

Estudo do comportamento óptico-estrutural do LiNbO_3 (*Optical-structural behavior study of LiNbO_3*)

C. D. Pinheiro^{1,2}, V. Bouquet³, F. M. Pontes¹, E. R. Leite¹, E. Longo¹

¹Departamento de Química - LIEC, CMDMC

Universidade Federal de S. Carlos

Rod. Washington Luiz, km 235, C.P. 676, S. Carlos, SP, Brasil, 13565-905

²Universidade Federal da Paraíba - DCEN, CFP

Cajazeiras, PB, Brasil.

³Institut de Chimie de Rennes - LCSIM – UMR CNRS 6511

Université de Rennes I, Rennes, França.

Resumo

Realizou-se um estudo teórico-experimental sobre as estruturas cristalina e amorfa de niobato de lítio, para verificar a influência dos defeitos sobre as propriedades ópticas desse semicondutor. Filmes finos cristalinos de LiNbO_3 (c-LN) e amorfo (a-LN) foram preparados pelo método dos precursores poliméricos, sendo caracterizados por difração de raios X e microscopia de força atômica. As propriedades ópticas foram estudadas por UV-Visível e espectroscopia Raman. Em particular, o filme amorfo apresentou luminescência, cuja posição do pico varia de acordo com o comprimento de onda de excitação. A diferença de energia entre os níveis HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) e LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) revela que o *gap* de banda da fase cristalina é maior que aquele exibido pela fase amorfa, em acordo com os dados experimentais de UV-visível. Observou-se o surgimento de novos níveis eletrônicos na região do *gap* de banda na estrutura amorfa, este fato pode explicar as propriedades ópticas particulares observadas sobre o filme amorfo. **Palavras-chave:** niobatos, propriedades ópticas, cálculos *ab initio*.

Abstract

A study of the crystalline and amorphous structures of lithium niobate (LN) semiconductor was carried out to verify the influence of defects on the optical properties. Crystalline c-LN and amorphous a-LN thin films were prepared by the polymeric precursor method and characterized by Atomic Force Microscopy. Ultraviolet-Visible (UV-VIS) and Raman Spectroscopy were the studied optical properties. The amorphous film showed luminescence with a peak position dependent on the excitation wavelength. The energy difference between the Highest Occupied Molecular Orbital and the Lowest Unoccupied Molecular Orbital levels reveals that the band gap of the crystalline phase is larger than that exhibited by the amorphous phase, in agreement with the UV-VIS data. New electronic levels were observed in the band gap of the amorphous structure and could explain the optical properties observed in the amorphous film.

Keywords: niobates, optical properties, *ab initio* calculations.

INTRODUÇÃO

Compostos com estrutura do tipo perovskita e contendo íons de metais de transição, tais como: Nb^{5+} e Ta^{5+} são de grande importância tecnológica por apresentarem propriedades ferroelétricas e ópticas [1].

O desenvolvimento de novos materiais semi-condutores com banda larga no “*gap*” (2,0-4,0 eV) pode resultar em novos dispositivos ópticos eletrônicos, especialmente materiais que podem ser usados no desenvolvimento de diodo (LED) com emissão no verde ou azul ou diodo laser. Em alguns dispositivos ópticos eletrônicos, um cristal semicondutor pode ser trocado por um semicondutor amorfo, em uma variedade de dispositivos ópticos eletrônicos, particularmente em dispositivos ou em casos em que o custo é um fator importante.

As propriedades ópticas dos semicondutores amorfos são dominadas pela presença de uma calda na absorção óptica, que cai exponencialmente na região em que normalmente é transparente em sólidos cristalinos. Denominada de

extremidade de Urbach, ela é atribuída a presença de estados eletrônicos localizados próximos do *gap* de banda típico dos semicondutores amorfos [2, 3]. Materiais com estas características podem apresentar boas propriedades fotoluminescente, eletroluminescente ou propriedades ópticas não lineares [4]. Neste trabalho, correlacionou-se as propriedades estruturais do niobato de lítio com seu comportamento óptico, mediante comparação entre os resultados experimentais e teóricos.

