

**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA DE SÃO CARLOS**

Igor Augusto Coetti Magarotto

**Síntese e caracterização de perovskitas de LiNbO_3 dopada com Eu^{3+} e incorporação em
vidros teluritos para aplicações fotônicas**

São Carlos

2022

Igor Augusto Coetti Magarotto

**Síntese e caracterização de perovskitas de LiNbO₃ dopada com Eu³⁺ e incorporação em
vidros teluritos para aplicações fotônicas**

Monografia apresentada ao Instituto de Química de São Carlos da Universidade de São Paulo, como parte dos requisitos para obtenção do título de Bacharel em química.

Área de Concentração: Química Inorgânica

Orientador: Prof. Dr. Danilo Manzani

São Carlos

2022

Dedico à memória de meu querido e amado pai,
minha maior inspiração.

*“Quando a noite olhar o céu, estarei em uma estrela
sorrindo para você. Todas as estrelas estarão
sorrindo para você. E você contemplará estrelas que
sorriem!”*

(Antoine de Saint-Exupéry – O Pequeno Príncipe)

AGRADECIMENTOS

Agradeço a minha mãe, Roselena, por todo o suporte dado durante todos esses anos, sempre me apoiando em todos os principais momentos da minha vida, além de contribuir imensamente com minha formação humana. Desde sempre, um grande exemplo em minha vida.

Agradeço também a toda a minha família pelo apoio e carinho ao longo de toda minha jornada.

Sou grato a todos meus professores, tanto da universidade quanto da escola, afinal foram fundamentais por todo o conhecimento adquirido durante todos esses anos.

Agradeço ao professor Danilo Manzani, meu orientador, por toda a confiança e ensinamentos que contribuíram para minha formação acadêmica. Agradeço também a todos que fazem parte do LaMIV pela paciência e acolhimento.

Agradeço a todos os meus grandes amigos, Beatriz, Marcus, Felipe, Gabriel e Neto pelas jantares, caminhadas e conversas, transformando-os em momentos memoráveis, além de todos os outros que, não menos importantes, fazem a vida mais feliz.

Agradeço à Larissa por todo amor e carinho, tornando até os dias mais cinzas e chuvosos em momentos de paz e alegria.

Por fim, a todos aqueles que de alguma forma contribuíram com minha formação pessoal.

RESUMO

O presente trabalho teve por objetivo a síntese de perovskita de niobato de lítio com e sem európio como dopante em sua estrutura, bem como sua incorporação em uma matriz vítreia de telurito de composição $70\text{TeO}_2\text{-}15\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}15\text{SrF}_2$, observando-se os aspectos luminescentes do íon európio. Sintetizou-se as perovskitas de LiNbO_3 e $\text{LiNbO}_3\text{:Eu}^{3+}$ através do método de Pechini. A resina resultante foi submetida a tratamento térmico a 300°C para a decomposição da matéria orgânica, restando-se o pó precursor dos íons de nióbio, lítio e európio, submetido a tratamentos térmicos em 400°C , 500°C , 600°C , 700°C , 800°C , 900°C e 1000°C , no intuito de avaliar a formação da fase desejada. Os vidros teluritos foram sintetizados através do método clássico de fusão e choque térmico. As partículas de $\text{LiNbO}_3\text{:Eu}^{3+}$ foram incorporadas com o pó do vidro telurito e foram macerados e homogeneizados, sendo amolecido a 750°C e submetido à choque térmico para a formação das vidro-cerâmicas. A perovskita dopada com Eu^{3+} e as vidro-cerâmicas formadas apresentaram luminescência quando submetidas a excitação por luz ultravioleta. Através dos difratogramas obtidos para as amostras tratados termicamente em diversas temperaturas, observou-se a formação da fase LiNbO_3 à 600°C , sendo que, quando se adicionou európio a estrutura, constatou-se que as fases EuNbO_3 e Li_3NbO_4 foram formadas em 800°C , como evidenciada pelos difratogramas. Os espectros Raman obtidos indicam que as fases de niobato de lítio com e sem dopante apresentaram os mesmos estiramentos atribuídos à estrutura octaédrica NbO_6 , observados para fase de niobato de lítio de acordo com a literatura. Foram observados estiramentos referentes à estrutura tetraédrica NbO_4 nas amostras de $\text{LiNbO}_3\text{:Eu}^{3+}$ tratadas termicamente a partir de 800°C , atribuída à fase EuNbO_4 , conforme a literatura. Para a caracterização óptica, obteve-se os espectros de emissão e excitação para o niobato de lítio dopado com o íon Eu^{3+} , podendo-se observar as principais transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$, sendo $J = 1, 2, 3, 4$ e excitações para níveis energéticos conhecidos do espectro de excitação do európio quando monitorado no comprimento de onda 612 nm , de forma que a excitação que promoveu uma emissão de maior intensidade $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ se originou da transição $^7\text{F}_0 \rightarrow ^7\text{L}_6$, localizada em 395nm no espectro de excitação. Observou-se que a temperatura de tratamento térmico é responsável por alterar a simetria do íon Eu^{3+} na estrutura devido a alteração da intensidade da transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ hipersensitiva por dipolo elétrico. Além disso, obteve-se o espectro raman para as vitrocerâmicas de teluritos, apresentando estiramentos das ligações Te-O-Te , TeO_4 e TeO_3 , bastante conhecidos para as estruturas de óxido de telúrio.

