temperatura, é reversível e ocorre em geral acima de



**Figura 4.** Difratogramas obtidos para os pós de composição  $\text{EuNbO}_4$  calcinados em diferentes temperaturas. As linhas indicam as principais reflexões do  $\text{EuNbO}_4$  (ficha 20-1099 – JCPDF)

825 °C<sup>13</sup>. Com o aquecimento duas ligações Nb-O são quebradas e a coordenação dos átomos de Nb passa de octaédrica a tetraédrica. Mais recentemente Yamaguchi e colaboradores<sup>14</sup> observaram que o  $\text{YNbO}_4$  preparado a partir de um material amorfo obtido da hidrólise de alcóxidos pode ser obtido na forma de uma nova fase relacionada à fase tetragonal (Fase T'), onde o nióbio está coordenado tetraedricamente. Esta fase é estável à temperatura ambiente<sup>14</sup>. Observa-se, na Figura 4, que para todas as temperaturas, nosso procedimento de preparação leva à obtenção da fase T'. Não temos registros do conhecimento desta fase com o íon  $\text{Eu}^{3+}$ , os parâmetros de célula unitária foram, então, obtidos com o auxílio do software "Dicvol91"<sup>15</sup> a partir do difratograma do material tratado a 1000 °C e estão apresentados na Tabela 1. De acordo com Yamaguchi, as linhas de difração bastante alargadas evidenciam a distorção da estrutura. É importante notar que a largura dos picos na Figura 4 não permite também que se exclua a presença de uma pequena quantidade da fase monoclinica em nossos materiais.

**Tabela 1.** Dados de difração de raios-X para a fase tetragonal distorcida T'  $\text{EuNbO}_4$

$d_{obs}$ (Å)	$d_{calc}$ (Å)	$II_0$	$hkl$
3,08±0,02	3,08±0,02	100	1 1 2
2,77±0,02	2,77±0,02	20	0 0 4
2,60±0,02	2,62±0,02	10	2 0 0
1,90±0,02	1,90±0,02	40	2 0 4
1,59±0,02	1,59±0,02	40	3 1 2

Parâmetros de célula unitária (Å)- a= 5,24±0,02; c=11,09±0,02

### Luminescência de $\text{Eu}^{3+}$

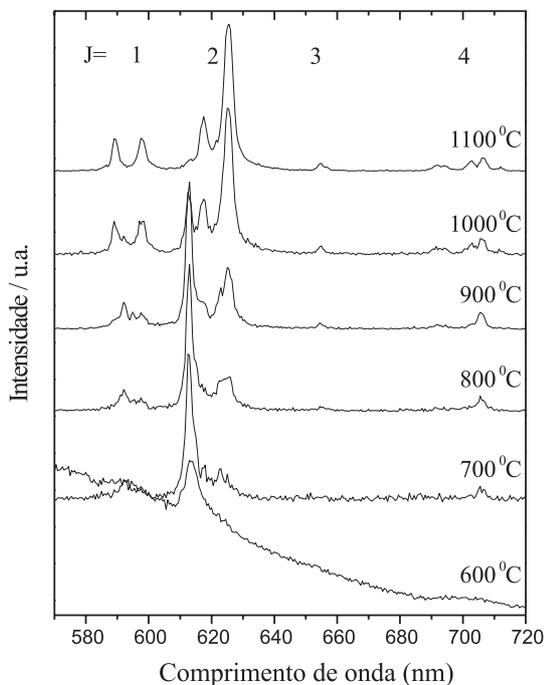
O íon  $\text{Eu}^{3+}$  possui configuração eletrônica  $[\text{Xe}]4f^6$  e como característica geral seus espectros eletrônicos apresentam linhas finas e fracas atribuídas, na grande maioria dos casos, a transições eletrônicas mantendo a configuração  $4f^6$ . Transições de transferência de carga envolvendo também orbitais dos ligantes podem ocorrer na região do ultravioleta como será visto a seguir.

### Espectros de emissão

Os espectros de emissão para o íon  $\text{Eu}^{3+}$  são em geral de interpretação simples, já que o principal nível de onde ocorre a emissão ( $^5D_0$ ) é não degenerado ( $J=0$ ) e os valores de J para os níveis finais são pequenos. Geralmente as linhas de emissão mais intensas correspondem às transições  $^5D_0 \rightarrow ^7F_{0,1,2,3,4}$  e ocorrem na faixa de 570 a 720 nm.