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL E DETALHES COMPUTACIONAIS

Os filmes de c-LN e a-LN foram obtidos por um método químico, usando precursores poliméricos. O processo geral consiste em preparar uma resina pelo processo Pechini, baseado na polimerização de citratos do metal por etilenoglicol (Fig. 1a). A viscosidade dessa resina é ajustada por adição de uma quantidade controlada de água para obter uma solução

de deposição. O filme precursor é depositado por “dip” ou “spin coating” e é, em seguida, tratado termicamente (Fig. 1b). Segundo a temperatura usada para o tratamento, o filme obtido pode ser amorfo ou cristalino.

Neste trabalho, dois tipos de tratamentos foram realizados sobre os filmes precursores depositados sobre substratos de silício ou substratos de safira: um tratamento a 300 °C durante 8 horas obteve-se o filme amorfo, e um tratamento a 300 °C durante 4 horas, seguido de um tratamento a 550 °C, durante uma hora para ter o filme cristalino. Os estudos estruturais foram realizados por difração de raios X (radiação Cu K α) as difrações foram registradas em uma máquina Siemens D5000

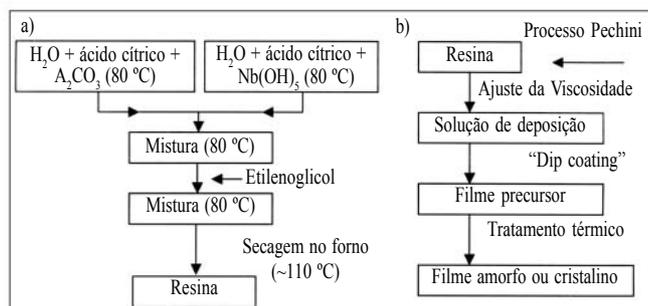


Figura 1: a) Procedimento de preparação da resina de LiNbO₃, b) Processo global de preparação dos filmes.

[Figure 1: a) Procedure for preparation of the LiNbO₃ resin; b) Global process of preparation of the films.]

com uma configuração θ -2 θ e por Microscopia de Força Atômica (AFM), utilizou-se um Digital Instruments Multi-Mode Nanoscope IIIA. As propriedades ópticas foram determinadas por espectrofotometria no UV-Visível e para tanto utilizou-se um espectrofotômetro Cary/5GVarian. As medidas de fotoluminescência foram realizadas em um equipamento U1000 Jobim-Yvon com duplo monocromador acoplado a um fotomultiplicador de GaAs e sistema de contagem de fóton convencional. Todas as medidas de fotoluminescência foram feitas à temperatura ambiente.

Os cálculos *ab-initio* foram feitos em nível Hartree-Fock-Roothaan implementado no programa GAUSSIAN 98 [5]. Os centros de O e Li foram representados pelo conjunto de base standard 6-31G* [6], enquanto o centro de Nb foi descrito pelo conjunto de base LanL2DZ [7].

Utilizamos dois “clusters” do tipo ilustrado nas Figs. 2a e 2b [8], para representar os estados cristalino e amorfo respectivamente. Foram realizados cálculos para várias deformações, até chegar a um total de 2,00 Å. As geometrias calculadas para as estruturas cristalina e amorfa com 2,00 Å de deformação estão na Tabela I.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os difratogramas de raios X, Fig. 3, confirmaram que o filme tratado a 300 °C/8 h é amorfo, enquanto o filme tratado a 300 °C/4 h a 550 °C/1 h é cristalino. A Fig. 4 ilustra as imagens AFM obtidas para os dois tipos de filmes depositados sobre