Palavras-chave: Perovskitas, Vidros teluritos, Luminescência, Compósitos vítreos

ABSTRACT

The present work aimed the synthesis of the lithium niobate perovskite with and without europium as a dopant in its structure, as well as its incorporation into a vitreous matrix of tellurite with composition $70\text{TeO}_2\text{-}15\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}15\text{SrF}_2$, observing the luminescent aspects of the europium ion. The perovskite phases of LiNbO_3 and $\text{LiNbO}_3\text{:Eu}^{3+}$ were synthesized through the Pechini method. The resultant resin was subjected to thermal treatment at $300\text{ }^\circ\text{C}$ for the decomposition of the organic matter, remaining the precursor powder of ions of niobium, lithium and europium, which was subjected to thermal treatments at $400\text{ }^\circ\text{C}$, $500\text{ }^\circ\text{C}$, $600\text{ }^\circ\text{C}$, $700\text{ }^\circ\text{C}$, $800\text{ }^\circ\text{C}$, $900\text{ }^\circ\text{C}$ and $1000\text{ }^\circ\text{C}$, in order to evaluate the formed ceramic phases. Tellurite glasses were synthesized through the fusion and thermal shock classic method. The $\text{LiNbO}_3\text{:Eu}^{3+}$ were incorporated, macerated and homogenized with the glass powder, being softened at $750\text{ }^\circ\text{C}$ and subjected to thermal shock to the formation of glass ceramics. The perovskite doped with Eu^{3+} and the glass ceramics showed luminescence when subjected to excitation by ultraviolet light. Through the diffractograms obtained for the heat-treated samples at different temperatures, it was observed the formation of LiNbO_3 phase at $600\text{ }^\circ\text{C}$, being that, when europium was added to the structure, diffraction related to the EuNbO_4 and Li_3NbO_4 phases formed at $800\text{ }^\circ\text{C}$ were observed, as evidenced by the diffractograms. The Raman spectra obtained indicate that the lithium niobate phases with and without dopant presented the same stretches attributed to the octahedral structure NbO_6 , observed for the lithium niobate phase according to the literature. Stretching related to the NbO_4 tetrahedral structure was observed in $\text{LiNbO}_3\text{:Eu}^{3+}$ heat treated samples from $800\text{ }^\circ\text{C}$, attributed to the EuNbO_4 phase, according to the literature. For the optical characterization, the spectra of emission and excitation were obtained for lithium niobate doped with europium (III), being able to observe the main transitions $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$, being $J = 1, 2, 3, 4$ and excitations for known energy levels of the europium acceleration spectrum when monitored at the wavelength 612 nm , so that the excitation that promoted an emission of greater intensity $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ originated from the $^7\text{F}_0 \rightarrow ^7\text{L}_6$ transition, located at 395 nm in the excitation spectrum. It was observed that the heat treatment temperature is responsible for changing the symmetry of the Eu^{3+} ion in the structure due to the change in the intensity of the hypersensitive $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ transition by electric dipole. Furthermore, the Raman spectrum was obtained for tellurite glass-ceramics, showing stretching of Te-O-Te , TeO_4 and TeO_3 bonds, well known for tellurium oxide structures.

Key words: Perovskites, Tellurite Glass, Luminescence, Glass Composite.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Representação do arranjo ABX ₃ do tipo perovskita, à direita, bem como da disposição dos octaedros BX ₆ em torno do átomo A, à esquerda.	12
Figura 2 - Representação esquemática da estrutura hexagonal compacta distorcida do composto LiNbO ₃ .	13
Figura 3 - Fluxograma do procedimento experimental para síntese da resina polimérica baseada no método dos precursores poliméricos.	17
Figura 4 - Etapas de síntese da resina precursora e do pó precursor.	20
Figura 5 - Foto das amostras de niobato de lítio submetidas a tratamentos térmicos nas temperaturas 400, 500, 600, 700, 800, 900 e 1000°C por 1h.	21
Figura 6 - Curvas termogravimétrica (TGA), preta, e termogravimetria diferencial (DTG), vermelha, do pó precursor de LiNbO ₃ .	22
Figura 7 - Difratogramas das amostras obtidas pelos tratamentos térmicos à 400°C, 600°C, 800°C e 1000°C por 1h para o LiNbO ₃ .	23
Figura 8 - Difratogramas das amostras obtidas pelos tratamentos térmicos à 600°C, 800°C e 1000°C por 1 hora para o LiNbO ₃ :Eu ³⁺ .	24
Figura 9 - Espectros Raman para as amostras de LiNbO ₃ submetidas a tratamento térmico à 400°C, 600°C, 800°C e 1000°C.	25
Figura 10 - Espectros Raman para as amostras de LiNbO ₃ :Eu ³⁺ submetidas a tratamento térmico à 600°C, 800°C e 1000°C por 1h, além das amostras de 1000°C/2 h e 1000°C/4 h.	26
Figura 11 - Amostras de lítio dopados com európio 99:1% em mol submetidos a tratamentos térmicos em 400°C, 500°C, 600°C, 700°C, 800°C, 900°C e 1000°C, sob luz ultravioleta.	28
Figura 12 - Amostras de niobato de lítio dopados com európio 99:1% em mol tratados termicamente à 1000°C em tempos de 1h, 2h e 4h, sob luz ultravioleta 395 nm.	28
Figura 13 - Espectros de excitação para as fases cerâmicas LiNbO ₃ e LiNbO ₃ :Eu ³⁺ .	29
Figura 14 - Espectros de emissão das as fases cerâmicas LiNbO ₃ e LiNbO ₃ :Eu ³⁺ , $\lambda_{exc} = 395.30$	
Figura 15 - Vidros teluritos TASr2, TASr5 e TASr10 contendo LiNbO ₃ :Eu ³⁺ nas proporções x = 2%, 5% e 10%, respectivamente.	33
Figura 16 -Vidros teluritos TASr2, TASr5 e TASr10 contendo LiNbO ₃ :Eu ³⁺ nas proporções x = 2%, 5% e 10%, respectivamente, excitadas por luz ultravioleta 395 nm.	33

Figura 17 - Espectros Raman para os compósitos vidro-cerâmica 2%, 5% e 10% de LiNbO₃:Eu³⁺.

34

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Simetrias e frequências (cm^{-1}) obtidas por espectroscopia Raman para LiNbO_3 e $\text{LiNbO}_3:\text{Eu}^{3+}$.	27
Tabela 2 - Intensidades relativas das emissões $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ e $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ dos espectros das amostras de $\text{LiNbO}_3:\text{Eu}^{3+}$ em diferentes temperaturas de tratamento térmico.	31
Tabela 3 - Composição mássica das matrizes vítreas TASr incorporadas com $\text{LiNbO}_3:\text{Eu}^{3+}$.	32
Tabela 4 - Simetrias e frequências (cm^{-1}) obtidas por espectroscopia Raman para as vitrocerâmicas incorporadoras de $\text{LiNbO}_3:\text{Eu}^{3+}$.	34

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANO	(Ammonium niobium Oxalate) - Oxalato amoniacal de nióbio
CBMM	Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração
DRX	Difratometria de raios X
DSC	Calorimetria de Varredura Diferencial
DTG	Termogravimetria derivada
EG	Etilenoglicol
TASr	Matriz vítreia de composição 70TeO ₂ -15Al ₂ O ₃ -15SrF ₂
MET	Microscópio eletrônico de transmissão
T _g	Temperatura de transição vítreia
TGA	Análise termogravimétrica

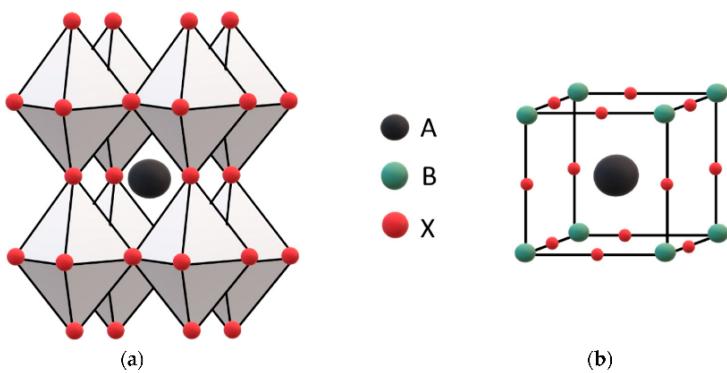
SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	12
2 OBJETIVO	15
3 MATERIAIS E MÉTODOS	16
3.1 Síntese de LiNbO₃ e LiNbO₃:Eu³⁺ por Pechini	16
3.2 Síntese da matriz vítrea de telurito	18
3.3 Caracterizações	19
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	20
4.1 Síntese das partículas de LiNbO₃ e LiNbO₃:Eu³⁺	20
4.2 Caracterização das amostras de LiNbO₃ e LiNbO₃:Eu³⁺	21
4.2.1 Termogravimetria e DTG	22
4.2.2 Difração de raios X	23
4.2.3 Espectroscopia Raman	25
4.2.4 Espectroscopia de luminescência	27
4.3 Caracterização do compósito vidro-cerâmica TeO₂-Al₂O₃-SrF₂-LiNbO₃:Eu³⁺	32
5 CONCLUSÃO	36
REFERÊNCIAS	38