A Figura 5 apresenta os espectros de emissão obtidos à temperatura ambiente para os pós de composição  $\text{Li}_{1-x}\text{Nb}_{1-x}\text{Eu}_{2x}\text{O}_3$  com  $x=0,0005$  tratados a diferentes temperaturas, sob excitação em 396 nm ( $25253 \text{ cm}^{-1}$ ) que corresponde à transição entre os níveis  $^7F_0$  e  $^5L_6$ . Uma vez no estado excitado  $^5L_6$ , vários processos rápidos de relaxação, envolvendo modos vibracionais do meio, levam à população do estado excitado  $^5D_0$ . A partir principalmente deste estado, ocorrem as transições de emissão até os estados mais baixos energeticamente  $^7F_{0,1,2,3,4}$ . A atribuição destas transições pode ser feita facilmente pela comparação com dados da literatura e é também apresentada na Figura 5.

Para a resina resultante da mistura dos precursores com o etilenoglicol e para o composto tratado a 600 °C apenas um pico é facilmente identificado em 613,7 nm (referente à transição  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ ) sobre um fundo de uma banda larga de emissão que não será discutida neste trabalho. Para a amostra tratada a 700 °C o espectro não

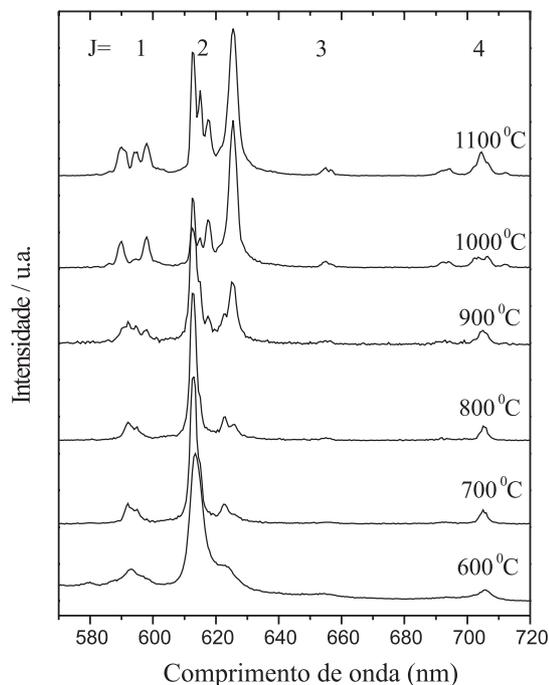


**Figura 5.** Espectros de emissão obtidos para o composto  $\text{Li}_{1-x}\text{Nb}_{1-x}\text{Eu}_{2x}\text{O}_3$  ( $x=0,0005$ ) submetido a tratamento térmico em diferentes temperaturas ( $\lambda_{\text{exc}}=396\text{ nm}$ ). O número  $J$  na figura identifica as bandas atribuídas às transições  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_J$ .

apresenta mais o fundo largo de emissão e é dominado pela linha fina em 613,7 nm. Novas linhas são identificadas para a transição  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$  em 592,1 e 597,6 nm e para a transição  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$  na região de 700-710 nm. A evolução dos espectros com a temperatura é clara na Figura 5. As linhas observadas para o pó tratado a 700 °C são ainda distinguíveis nos espectros obtidos para os demais pós, submetidos ao tratamento até 1000 °C. Para o composto tratado a 1100 °C, o espectro é completamente diferente do inicial e apresenta dois picos bem definidos para a transição  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$  em 589,5 e 598,3 nm e dois picos para a transição  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$  em 617,5 e 625,8 nm. Linhas menos intensas são também observadas e atribuídas às transições  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_{3,4}$ . A observação atenta dos espectros mostra claramente que este espectro final já pode ser observado para as amostras tratadas acima de 800 °C. Este espectro concorda com o espectro apresentado na literatura<sup>5,6,16,17</sup> para o  $\text{LiNbO}_3:\text{Eu}^{3+}$ .

