

PREPARAÇÃO DE 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 LiNbO_3 AND $\text{LiNbO}_3:\text{Eu}^{3+}$ BY THE POLYMERIC PRECURSORS METHOD. The ferroelectric compound LiNbO_3 was prepared by the polymeric precursors method in the polycrystalline form containing different concentrations of 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 Eu^{3+} ions leads to the formation of the LiNb_3O_8 phase in the range of 500 to 800 °C. Above this temperature range LiNbO_3 and tetragonal (T') 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-linear¹ e óptica integrada². Quando dopado com íons lantanídeos, novas aplicações são possíveis. Por exemplo, com o íon Er^{3+} o interesse é basicamente centrado na óptica integrada e na preparação de guias de onda planares ativos na região de 1,5 μm^3 . Já com os íons Nd^{3+} e Yb^{3+} materiais laser emitindo nas regiões de 1,04 e 1,0 μm , 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 frequência⁴.

Na estrutura do LiNbO_3 três sítios de simetria C_3 , ocupados por Li^+ , 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 Li^+ e Nb^{5+} . Não há evidências para a ocupação das vacâncias⁵. No caso do íon Eu^{3+} a substituição pode ser representada por $(\text{Li}^+) + (\text{Nb}^{5+}) \rightarrow 2(\text{Eu}^{3+})$.

Villafuerte-Castrejón e colaboradores⁶ 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 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 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 Pechini⁷, para a preparação do niobato de lítio (LiNbO_3) dopado com Eu^{3+} em diferentes concentrações e também do niobato de európio (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 LiNbO_3 ⁸ e de compostos

luminescentes contendo Eu^{3+} , como Y_2O_3 , YVO_4 , $\text{La}(\text{BO}_3)_3$ e YNbO_4 , com resultados bastante animadores no sentido da obtenção das fases cristalinas desejadas em temperaturas relativamente baixas⁹.

PARTE EXPERIMENTAL

Os reagentes utilizados para preparar os niobatos de lítio e de európio foram Li_2CO_3 (Synth, PA), Eu_2O_3 (Aldrich, 99,99%), Nb_2O_5 (Aldrich, 99,6%), ácido cítrico anidro (Mallincrodt, PA), H_2SO_4 (Mallincrodt, 98,3%), ácido oxálico (Nuclear, 99,5-102,5%), etilenoglicol (Sigma, 99%) e KHSO_4 (Sigma).

O 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 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_α do cobre, com 2θ 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 Hamatsu 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 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 LiNbO_3 (ficha 20-0631 – JCPDF). Como observado por Serra e colaboradores⁹ 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 LiNbO_3 . Comparando-se com as fichas JCPDF observa-se concordarem com a fase LiNb_3O_8 (ficha 36-0307 – JCPDF). Acima de 800 °C, as reflexões relativas a esta fase desaparecem, permanecendo somente o difratograma característico da fase LiNbO_3 .

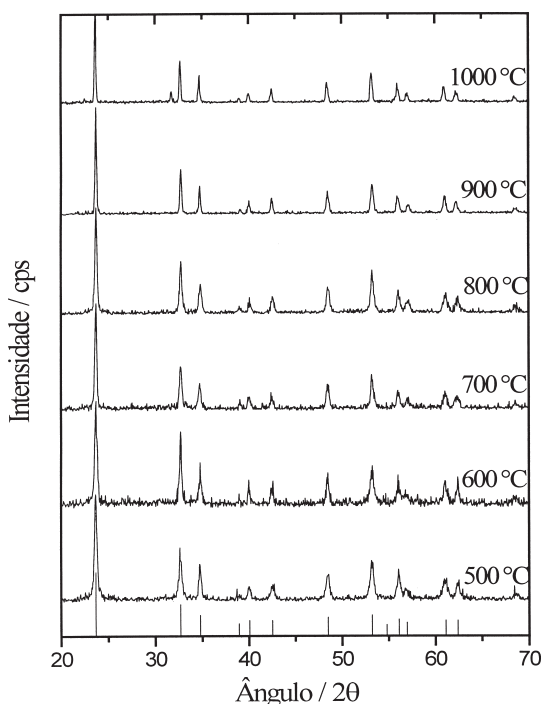


Figura 1. Difratogramas obtidos para os pós de composição LiNbO_3 calcinados em diferentes temperaturas. As linhas indicam as principais reflexões do LiNbO_3 (ficha 20-0631 – JCPDF)