1 INTRODUÇÃO

Inicialmente, o termo perovskita foi dado ao composto titanato de cálcio (CaTiO_3), o qual foi descoberto em 1839 pelo mineralogista alemão Gustav Rose e nomeado em homenagem ao mineralogista russo Lev Alekseevich Perovski^{1,2}. Passou-se a utilizar o termo para a classe de compostos que possuem o mesmo tipo de estrutura cristalina de estequiometria ABX_3 , com A e B representando cátions de tamanhos diferentes, como, por exemplo, os cátions metálicos que compõem o titanato de cálcio, Ca^{2+} e Ti^{4+} , e X um ânion, como O^{2-} . O íon A ocupa o centro de uma célula cúbica, os íons B ocupam os vértices e os átomos X ocupam os buracos octaédricos da estrutura³, conforme representada pela figura 1.

Figura 1 - Representação do arranjo ABX_3 do tipo perovskita, à direita, bem como da disposição dos octaedros BX_6 em torno do átomo A, à esquerda.



Fonte: CASANOVA-CHAFER, J.⁴.

Um tipo muito comum de perovskitas são os óxidos de estrutura ABO_3 , sendo geralmente “A” um íon alcalino terroso ou lantanídeo e “B” um metal de transição. As perovskitas possuem idealmente uma geometria do tipo cubo-octaédrica, baseada no arranjo cúbico de corpo centrado, porém sua estrutura é composta por diferentes átomos. Podem ocorrer distorções devido aos diferentes raios atômicos que a estrutura comporta, com possibilidade de se manifestar cúbica, ortorrômbica, hexagonal ou tetragonal. A estrutura adquirida por uma perovskita de determinada composição pode ser estimada através do fator de tolerância (t) proposto por V. M. Goldschmidt⁵, conforme mostrado na equação 1.

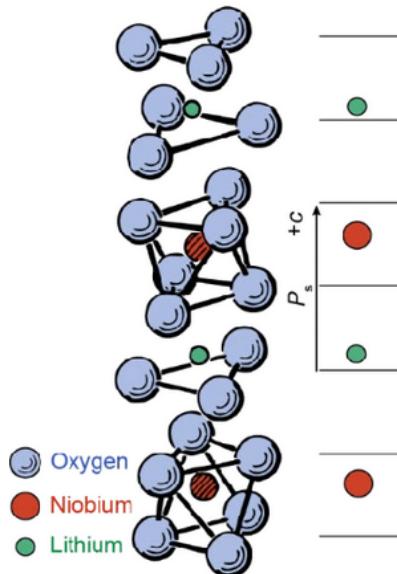
$$t = (r_a + r_x)/[\sqrt{2} \cdot (r_b + r_x)] \quad (1)$$

Goldschmidt classificou as diferentes fases cristalinas das perovskitas através de intervalos do fator de tolerância: $t > 1,0$ estrutura hexagonal; $1,0 > t > 0,8$ estrutura cúbica; $0,8$

$> t > 0,71$ estrutura ortorrômbica ou romboédrica; e $t < 0,71$ estrutura tetraédrica⁵. Compostos que possuem a estrutura do tipo perovskita apresentam diferentes propriedades, incluindo os materiais piezoelétricos, ferroelétricos, semicondutores, supercondutores e luminescentes^{6, 7, 8, 9}, sendo extensamente estudados para diversas aplicações, como placas solares, memória de dados, LEDs e fotodetectores, além de estarem presentes em aplicações nas áreas de optoeletrônica e fotônica^{10, 11, 12, 13}.

Um importante composto que se soma a classe de materiais com estrutura do tipo perovskita é o niobato de lítio, um óxido de nióbio e lítio de fórmula LiNbO_3 , sintetizado pela primeira vez em 1949 por Mathias e Remeika¹⁴. O niobato de lítio é extensamente estudado na literatura por apresentar ferroeletricidade e piezoelectricidade devido sua estrutura ser distorcida e não possuir centro de simetria abaixo da temperatura de Curie, $T_c = 1210^\circ\text{C}$ ¹⁴, ou seja, a temperatura que o material ferroelétrico se torna paraelétrico. O niobato de lítio apresenta uma estrutura característica de um empacotamento hexagonal distorcido¹⁵, conforme apresentado na figura 2.

Figura 2 - Representação da estrutura hexagonal compacta distorcida do composto LiNbO_3 .



Fonte: ZHU, D. *et al.*¹⁶.

Além das propriedades intrínsecas da fase LiNbO_3 , o niobato de lítio pode servir de matriz e ser sintetizado utilizando-se partículas modificadoras que conferem ao material outras propriedades importantes para sua aplicação, como, por exemplo, a dopagem por íons

terrás raras visando a luminescência, como Yb^{3+} e Eu^{3+} , fazendo-se possível obter espectros de emissão variados ao longo das séries dos lantanídeos^{17, 18}. Sua incorporação em matrizes vítreas é muito estudada na literatura, podendo-se combinar sua propriedade de ferroeletricidade e de luminescência com as propriedades da matriz vítreia, formando-se um compósito vidro-cerâmica ferroelétrico ou luminescente^{19, 20}.

Para que vitrocerâmicas ou compósitos vidro-cerâmica sejam utilizadas na área de optoeletrônica e fotônica estas devem ser transparentes na região do espectro eletromagnético a ser aplicado. Portanto, na fabricação de um compósito vidro-cerâmica, deve-se levar em conta o índice de refração da fase cerâmica e da fase vítreia, de forma que a combinação de partículas de niobato de lítio com vidros teluritos gere um material final com ampla janela de transparência no infravermelho e visível, apresentando uma proximidade de índices de refração ($n_{\text{Teluritos}} = 2,20$ e $n_{\text{LiNbO}_3} = 2,96$)²¹. Os vidros teluritos, também denominados como *soft-glasses*, possuem temperaturas de fusão de seus precursores e de transição vítreia (T_g) mais baixas quando comparadas com vidros silicatos²², sendo uma boa alternativa para incorporação de partículas que podem se degradar em altas temperaturas, como é o caso do niobato de lítio, o qual perde o efeito de ferroeletricidade em temperaturas acima da temperatura de Curie, por exemplo.