Se nos reportarmos novamente à Figura 2, onde são apresentados os respectivos difratogramas de raios X veremos que para os materiais tratados até 800 °C foi sugerida a presença, além do niobato de lítio de fórmula  $\text{LiNbO}_3$ , de uma segunda fase de fórmula  $\text{LiNb}_3\text{O}_8$ . Os espectros de emissão de  $\text{Eu}^{3+}$  são comumente utilizados na identificação de fases presentes em determinado material e, como mencionado acima, o espectro observado para o composto tratado a 1100 °C concorda com aqueles apresentados na literatura para o  $\text{LiNbO}_3:\text{Eu}^{3+}$ . Dessa forma, é razoável supor então que os espectros observados para os materiais tratados de 600 a 800 °C correspondam à presença do íon  $\text{Eu}^{3+}$  na fase  $\text{LiNb}_3\text{O}_8$ .

A Figura 6 apresenta os espectros de emissão obtidos para os pós de composição  $\text{Li}_{1-x}\text{Nb}_{1-x}\text{Eu}_{2x}\text{O}_3$  com  $x=0,025$ , tratados em diferentes temperaturas. Da mesma forma que para o composto contendo 0,1%  $\text{Eu}^{3+}$ , observa-se um espectro característico para as amostras tratadas até 900 °C, que pode ser relacionado com a presença da fase metaestável  $\text{LiNb}_3\text{O}_8$  identificada pela difração de raios X. Di-



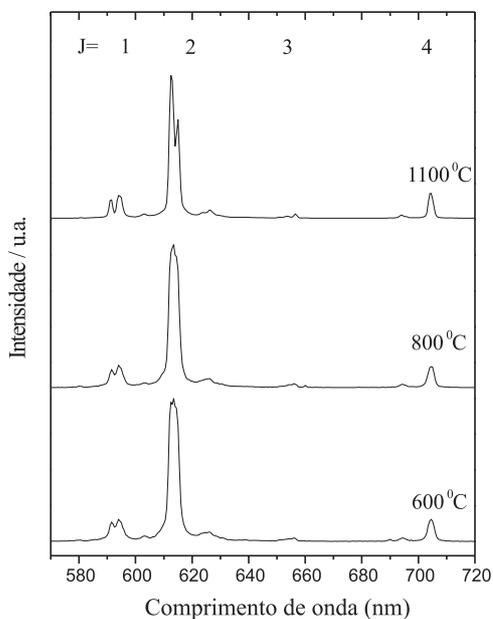
**Figura 6.** Espectros de emissão obtidos para o composto  $\text{Li}_{1-x}\text{Nb}_{1-x}\text{Eu}_{2x}\text{O}_3$  ( $x=0,025$ ) submetido a tratamentos térmicos em diferentes temperaturas ( $\lambda_{\text{exc}}=396\text{ nm}$ ). O número  $J$  na figura identifica as bandas atribuídas às transições  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_J$ .

ferentemente, entretanto, da amostra contendo 0,1%  $\text{Eu}^{3+}$  o espectro obtido para a amostra tratada a 1100 °C apresenta linhas de emissão que não podem ser atribuídas à presença de  $\text{Eu}^{3+}$  na estrutura do  $\text{LiNbO}_3$ . A difração de raios X sugere a presença da fase  $\text{EuNbO}_4$  e, de fato, na literatura, Villafuèrte-Castrejón *et al.*<sup>6</sup> sugerem que, para concentrações maiores que aquela definida para o limite da formação de solução sólida, deve haver a formação de  $\text{EuNbO}_4$ . Seus espectros de emissão são semelhantes aos aqui apresentados, mas os autores não relacionam as linhas extras observadas com a possível formação desta fase. Com o intuito de confirmar este aspecto preparamos a fase  $\text{EuNbO}_4$ .