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% Eu^{3+} , identifica-se o composto LiNb_3O_8 , para amostras tratadas a temperaturas até 700 °C.

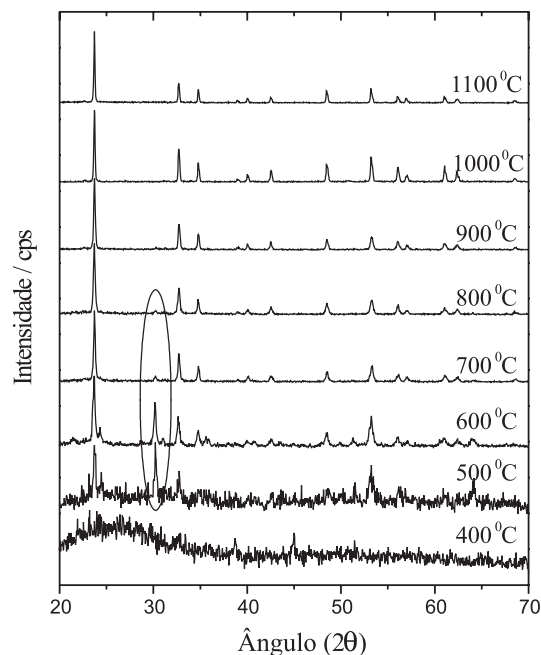


Figura 2. Difratogramas obtidos para os pós de composição $\text{Li}_{1-x}\text{Nb}_{1-x}\text{Eu}_{2x}\text{O}_3$ ($x=0,0005$) calcinados em diferentes temperaturas. A região demarcada indica os picos referentes à fase LiNb_3O_8

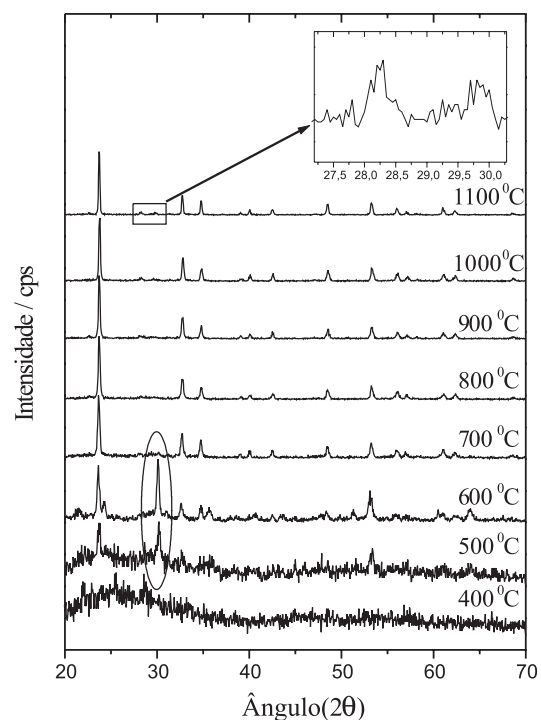


Figura 3. Difratogramas do $\text{Li}_{1-x}\text{Nb}_{1-x}\text{Eu}_{2x}\text{O}_3$ ($x=0,025$) calcinado em diferentes temperaturas, em intervalos de 2 h. A região demarcada indica os picos referentes à fase LiNb_3O_8 . O detalhe mostra os picos que podem ser atribuídos à presença da fase EuNbO_4