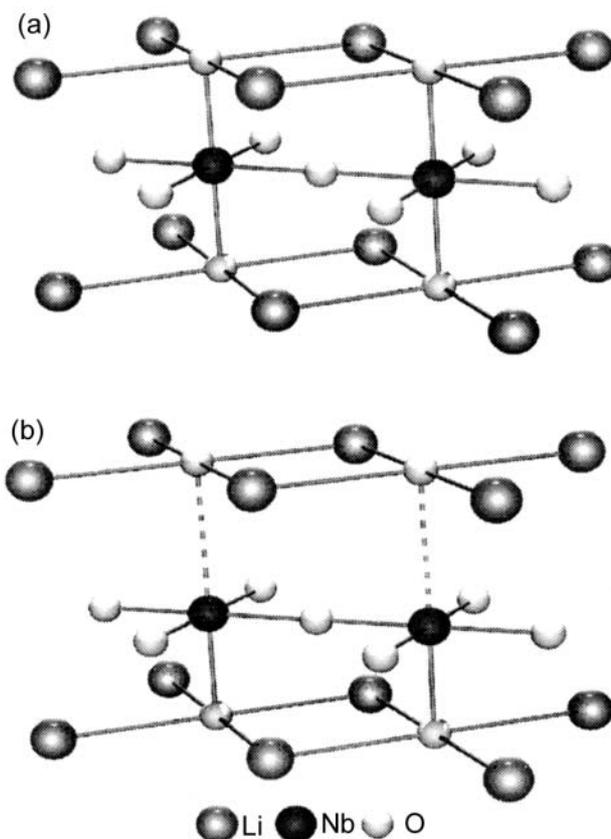


Figura 2: Clusters investigados: a) c-LiNbO₃; b) a-LiNbO₃.
 [Figure 2: Investigated clusters: a) c-LiNbO₃; b) a-LiNbO₃.]

Tabela I – Geometria calculada para os compostos investigados.
 [Table I – Geometry calculated for the investigated compounds.]

	Ligação	Distância em Å	
		Cristalino	Amorfo
LiNbO ₃	Nb _m -O _n (m=1, n=6 ou m=8, n=12)	1,89	3,89
	Nb _m -O _n (m=1, n=2,3,4,5 ou m=8, n=2,9,10,11)	1,89	1,89
	O _m -Li _n (m=6, n=14,15,24,25 ou m=12, n=16,17,24,25)	2,67	2,67

substratos de safira. O filme cristalino apresentou grãos bem definidos, com tamanho médio do grão da ordem de 50 nm, enquanto o filme amorfo apresentou superfície sem grãos.

As propriedades ópticas também foram influenciadas pelos diferentes tratamentos térmicos. A amostra cristalina apresentou espectro de transmissão típico do LiNbO₃. Por outro lado, o espectro de transmissão obtido para o filme amorfo possui um “cutoff” muito largo, que está relacionado com os

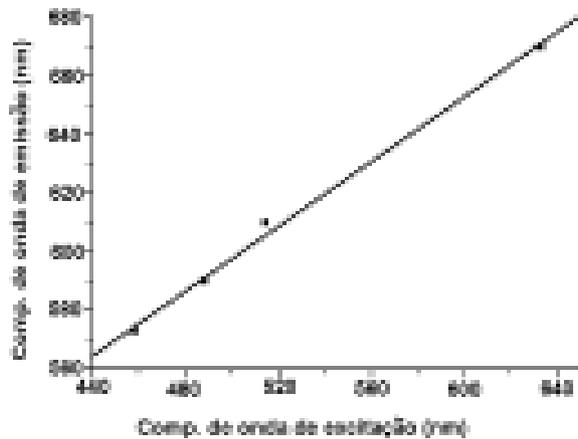
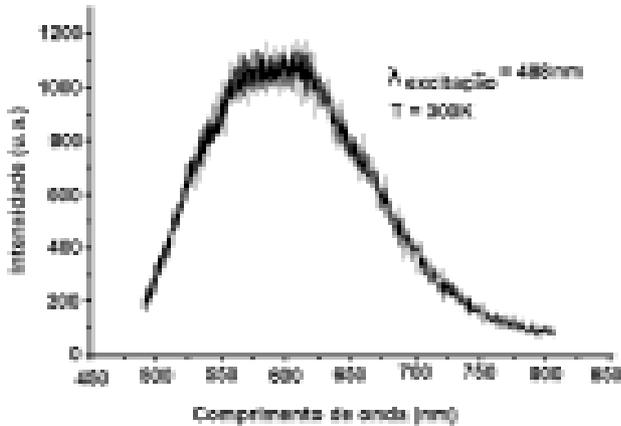


Figura 6: Resultados de fotoluminescência obtidos com o filme amorfo sobre substrato de silício: a) espectro de emissão para $\lambda_{\text{excitação}} = 488 \text{ nm}$; b) variação do máximo do pico de emissão com o comprimento de onda de excitação.