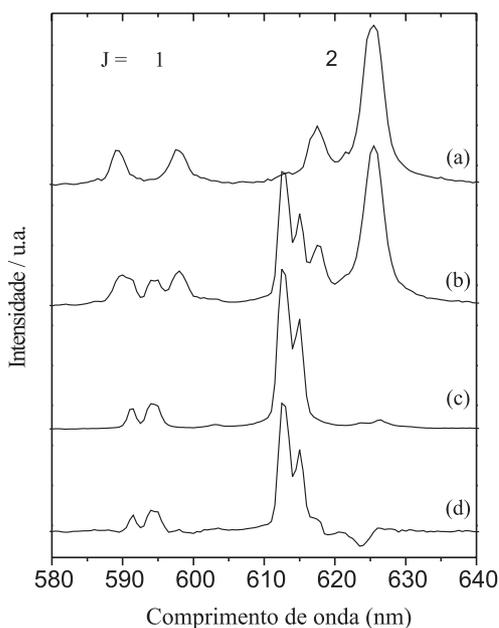
A Figura 7 apresenta os espectros de emissão obtidos para este composto também tratado a diferentes temperaturas. O espectro não varia com relação à posição e intensidade relativa de linhas. Somente a melhor definição de desdobramentos de algumas linhas é observada, o que pode ser relacionada com a melhor cristalinidade da amostra com o tratamento térmico a temperaturas mais elevadas.

A Figura 8 é ilustrativa no sentido da identificação da fase complementar existente para a amostra  $\text{Li}_{1-x}\text{Nb}_{1-x}\text{Eu}_{2x}\text{O}_3$  com composição nominal  $x=0,025$ . Nela são apresentados novamente os espectros obtidos para as composições  $x=0,0005$  (espectro (a)),  $x=0,025$  (espectro (b)) e  $\text{EuNbO}_4$  (espectro (c)). O espectro apresentado na Figura 8 (d) foi obtido subtraindo-se o espectro (b) do espectro (a). Como resultado, observa-se um espectro muito semelhante àquele obtido para o  $\text{EuNbO}_4$ , o que confirma que quando se ultrapassa o limite de solubilidade do  $\text{Eu}^{3+}$  no  $\text{LiNbO}_3$  ocorre a formação do  $\text{EuNbO}_4$ . A identificação é clara e evidente.

Como podem ser observados na Figura 8, diferentes comprimentos de onda foram utilizados para a excitação do  $\text{Eu}^{3+}$  nas duas fases diferentes. De fato, como será visto nos espectros de excitação apresentados a seguir, as duas fases podem ser perfeitamente discriminadas pela excitação em diferentes comprimentos de onda. Utilizando-



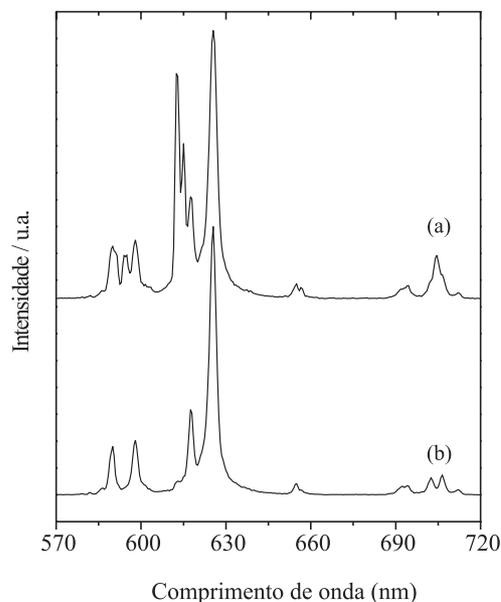
**Figura 7.** Espectros de emissão obtidos para o composto  $\text{EuNbO}_4$  submetido a tratamentos térmicos em diferentes temperaturas ( $\lambda_{\text{exc}}=394$  nm). O número  $J$  na figura identifica as bandas atribuídas às transições  ${}^3D_0 \rightarrow {}^7F_J$