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 EuNbO_4 (ficha 22-1099 – JCPDF). Villafuerte-Castrejón *et al.*⁶ relatam que o limite de solubilidade para os íons Eu^{3+} na estrutura do LiNbO_3 é de 2%. A identificação da fase EuNbO_4 para a amostra preparada com 5% ($x=0,025$) em 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 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 LiNb_3O_8 para as amostras contendo Eu^{3+} alguns comentários adicionais podem ser colocados. Esta fase existe para uma ampla faixa de composições no diagrama de fases $\text{Li}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5$ ^{10,11} e pode ser obtida sempre que a relação Li/Nb for menor que 1. De uma maneira interessante, a presença de 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 estudado¹². 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 (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

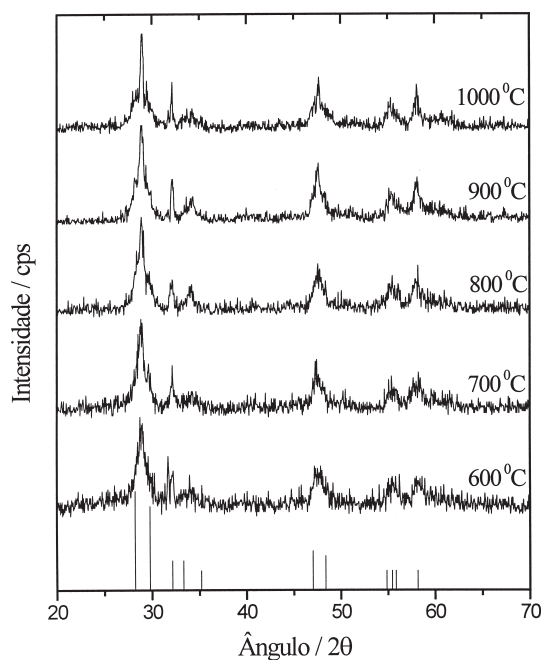


Figura 4. Difratogramas obtidos para os pós de composição EuNbO_4 calcinados em diferentes temperaturas. As linhas indicam as principais reflexões do EuNbO_4 (ficha 20-1099 – JCPDF)

825 °C¹³. 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 colaboradores¹⁴ observaram que o 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 ambiente¹⁴. 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 Eu^{3+} , os parâmetros de célula unitária foram, então, obtidos com o auxílio do software "Dicvol91"¹⁵ 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' 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 Eu^{3+}

O íon 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 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 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

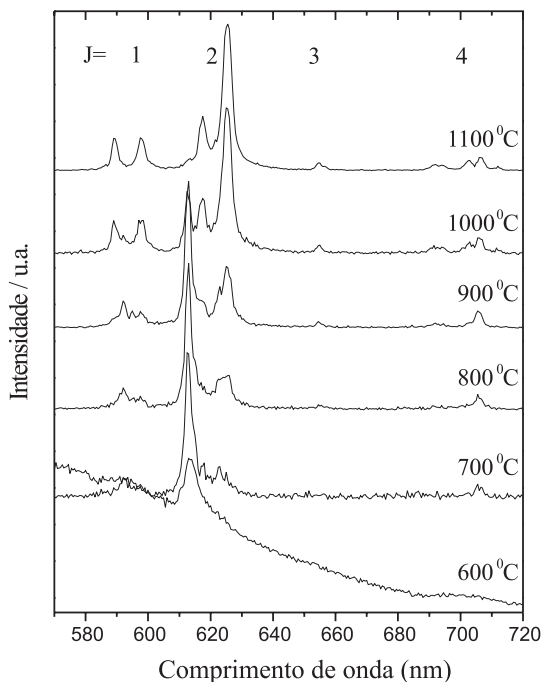


Figura 5. Espectros de emissão obtidos para o composto $\text{Li}_{1-x}\text{Nb}_{1-x}\text{Eu}_{2x}\text{O}_3$ ($x=0,0005$) submetido a tratamento térmico em diferentes temperaturas ($\lambda_{\text{exc}}=396\text{ nm}$). O número J na figura identifica as bandas atribuídas às transições ${}^5\text{D}_0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