O uso do íon Eu^{3+} como centro emissor em compósitos e vitrocerâmicas é largamente estudado para aplicações fotônicas devido a presença de sua forte emissão na faixa de comprimento de onda do vermelho, em aproximadamente 610 nm, quando excitado no ultravioleta em 390 nm²³. Além disso, o Eu^{3+} pode ser empregado como sonda óptica estrutural, e tornando uma importante ferramenta para o estudo do ambiente químico ao redor do íon, ou seja, o sítio no qual o európio está inserido em uma estrutura cristalina, de forma a prover informações estruturais importantes sobre a simetria da fase cerâmica e da vitrocerâmica, a partir das diferentes intensidades adquiridas pelas transições $D_0 \rightarrow ^7F_J$, que ocorrem no nível $4f^6$ do espectro de luminescência do íon Eu^{3+} .

A propriedade que permite o Eu^{3+} atuar como sonda óptica estrutural pode ser descrita pela razão entre as intensidades da primeira e segunda emissões do nível fundamental $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ e $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$. A primeira emissão corresponde a uma transição que ocorre devido a interação do íon com o campo magnético da luz incidida em função do seu dipolo magnético, a qual deve-se ao desdobramento do nível 7F_1 parcial ou totalmente e, neste caso, a intensidade total da emissão durante a transição eletrônica quase não se altera em função do

ambiente químico onde se encontra o íon²³. A transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ possui caráter de dipolo elétrico induzido e tem sua intensidade de emissão alterada em função da simetria do ambiente que o íon ocupa, sendo chamada de hipersensitiva. O termo "hipersensitiva" se deve ao fato da intensidade da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ possuir grande influência da simetria do meio que o íon európio se encontra.

O aumento ou diminuição da simetria da primeira esfera de coordenação do íon lantanídeo proporciona a mudança no vetor de dipolo elétrico, gerado pelos vizinhos do íon, influenciando na intensidade de emissão $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$. Através das duas transições características, pode-se deduzir a simetria da esfera de coordenação que o íon európio está inserido.

No presente trabalho, estudou-se o comportamento de partículas de niobato de lítio dopadas com európio na proporção 99:1% em mol e incorporadas em vidros teluritos, analisando-se as propriedades estruturais e ópticas das partículas e comparando com as propriedades do compósito vidro-cerâmica formado.

2 OBJETIVO

Os objetivos gerais do presente trabalho são:

- Sintetizar o niobato de lítio ($LiNbO_3$) e niobato de lítio dopado com európio ($LiNbO_3:Eu^{3+}$) através do método dos precursores poliméricos (método de Pechini adaptado).
- Incorporar as perovskitas de $LiNbO_3$ e $LiNbO_3:Eu^{3+}$ em uma matriz vítreia à base de TeO_2 para obter o compósito vidro-cerâmica

Os objetivos específicos deste trabalho são:

- Caracterizar as amostras de $LiNbO_3$ e $LiNbO_3:Eu^{3+}$ quanto as suas propriedades térmicas através do método de termogravimetria/DTG, propriedades estruturais através de difratometria de raios X (DRX) e espectroscopia Raman, além de propriedades ópticas, através de espectroscopia de emissão e excitação (fluorescência), para a perovskita sem dopante e dopada com íon Eu^{3+} .
- Realizar a caracterização estrutural do compósito vidro-cerâmica através da técnica de espectroscopia Raman, comparando-se às amostras de niobato de lítio com e sem dopante.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

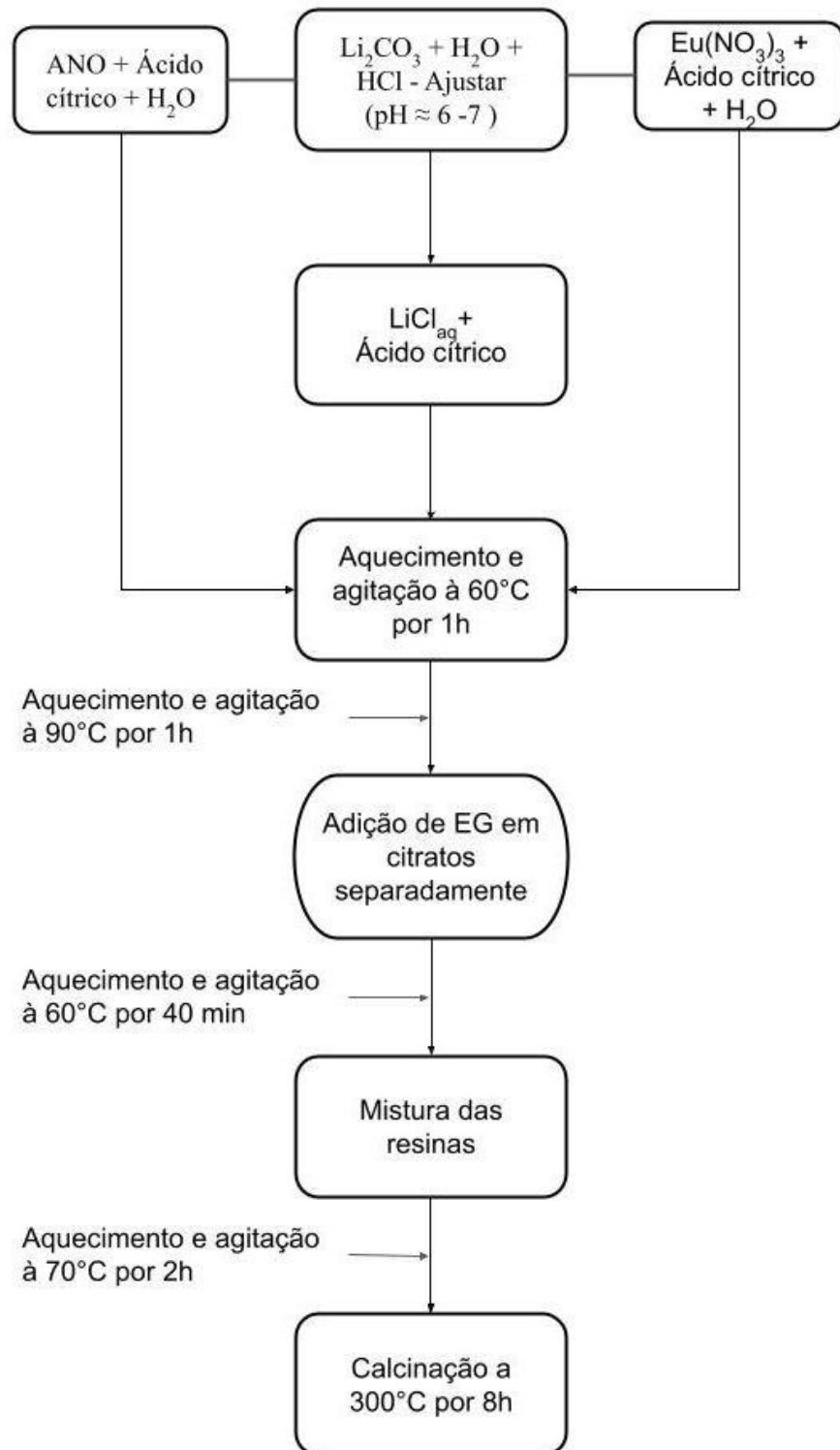
3.1 Síntese de LiNbO₃ e LiNbO₃:Eu⁺³ por Pechini