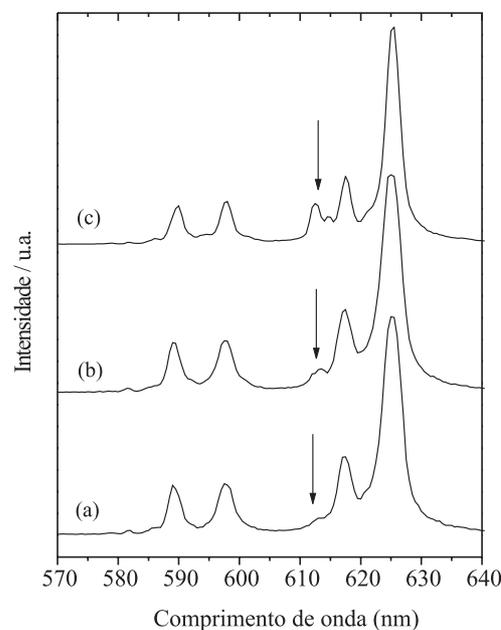
**Figura 8.** Espectros de emissão para as composições: (a)  $\text{Li}_{1-x}\text{Nb}_x\text{Eu}_{2x}\text{O}_3$  com  $x=0,0005$  ( $\lambda_{\text{exc}}=396$  nm), (b)  $\text{Li}_{1-x}\text{Nb}_x\text{Eu}_{2x}\text{O}_3$  com  $x=0,025$  ( $\lambda_{\text{exc}}=396$  nm) e (c)  $\text{EuNbO}_4$  ( $\lambda_{\text{exc}}=394$  nm), todas submetidas a tratamentos térmicos à  $1100$  °C, (d) Subtração: espectro (b) menos espectro (a)

se  $\lambda_{\text{exc}}=396$  nm obtém-se o espectro da fase  $\text{LiNbO}_3:\text{Eu}^{3+}$  e da fase  $\text{EuNbO}_4$  misturadas, enquanto a excitação com  $\lambda=398$  nm leva à obtenção do espectro da fase  $\text{LiNbO}_3:\text{Eu}^{3+}$  somente. A Figura 9 exemplifica essa observação mostrando os dois espectros diferentes obtidos para a amostra com  $x=0,025$ . Além disso, a espectroscopia é sensível a pequenas quantidades de material. Somente nos

difratogramas de raios-X obtidos para a amostra contendo 5% em mol de  $\text{Eu}^{3+}$  foi possível a identificação da fase  $\text{EuNbO}_4$ . Entretanto, a linha de emissão do  $\text{Eu}^{3+}$  em 613 nm pode ser utilizada como sonda na sua identificação. Como mostra a Figura 10 é possível observar esta linha já para a amostra contendo 0,5% de  $\text{Eu}^{3+}$  (espectro 10(a)). A intensidade relativa desta linha aumenta com o aumento na concentração de íons  $\text{Eu}^{3+}$ .



**Figura 9.** Espectros de emissão do  $\text{LiNbO}_3: 5\% \text{Eu}^{3+}$ , (a)  $\lambda_{\text{exc}} = 396$  nm, (b)  $\lambda_{\text{exc}} = 398$  nm



**Figura 10.** Espectros de emissão sob excitação em 396 nm: (a)  $\text{Li}_{1-x}\text{Nb}_x\text{Eu}_{2x}\text{O}_3$  com  $x=0,0025$ , (b)  $\text{Li}_{1-x}\text{Nb}_x\text{Eu}_{2x}\text{O}_3$  com  $x=0,005$  e (c)  $\text{Li}_{1-x}\text{Nb}_x\text{Eu}_{2x}\text{O}_3$  com  $x=0,01$ . A seta indica o surgimento de uma nova fase correspondente a emissão em 613 nm

## Espectros de excitação

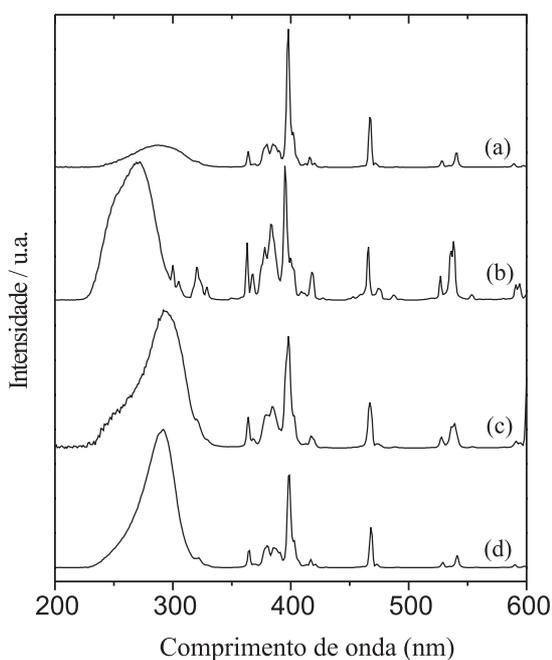
A Figura 11(a) apresenta o espectro de excitação obtido para o composto com composição  $x=0,0005$ . Da mesma forma que nos espectros de emissão, observam-se linhas finas e fracas referentes às transições ocorrendo dentro da configuração  $4f^6$  do  $\text{Eu}^{3+}$ . Observa-se também uma banda larga com máximo em 290 nm, que pode ser atribuída ao processo de transferência de carga envolvendo orbitais dos átomos de oxigênio ligantes e os orbitais  $f$ <sup>18,19</sup>.