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^{5,6,16,17} 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 LiNbO_3 , de uma segunda fase de fórmula LiNb_3O_8 . Os espectros de emissão de 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 Eu^{3+} na fase LiNb_3O_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% Eu^{3+} , observa-se um espectro característico para as amostras tratadas até 900 °C, que pode ser relacionado com a presença da fase metaestável LiNb_3O_8 identificada pela difração de raios X. Di-

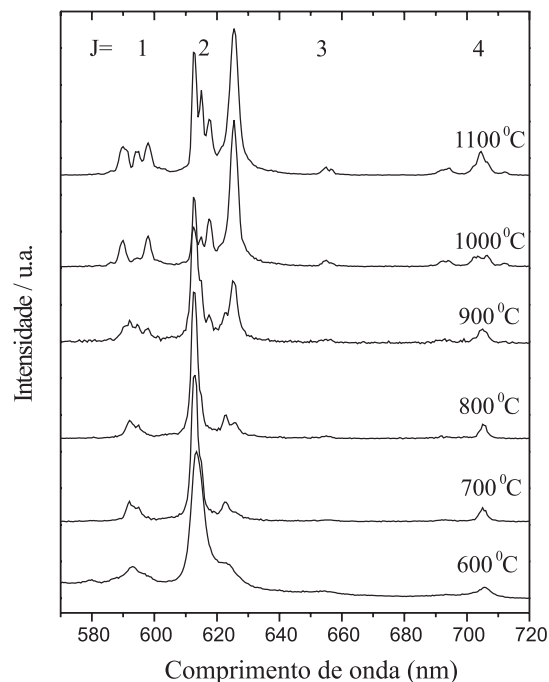


Figura 6. Espectros de emissão obtidos para o composto $\text{Li}_{1-x}\text{Nb}_{1-x}\text{Eu}_{2x}\text{O}_3$ ($x=0,025$) submetido a tratamentos térmicos em diferentes temperaturas ($\lambda_{\text{exc}}=396\text{ nm}$). O número J na figura identifica as bandas atribuídas às transições ${}^5\text{D}_0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

ferentemente, entretanto, da amostra contendo 0,1% Eu^{3+} o espectro obtido para a amostra tratada a 1100 °C apresenta linhas de emissão que não podem ser atribuídas à presença de Eu^{3+} na estrutura do LiNbO_3 . A difração de raios X sugere a presença da fase EuNbO_4 e, de fato, na literatura, Villafuèrte-Castrejón *et al.*⁶ sugerem que, para concentrações maiores que aquela definida para o limite da formação de solução sólida, deve haver a formação de 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 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 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 EuNbO_4 , o que confirma que quando se ultrapassa o limite de solubilidade do Eu^{3+} no LiNbO_3 ocorre a formação do 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 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-

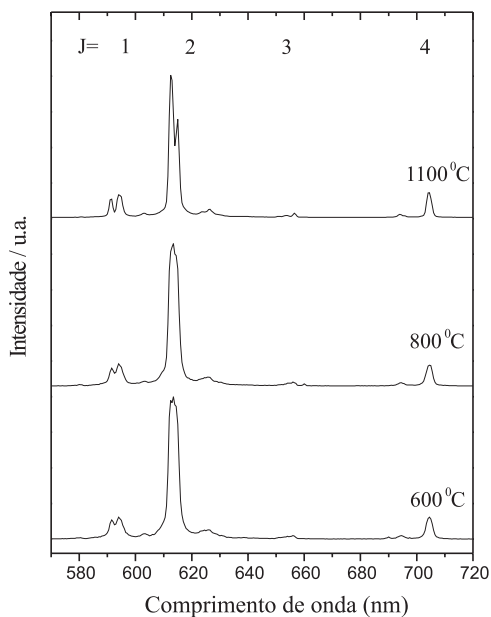


Figura 7. Espectros de emissão obtidos para o composto EuNbO_4 submetido a tratamentos térmicos em diferentes temperaturas ($\lambda_{exc}=394$ nm). O número J na figura identifica as bandas atribuídas às transições ${}^3D_0 \rightarrow {}^7F_J$