[Figure 6: Results of the photoluminescence obtained with the amorphous film on silicon substrate: a) emission spectrum for 488 nm excitation; b) maximum of the emission peak as a function of the excitation wavelength.]

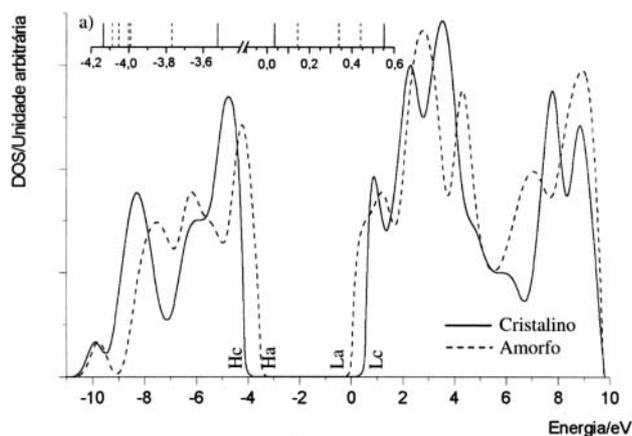


Figura 7: Densidade de estados eletrônicos (DOS) em torno do gap de banda para os 'clusters' de c-LiNbO₃ e a-LiNbO₃ investigados; a) ampliação da região entre Hc e Lc.

[Figure 7: Density of states (DOS) around the band gap for the c-LiNbO₃ and a-LiNbO₃ investigated clusters; a) amplification of the area between Hc and Lc.]

Tabela II – Gaps de banda, em eV, para as fases cristalina e amorfa. [Table II – Band gaps, in eV, for the crystalline and amorphous phases.]

Fase do LiNbO ₃	Experimental	Teórico
Cristalina	4,31	5,1
Amorfa	3,19	3,6

Os cálculos revelam que o gap de banda, Tabela II, da fase cristalina é maior que o exibido pela fase amorfa, de acordo com os dados experimentais de UV-Visível.

CONCLUSÕES

Observou-se intensa fotoluminescência à temperatura ambiente nos filmes finos amorfos preparados pelo método dos precursores poliméricos. As medidas de AFM sugerem significativas mudanças na estrutura do material o que pode aumentar a concentração de defeitos, particularmente na concentração de oxigênios não ligados. Além disso, a descoberta de fotoluminescência do LiNbO₃ em filmes finos amorfos é uma propriedade muito mais interessante em aplicações tecnológicas.

O gap de banda da fase cristalina é maior do que o apresentado pela fase amorfa. Nos materiais amorfos surgem novos níveis eletrônicos deslocalizados na região do gap de banda, diminuindo o gap e aumentando a possibilidade dos elétrons, com pouca energia, passarem para um nível mais elevado, desta maneira possibilitando o fenômeno fotoluminescente.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a FAPESP, CEPID, CNPq, PRONEX e CAPES pelo suporte financeiro.

REFERÊNCIAS

- [1] A. M. Srivastava, J. F. Ackerman, W. W. Beers, J. Solid State Chem. **134**, 1 (1997) 187-191.
- [2] G. D. Cody, T. Tiedje, B. Abeles, B. Brooks, Y. Goldstein, Phys. Rev. Lett. **47**, 20 (1981) 1480-1483.
- [3] D. L. Wood, J. Tauc, Phys. Rev. B-Solid State **5**, 8 (1972) 3144-3152.
- [4] F. M. Pontes, E. R. Leite, E. Longo, J. A. Varela, P. S. Pizani, C. E. M. Campos, F. Lanciotti, Adv. Mater. Opt. Electron. **10**, 2 (2000) 81-89.
- [5] Gaussian 98, Revision A.6, M. J. Frisch, et al, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA (1998).
- [6] P. C. Harihara, J. A. Pople, Theor. Chim. Acta **28**, 3 (1973) 213-222.
- [7] P. J. Hay, W. R. Wadt, J. Chem Phys. **82**, 1 (1985) 299-310.
- [8] L. J. Farrugia, J. Appl. Cryst. **30** (1997) 565. (Rec.09/08/02, Ac. 01/11/02)