Os niobatos de lítio com e sem o dopante (Eu³⁺) que foram utilizados na incorporação da matriz vítreia tiveram sua síntese baseada no método dos precursores poliméricos ou método de Pechini, referenciando-se em trabalhos já descritos na literatura^{24, 25, 26}. Nessa síntese, formou-se uma resina precursora contendo os íons de Li⁺, Nb⁵⁺ e Eu³⁺ distribuídos homogeneamente em sua estrutura polimérica, sendo submetida a tratamento térmico na temperatura adequada com o objetivo de formar as partículas cerâmicas LiNbO₃ e LiNbO₃:Eu⁺³, conforme mostrado no fluxograma representado pela figura 3.

Os precursores utilizados para síntese cerâmica foram o NH₄[NbO(C₂O₄)₂(H₂O)]·3H₂O, cedido pela companhia brasileira de metalurgia e mineração (CBMM), como fonte de nióbio, Li₂CO₃ (Neon, P.A.) como fonte de lítio e Eu(NO₃)₃ previamente sintetizado, como fonte de európio, para as soluções de citratos metálicos. Utilizou-se como agente complexante ácido cítrico (Synth, P.A.) e etilenoglicol (Synth, P.A.), sendo ambos monômeros da resina precursora, a síntese se fez pelas etapas conforme o fluxograma mostrado pela figura 3.

As concentrações de Li e Nb foram mantidas na razão 1:1, maximizando-se a estequiometria entre os dois íons de modo a maximizar a formação da fase LiNbO₃.

Figura 3 - Fluxograma experimental da síntese da resina polimérica baseada no método dos precursores poliméricos.



Fonte: Autoria própria.

Os precursores foram solubilizados em solução de ácido cítrico, de modo a formar os citratos de nióbio, lítio e európio, utilizando-se a razão ácido cítrico/metal igual a 3:1, razão essa devida ao número de sítios ativos do íon citrato disponíveis para complexar com os metais (tridentado). O íon európio entrou como dopante em uma proporção (99 %)LiNbO₃-(1 %)Eu³⁺ em mol.

Os citratos foram homogeneizados separadamente através de agitação com aquecimento à 60 °C por aproximadamente 1 h, elevando-se a temperatura para 90 °C por mais 1 h. Adicionou-se etilenoglicol em cada solução de citrato e manteve-se em aquecimento a 60 °C e sob agitação por 40 min. Juntou-se as soluções de citratos metálicos com etilenoglicol e colocou-se em aquecimento à 70 °C e agitação por 2 h, formando-se a resina precursora não concentrada (excesso de água), portanto manteve-se sob aquecimento sem agitação por mais 2 horas para que grande parte da água fosse retirada e restasse apenas a resina precursora concentrada (sem excesso de água).

Após esta primeira etapa da síntese, a resina precursora foi submetida a tratamento térmico em um forno do tipo mufla a 300 °C por 8 h para evaporação de água e queima da matéria orgânica da resina, resultando em um pó precursor das perovskitas.

3.2 Síntese da matriz vítreia de telurito

Definiu-se a composição da matriz vítreia para incorporação das partículas de niobato por 70TeO₂ - 15Al₂O₃ - 15SrF₂ (TASr), sendo os precursores da matriz vítreia o óxido de telúrio (TeO₂-Prichem, 99,999 %), fluoreto de estrôncio (Aldrich, 99 %) e alumina (Al₂O₃-Merck). Os precursores foram pesados e macerados em almofariz de ágata por 10 min, submetendo-se a fusão em cadinho de ouro, em um forno EDG 3000 à 850 °C por 10 min. Utilizou-se tampa de platina para minimizar a volatilização de óxido de telúrio e fluoretos, vertendo-se o fundido em um molde de aço pré-aquecido à 300 °C e deixando-se em recozimento por 2 h para retirar as tensões dos vidros após o choque térmico. As tensões são geradas pelo resfriamento desigual entre as porções internas e externas do vidro após o choque térmico, resultando em ligações tensionadas que podem provocar trincas ou a ruptura do vidro.

Após sintetizados, os vidros foram macerados e transformados em pó com o auxílio de um almofariz de ágata, de modo a se obter um pó fino o suficiente para a incorporação das

partículas de niobato de lítio. A incorporação se deu com a mistura do pó da matriz vítreia com o $\text{LiNbO}_3:\text{Eu}^{3+}$ e a completa homogeneização em almofariz de ágata, variando-se a composição da matriz vítreia com as partículas incorporadas com $\text{LiNbO}_3:\text{Eu}^{3+}$, $(100-x)\text{TeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SrF}_2\text{-(x)LiNbO}_3$, com $x = 2, 5$ e 10% .

3.3 Caracterizações

O pó precursor do niobato de lítio tratado em $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ foi analisado por ensaio termogravimétrico (TGA) e Termogravimetria derivada (DTG) em um equipamento SDT Q600, TA instruments, para acompanhar a decomposição do composto em função da variação da temperatura, varrendo uma janela de temperatura de $29\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ a uma taxa de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ sob fluxo de N_2 de 100 mL min^{-1} .

As caracterizações em DRX das amostras de niobato de lítio em diferentes temperaturas de tratamento térmico foram feitas em um equipamento de difração de raios X Bruker D8 Advance, fonte de emissão de Cu, radiação $K_{\alpha} = 1,54060\text{ \AA}$, tempo de aquisição de 0,1 segundos.

Caracterizou-se as estruturas da vidro-cerâmicas e das partículas de LiNbO_3 e $\text{LiNbO}_3:\text{Eu}^{3+}$ tratadas termicamente em diferentes tempos e temperaturas através de espectroscopia Raman, utilizando um equipamento HORIBA, modelo LabRam HR Evolution, com laser de He/Ne em 633 nm . Os parâmetros definidos foram: tempo de aquisição de 6 s, 10 acumulações e intensidade do laser em 25 %.