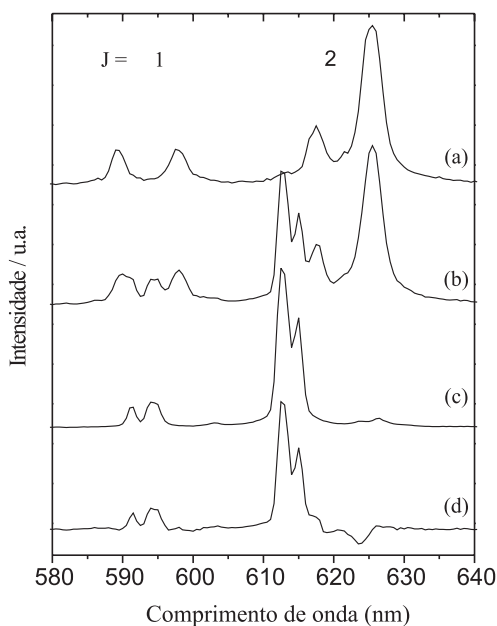


Figura 8. Espectros de emissão para as composições: (a) $\text{Li}_{1-x}\text{Nb}_x\text{Eu}_{2x}\text{O}_3$ com $x=0,0005$ ($\lambda_{exc}=396$ nm), (b) $\text{Li}_{1-x}\text{Nb}_x\text{Eu}_{2x}\text{O}_3$ com $x=0,025$ ($\lambda_{exc}=396$ nm) e (c) EuNbO_4 ($\lambda_{exc}=394$ nm), todas submetidas a tratamentos térmicos à 1100 °C, (d) Subtração: espectro (b) menos espectro (a)

se $\lambda_{exc}=396$ nm obtém-se o espectro da fase $\text{LiNbO}_3:\text{Eu}^{3+}$ e da fase 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 Eu^{3+} foi possível a identificação da fase EuNbO_4 . Entretanto, a linha de emissão do 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 Eu^{3+} (espectro 10(a)). A intensidade relativa desta linha aumenta com o aumento na concentração de íons Eu^{3+} .

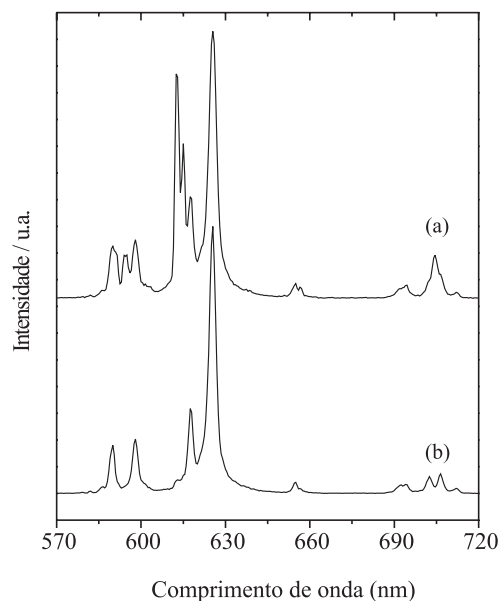


Figura 9. Espectros de emissão do $\text{LiNbO}_3: 5\% \text{Eu}^{3+}$, (a) $\lambda_{exc} = 396$ nm, (b) $\lambda_{exc} = 398$ nm