A Figura 11(b) apresenta o espectro de excitação obtido para o niobato de európio. São observadas as transições f-f e uma banda de transferência de carga relativamente mais intensa com máximo em 270 nm. A posição da banda de transferência de carga pode ser relacionada à covalência na interação  $\text{Eu}^{3+}$ -ligantes<sup>18</sup> e quanto menor a energia da transição, mais covalente tal interação. Desta maneira pode-se sugerir neste ponto que a interação  $\text{Eu}^{3+}$ - $\text{O}^{2-}$  no  $\text{LiNbO}_3$  seja mais covalente que a mesma interação no  $\text{EuNbO}_4$ .

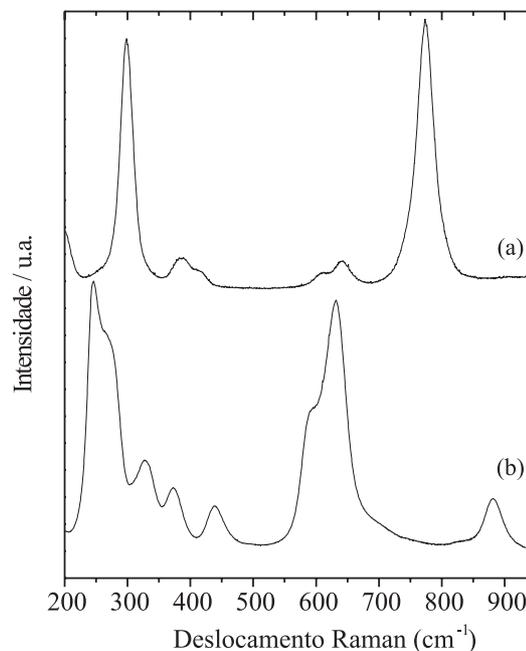
As Figuras 11(c) e (d) apresentam os espectros de excitação do  $\text{Li}_{1-x}\text{Nb}_{1-x}\text{Eu}_{2x}\text{O}_3$  ( $x=0,025$ ) calcinado a 1100 °C com  $\lambda_{em} = 613$  e 625 nm, respectivamente. Como mencionado anteriormente, os diferentes espectros sugerem a presença de dois sítios ou família de sítios diferentes para os íons  $\text{Eu}^{3+}$ . A simples comparação dos espectros obtidos monitorando-se a emissão em comprimentos de onda diferentes permite a identificação do íon  $\text{Eu}^{3+}$  nas diferentes fases  $\text{LiNbO}_3$  e  $\text{EuNbO}_4$ .

## Espectroscopia vibracional – espalhamento Raman

Os espectros Raman obtidos para as fases cristalinas  $\text{LiNbO}_3$  e  $\text{EuNbO}_4$  são apresentados na Figura 12. Para o niobato de lítio o espectro é dominado por duas bandas mais importantes, uma na região de números de onda elevados com máximo em 632  $\text{cm}^{-1}$  e um ombro em 596  $\text{cm}^{-1}$ . A outra banda forte aparece com máximo em 246  $\text{cm}^{-1}$  e um ombro em 269  $\text{cm}^{-1}$ . Bandas de menor intensidade são