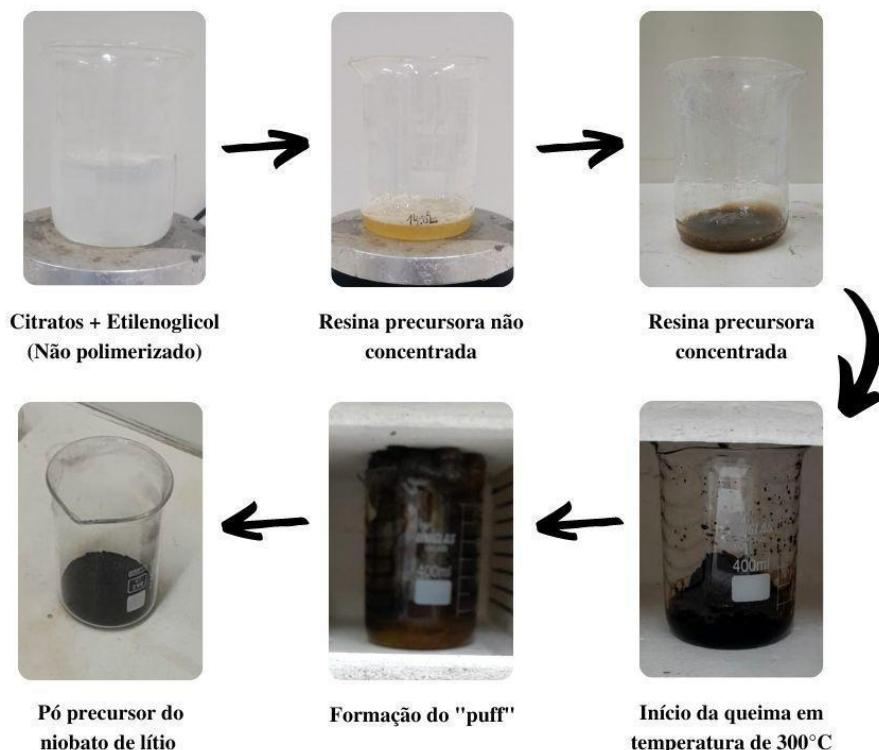
Foram obtidos espectros de emissão e de excitação das amostras de LiNbO_3 e $\text{LiNbO}_3:\text{Eu}^{3+}$ utilizando-se o fluorímetro HORIBA, Jobin-Yvon, com parâmetros de coleta de dados: número de integração 0,1 s, excitação em comprimento de onda 395 nm , rede de difração de densidade 1200 e abertura da fenda igual a 1 nm.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Síntese das perovskitas de LiNbO_3 e $\text{LiNbO}_3:\text{Eu}^{3+}$

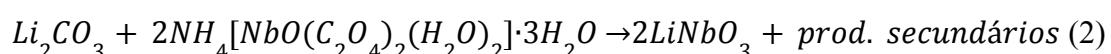
A síntese pelo método de Pechini visou a formação de complexos metálicos através da reação do ácido cítrico com os íons Li^+ , Nb^{5+} e Eu^{3+} , de forma a polimerizar-se com a adição de etilenoglicol via reação de condensação. Formou-se uma resina polimérica que foi responsável por “ancorar” os íons metálicos, a fim de ficarem dispersos de forma homogênea na solução. As etapas da síntese formaram as soluções de acordo com a figura 4.

Figura 4 - Etapas de síntese da resina precursora e do pó precursor.



Fonte: Autoria própria.

A estequiometria entre os precursores do niobato de lítio se deu pela reação representada pela equação 2.

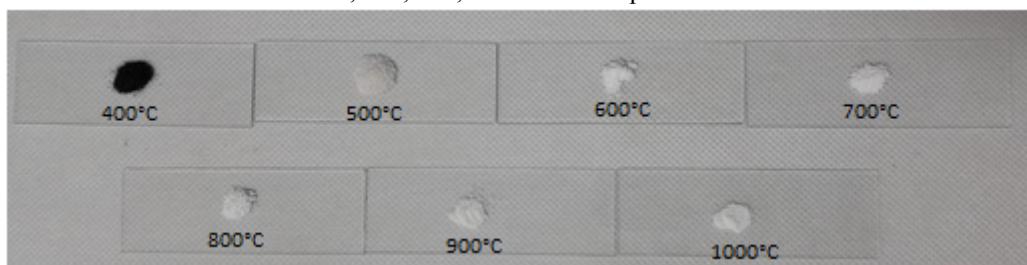


Procurou-se manter as proporções corretas entre os precursores para a formação do niobato de lítio, sendo fundamental para evitar a formação de outras fases não desejadas, principalmente as fases LiNb_3O_8 e Li_3NbO_4 , as quais são formadas em uma grande janela de composições no diagrama de fases Li –Nb²⁷.

Durante sua síntese, buscou-se manter a resina precursora com menor massa possível, pois, durante a queima, podem ocorrer projeções de massa do polímero para fora do recipiente. Toda água restante da solução que se encontra acumulada internamente na estrutura polimérica começa a evaporar, levando consigo uma parte da resina e, assim, perdendo parte do material formador do niobato de lítio.

As amostras obtidas como produto da queima da matéria orgânica passaram por tratamentos térmicos em diferentes temperaturas para a caracterização das fases formadas em 400, 500, 600, 700, 800, 900 e 1000 °C, obtendo-se os aspectos físicos conforme mostrado pela figura 5.

Figura 5 - Foto das amostras de niobato de lítio submetidas a tratamentos térmicos nas temperaturas 400, 500, 600, 700, 800, 900 e 1000 °C por 1 h.



Fonte: Autoria própria.

O pó referente ao tratamento térmico à 400 °C manteve o mesmo aspecto do pó precursor, passando-se para uma coloração marrom durante o tratamento à 500 °C e se tornando branco em tratamentos térmicos a partir da temperatura de 600 °C.