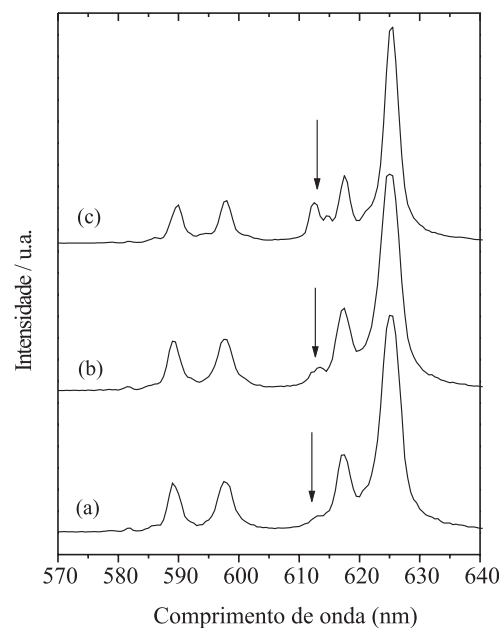


Figura 10. Espectros de emissão sob excitação em 396 nm: (a) $\text{Li}_{1-x}\text{Nb}_x\text{Eu}_{2x}\text{O}_3$ com $x=0,0025$, (b) $\text{Li}_{1-x}\text{Nb}_x\text{Eu}_{2x}\text{O}_3$ com $x=0,005$ e (c) $\text{Li}_{1-x}\text{Nb}_x\text{Eu}_{2x}\text{O}_3$ com $x=0,01$. A seta indica o surgimento 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 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 ^{18,19}.

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 Eu^{3+} -ligantes¹⁸ e quanto menor a energia da transição, mais covalente tal interação. Desta maneira pode-se sugerir neste ponto que a interação Eu^{3+} - O^{2-} no LiNbO_3 seja mais covalente que a mesma interação no 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 Eu^{3+} . A simples comparação dos espectros obtidos monitorando-se a emissão em comprimentos de onda diferentes permite a identificação do íon Eu^{3+} nas diferentes fases LiNbO_3 e EuNbO_4 .

Espectroscopia vibracional – espalhamento Raman

Os espectros Raman obtidos para as fases cristalinas LiNbO_3 e 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 cm^{-1} e um ombro em 596 cm^{-1} . A outra banda forte aparece com máximo em 246 cm^{-1} e um ombro em 269 cm^{-1} . Bandas de menor intensidade são

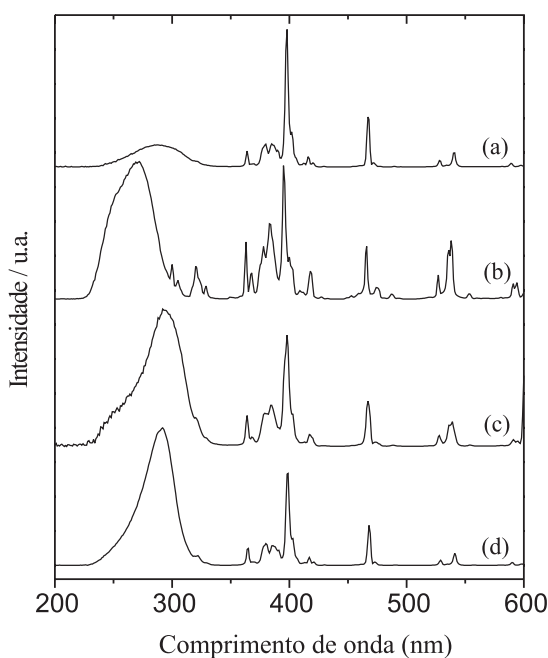


Figura 11: Espectros de excitação: (a) $\text{Li}_{1-x}\text{Nb}_{1-x}\text{Eu}_{2x}\text{O}_3$ ($x=0,0005$) calcinado a 1100 °C ($\lambda_{em} = 625$ nm), (b) EuNbO_4 calcinado a 1100 °C ($\lambda_{em} = 613$ nm), (c) $\text{Li}_{1-x}\text{Nb}_{1-x}\text{Eu}_{2x}\text{O}_3$ ($x = 0,025$) calcinado a 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)