**Figura 11:** Espectros de excitação: (a)  $\text{Li}_{1-x}\text{Nb}_{1-x}\text{Eu}_{2x}\text{O}_3$  ( $x=0,0005$ ) calcinado a 1100 °C ( $\lambda_{em} = 625$  nm), (b)  $\text{EuNbO}_4$  calcinado a 1100 °C ( $\lambda_{em} = 613$  nm), (c)  $\text{Li}_{1-x}\text{Nb}_{1-x}\text{Eu}_{2x}\text{O}_3$  ( $x = 0,025$ ) calcinado a 1100 °C ( $\lambda_{em} = 613$  nm) e (d)  $\text{Li}_{1-x}\text{Nb}_{1-x}\text{Eu}_{2x}\text{O}_3$  ( $x = 0,025$ ) calcinado a 1100 °C ( $\lambda_{em} = 625$  nm)



**Figura 12.** Espectro Raman para os compostos (a)  $\text{EuNbO}_4$  e (b)  $\text{LiNbO}_3$ , tratados a 1000 °C

observadas em 882, 440, 372 e 327  $\text{cm}^{-1}$ . Para o  $\text{EuNbO}_4$  observam-se duas bandas relativamente intensas em 774 e 298  $\text{cm}^{-1}$ . Bandas fracas são observadas em 642, 607, 387 e 415  $\text{cm}^{-1}$ .

Os espectros Raman de compostos do tipo niobatos foram extensivamente estudados na literatura. As bandas observadas na região de altas frequências são relacionadas a modos vibracionais das estruturas moleculares básicas, ou seja, o octaedro  $[\text{NbO}_6]$  e o tetraedro  $[\text{NbO}_4]$ . A posição aproximada e um esquema da estrutura básica são apresentados na Tabela 2, que foi extraída da literatura<sup>20</sup>.

O espectro do  $\text{LiNbO}_3$  é discutido nesta mesma referência<sup>20</sup> e as atribuições feitas pelos autores são reproduzidas aqui. Assim, a banda e o ombro observados em 632 e 596  $\text{cm}^{-1}$  são atribuídos ao movimento de estiramento simétrico das ligações Nb-O no octaedro  $[\text{NbO}_6]$ , apresentando distâncias de ligação diferentes. A banda menos intensa em 882  $\text{cm}^{-1}$  é atribuída ao estiramento antissimétrico das ligações Nb-O-Nb existentes entre octaedros. Os modos de deformação destas ligações aparecem em 440 e 372  $\text{cm}^{-1}$ .

Os modos normais de vibração de um tetraedro isolado  $[\text{NbO}_4]$  devem ocorrer em 816  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_1$ ), 650  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_3$ ), 420  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_4$ ) e

**Tabela 2.** Relação entre as estruturas básicas de óxidos de nióbio com as frequências Raman

Estrutura	Bandas Raman ( $\text{cm}^{-1}$ )	Compostos
	790-830	$\text{YNbO}_4$ , $\text{YbNbO}_4$ , $\text{EuNbO}_4$
	500-700	$\text{Nb}_2\text{O}_5$ (amorfo, TT, T e H), $\text{LiNbO}_3$ , $\text{NaNbO}_3$ , $\text{KNbO}_3$
	850-1000	$\text{AlNbO}_4$ , $\text{K}_8\text{Nb}_6\text{O}_{19}$ , $\text{Nb}(\text{HC}_2\text{O}_4)_5$

340 cm<sup>-1</sup> (v<sub>2</sub>)<sup>13</sup>. Além disso, o espectro obtido para o EuNbO<sub>4</sub> pode ser comparado ao espectro apresentado na literatura para a fase tetragonal do YbNbO<sub>4</sub><sup>20</sup>. Desta forma, a banda mais intensa ocorrendo em 774 cm<sup>-1</sup> pode ser atribuída ao movimento de estiramento simétrico (v<sub>1</sub>-v<sub>sim</sub>) das ligações Nb-O no tetraedro [NbO<sub>4</sub>]. A outra banda intensa ocorrendo em 298 cm<sup>-1</sup> pode ser atribuída ao movimento simétrico de deformação angular (v<sub>2</sub>-δ<sub>sim</sub>) do tetraedro. As outras duas bandas em 642 (ombro em 607) e 387 (ombro em 415) cm<sup>-1</sup> podem ser atribuídas, respectivamente, ao estiramento antissimétrico Nb-O (v<sub>3</sub>-v<sub>as</sub>) e deformação assimétrica (v<sub>4</sub>-δ<sub>as</sub>) na estrutura tetraédrica.