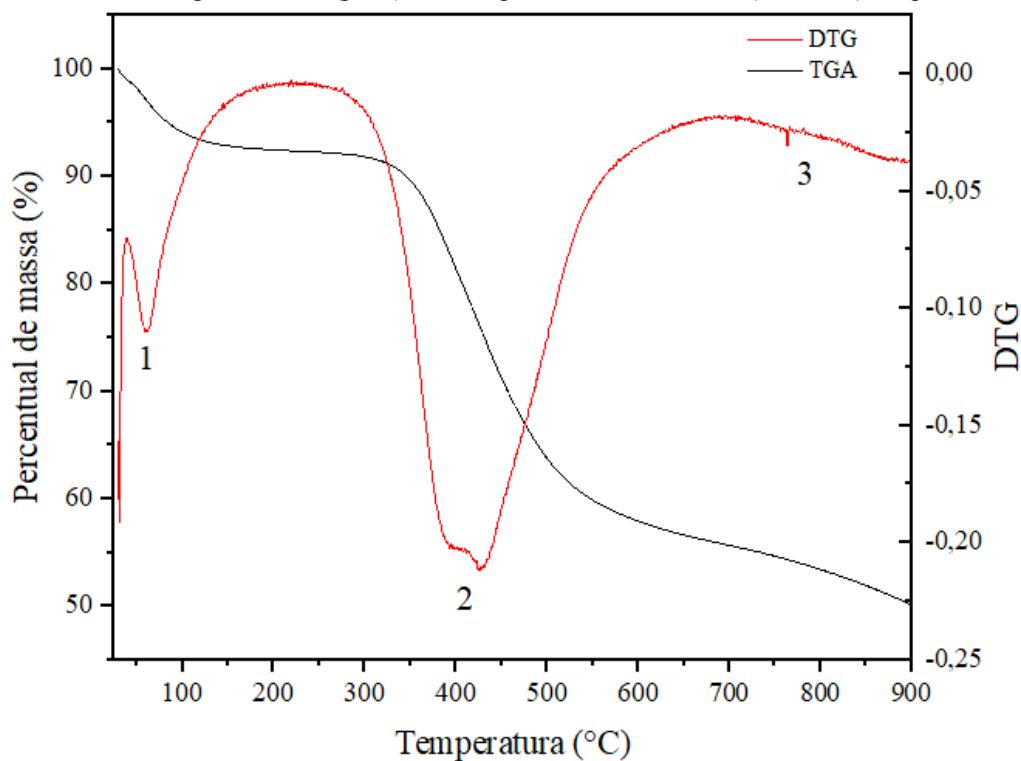
Ambas as fases de niobato de lítio, LiNbO_3 e $\text{LiNbO}_3:\text{Eu}^{3+}$, mantiveram os mesmos aspectos físicos de coloração quando comparados os pós tratados termicamente nas temperaturas de 400 °C, 500 °C, 600 °C, 700 °C, 800 °C, 900 °C e 1000 °C

4.2 Caracterização das amostras de LiNbO₃ e LiNbO₃:Eu³⁺

4.2.1 Termogravimétrica e DTG

Analisou-se a decomposição térmica do pó precursor obtido pela queima da resina precursora. A reação de decomposição ocorreu em pelo menos 3 etapas até a temperatura de 900 °C conforme a figura 6.

Figura 6 - Curvas termogravimétrica (preta), e termogravimetria diferencial (vermelha), do precursor LiNbO₃.



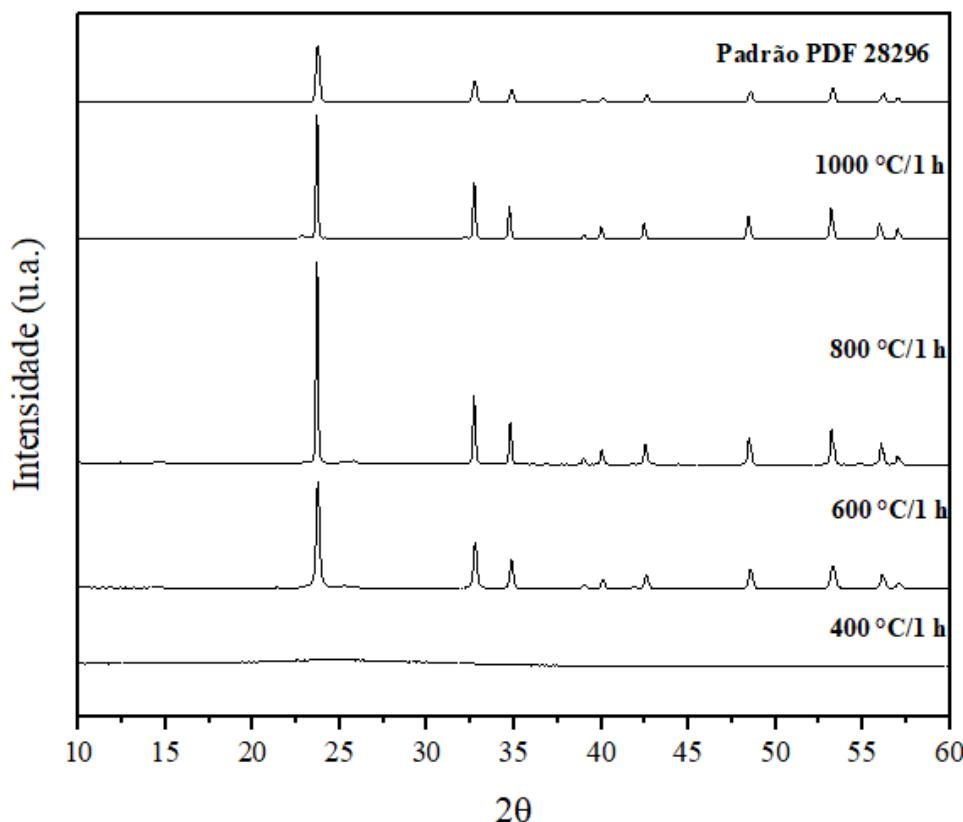
Fonte: Autoria própria.

Logo nas temperaturas iniciais, em 62 °C é observada a primeira decomposição (1), com diminuição de 7,5 % em massa, a qual está relacionada a perda de água fracamente associada ao pó da resina precursora (sem tratamento térmico). A maior perda mássica inicia-se em 300 °C e em duas etapas sobrepostas de acordo com a curva de DTG (2), evento que é resultado da decomposição térmica relacionada à decomposição da matéria orgânica proveniente dos precursores²⁸. Acima de 700 °C até 900 °C, representada pela etapa 3, é perceptível uma perda de massa de 5,74 %, relacionada à decomposição de matéria mais fortemente ligada à fase cerâmica.

4.2.2 Difratometria de raios X

Os difratogramas das perovskitas foram obtidos para estudar as fases formadas para as cerâmicas LiNbO_3 e $\text{LiNbO}_3:\text{Eu}^{3+}$ após os tratamentos térmicos em 400, 600, 800, 900 e 1000 °C após a queima da resina precursora, com o objetivo de verificar a formação da fase perovskita, conforme mostrado pela figura 7.

Figura 7 - Difratogramas das amostras obtidas pelos tratamentos térmicos à 400 °C, 600 °C, 800 °C e 1000 °C por 1 h para o LiNbO_3 .