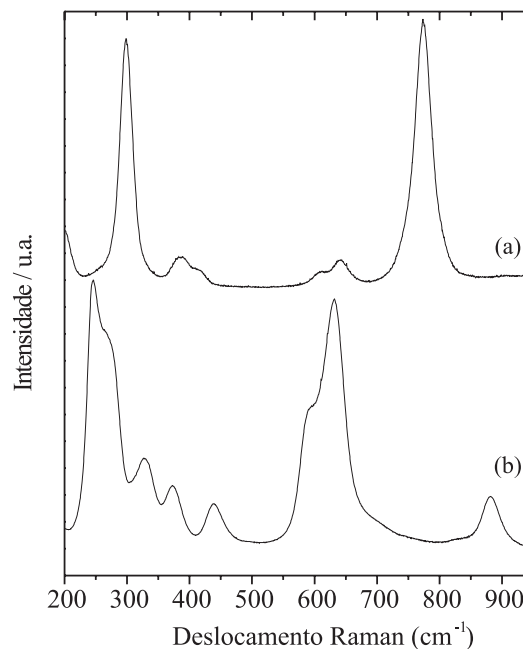


Figura 12. Espectro Raman para os compostos (a) EuNbO_4 e (b) LiNbO_3 , tratados a 1000 °C

observadas em 882, 440, 372 e 327 cm^{-1} . Para o EuNbO_4 observam-se duas bandas relativamente intensas em 774 e 298 cm^{-1} . Bandas fracas são observadas em 642, 607, 387 e 415 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 literatura²⁰.

O espectro do LiNbO_3 é discutido nesta mesma referência²⁰ e as atribuições feitas pelos autores são reproduzidas aqui. Assim, a banda e o ombro observados em 632 e 596 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 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 cm^{-1} .

Os modos normais de vibração de um tetraedro isolado $[\text{NbO}_4]$ devem ocorrer em 816 cm^{-1} (ν_1), 650 cm^{-1} (ν_3), 420 cm^{-1} (ν_4) e

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

Estrutura	Bandas Raman (cm^{-1})	Compostos
	790-830	YNbO_4 , YbNbO_4 , EuNbO_4
	500-700	Nb_2O_5 (amorfo, TT, T e H), LiNbO_3 , NaNbO_3 , KNbO_3
	850-1000	AlNbO_4 , $\text{K}_8\text{Nb}_6\text{O}_{19}$, $\text{Nb}(\text{HC}_2\text{O}_4)_5$

340 cm⁻¹ (v₂)¹³. Além disso, o espectro obtido para o EuNbO₄ pode ser comparado ao espectro apresentado na literatura para a fase tetragonal do YbNbO₄²⁰. Desta forma, a banda mais intensa ocorrendo em 774 cm⁻¹ pode ser atribuída ao movimento de estiramento simétrico (v₁-v_{sim}) das ligações Nb-O no tetraedro [NbO₄]. A outra banda intensa ocorrendo em 298 cm⁻¹ pode ser atribuída ao movimento simétrico de deformação angular (v₂-δ_{sim}) do tetraedro. As outras duas bandas em 642 (ombro em 607) e 387 (ombro em 415) cm⁻¹ podem ser atribuídas, respectivamente, ao estiramento antissimétrico Nb-O (v₃-v_{as}) e deformação assimétrica (v₄-δ_{as}) na estrutura tetraédrica.

CONCLUSÃO

LiNbO₃ e LiNbO₃:Eu³⁺ foram preparados pelo método dos precursores poliméricos (Método Pechini). O LiNbO₃ puro pode ser obtido em temperaturas a partir de 500 °C. Para o composto contendo Eu³⁺ além do LiNbO₃ observou-se a fase LiNb₃O₈ para a faixa de temperaturas de 500-800 °C. Para temperaturas superiores (até 1100 °C) obteve-se LiNbO₃ para concentrações de Eu³⁺ até 2% em mol. Para concentrações maiores obteve-se a fase tetragonal distorcida (T') EuNbO₄ 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 Eu³⁺.

AGRADECIMENTOS

L. A. Souza agradece ao CNPq pela bolsa de mestrado concedida e à Prof^a. 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.