## CONCLUSÃO

LiNbO<sub>3</sub> e LiNbO<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> foram preparados pelo método dos precursores poliméricos (Método Pechini). O LiNbO<sub>3</sub> puro pode ser obtido em temperaturas a partir de 500 °C. Para o composto contendo Eu<sup>3+</sup> além do LiNbO<sub>3</sub> observou-se a fase LiNb<sub>3</sub>O<sub>8</sub> para a faixa de temperaturas de 500-800 °C. Para temperaturas superiores (até 1100 °C) obteve-se LiNbO<sub>3</sub> para concentrações de Eu<sup>3+</sup> até 2% em mol. Para concentrações maiores obteve-se a fase tetragonal distorcida (T') EuNbO<sub>4</sub> para a qual foram determinados os parâmetros de rede (a=5,24±0,02Å e c=11,09±0,02Å). A espectroscopia eletrônica mostrou-se mais sensível que a difração de raios-X na identificação desta fase e, na verdade, traços desta fase já podem ser identificados com o material contendo 0,5% em mol de Eu<sup>3+</sup>.

## AGRADECIMENTOS

L. A. Souza agradece ao CNPq pela bolsa de mestrado concedida e à Prof<sup>a</sup>. M. A. Zaghetto do IQ-UNESP pelo auxílio na prepara-

ção dos pós. Os autores agradecem os auxílios financeiros da FAPESP, CNPq e PRONEX.

## REFERÊNCIAS

1. Raüber, A.; *Current Topics in Materials Science*, Kaldis, E., ed.; Amsterdam, 1978, 1, 481, *apud* Arizmendi, L.; Cabrera, J. M.; *Phys. Rev. B* **1985**, *31*, 7138.
2. Taylor, H. F.; *Ferroelectrics* **1983**, *50*, 141.
3. Digonnet, M. J. F., ed.; *Rare-earth-doped fiber laser sources and amplifiers*, SPIE Milestone Series, MS37, 1992.
4. Dierolf, V.; Kutsenko, A. B.; von der Osten W.; *J. Lumin.* **1999**, *83*, 487.
5. Muñoz Santuste, J. E.; Macalik, B.; Garcia Solé, J.; *Phys. Rev. B* **1993**, *47*, 88.
6. Villafuerte-Castrejón, M. E.; West, A. R.; Rubio, J. O.; *Radiat. Eff. Defects Solids* **1990**, *114*, 175.
7. Pechini, M. P.; *US pat.* *3, 330, 697* **1967**.
8. Bouquet, V.; Leite, E. R.; Longo, E.; Varela, J. A.; Viry, M. G.; Perrin, A.; *J. Eur. Ceram. Soc.* **2001**, *21*, 1521.
9. Serra, O. A.; Cicillini, S. A.; Ishiki, R. R.; *J. Alloys Compd.* **2000**, *303-304*, 316.
10. Lundberg, M.; *ibid.* **1971**, *25*, 3337.
11. Gatehouse, B. M.; Leverett, P.; *Cryst. Struct. Commun.* **1972**, *1*, 83.
12. Armenise, M. N.; Canali, C.; De Sario, M.; Carnera, A.; Mazzoldi, P.; Celotti, G.; *J. Appl. Phys.* **1983**, *54*, 6223.
13. Blasse, G.; *J. Solid State Chem.* **1973**, *7*, 169.
14. Yamaguchi, S.; Matsui, K.; Kawabe, T.; Shimizu, K.; *J. Am. Ceram. Soc.* **1985**, *68*, 275.
15. Boutif, A.; Louer, D.; *J. Appl. Cryst.* **1991**, *24*, 987.
16. Gill, D. M.; McCaughan, L.; Wright, J. C.; *Phys. Rev. B* **1996**, *53*, 2334.
17. Arizmendi, L.; Cabrera, J. M.; *Phys. Rev. B* **1985**, *31*, 7138.
18. Ribeiro, S. J. L.; *Tese de Doutorado*, Universidade Estadual Paulista, Brasil, 1992.
19. Bizeto M. A.; Constantino, V. R. L.; Brito H. F.; *J. Alloys Compd.* **2000**, *311*, 159
20. Jehng, J. M.; Wachs, I. E.; *Chem. Mater.* **1991**, *3*, 100.