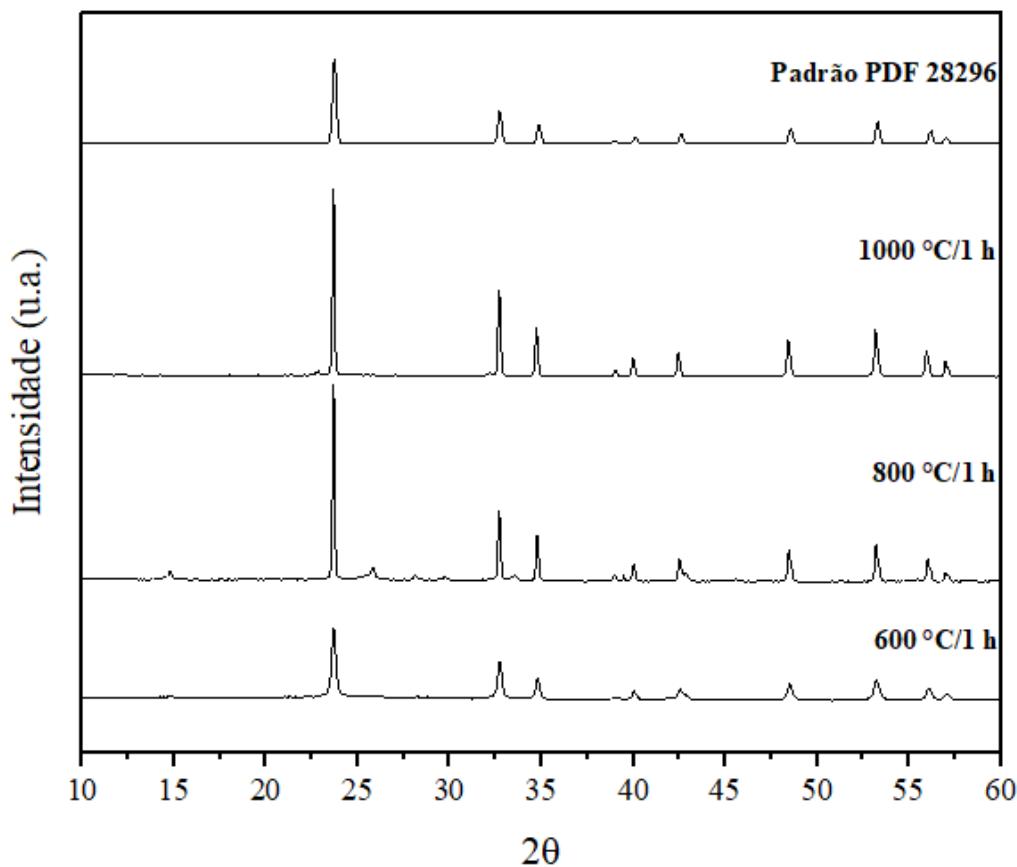


Fonte: Autoria própria.

O difratograma da amostra submetida ao tratamento térmico a 400 °C revelou a formação de uma estrutura amorfa, com a presença de um halo difuso. A partir de 600 °C, picos bem definidos foram obtidos e que são característicos de compostos cristalinos. As difrações em 2θ apresentadas nos difratogramas obtidos pelas amostras de 600, 800 e 1000 °C são comparadas com a ficha PDF 28296 e dados provenientes da literatura²⁸, confirmando a formação majoritária da fase romboédrica de LiNbO_3 . Pode-se observar que com o aumento da temperatura de tratamento térmico ocorre um estreitamento dos picos e aumento de

intensidade, e aumento de intensidade, sugerindo um aumento da cristalinidade do material. Relacionando os difratogramas das respectivas temperaturas estudadas com os aspectos físicos representados na figura 5, as fases com maior cristalinidade resultaram em pós com aspecto mais brancos.

Figura 8 - Difratogramas das amostras obtidas pelos tratamentos térmicos à 600 °C, 800 °C e 1000 °C por 1 h para o LiNbO₃:Eu³⁺.



Fonte: Autoria própria.

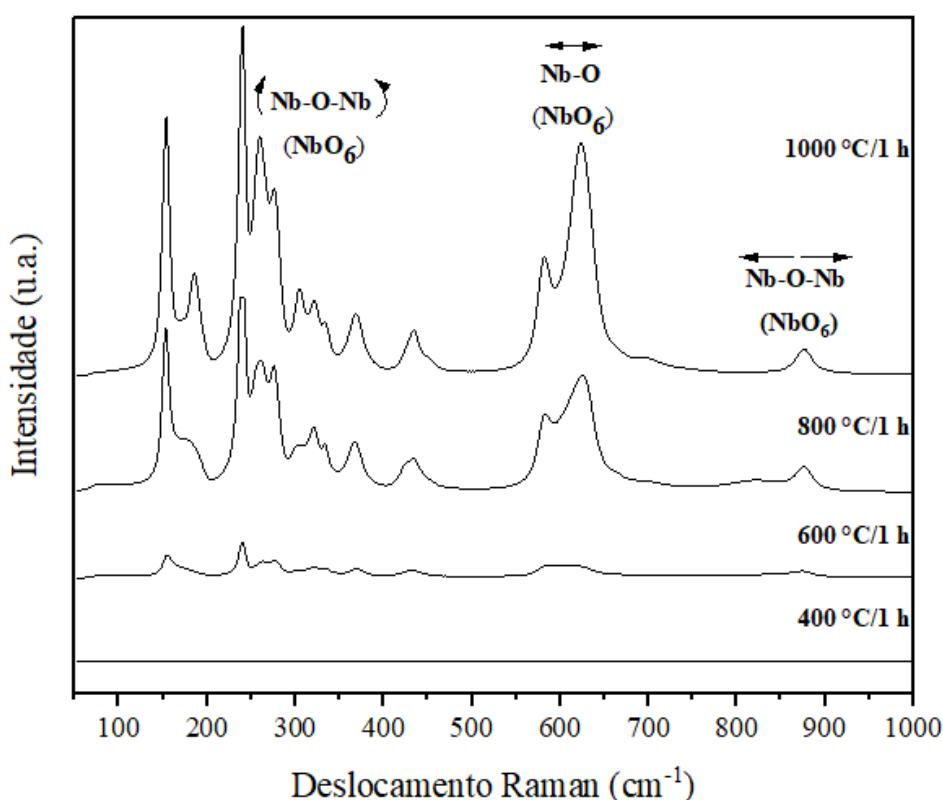
Pode-se observar que os difratogramas obtidos para a fase LiNbO₃:Eu³⁺ apresentados na figura 8 mantiveram as difrações relacionadas a fase de LiNbO₃ descritas por ABRAHAMS, S. R.²⁹. No entanto, em temperaturas abaixo de 800 °C, observou-se difrações em $2\theta = 14,8; 25,9; 33,5; 36,8; 43,0; 45,5$ relativas ao Li₃NbO₄, como reportado na literatura³⁰. Um dos motivos sugeridos para que ocorra a formação de outras fases além do LiNbO₃ é a diferença de estequiometria 1:1 entre os cátions de lítio e niobio, fazendo com que a estrutura se reorganize de modo a manter a eletro-neutralidade do composto, sendo a fase Li₃NbO₄ formada em regiões da estrutura do composto que possui relação Li/Nb > 1²⁷.

Além disso, nas temperaturas de 800 e 1000 °C foram observadas difrações em 2θ que não são referentes às observadas para o niobato de lítio e a fase trilítio niobato, sendo determinada pela literatura (ficha PDF 22-1099) como sendo picos relativos à fase monoclinica de EuNbO_4 , sendo relatado na literatura por SOUZA, L. A²⁵.

4.2.3 Espectroscopia de espalhamento Raman

Para se obter maiores informações estruturais do composto formado, analisou-se as amostras tratadas termicamente em 400 °C, 600 °C, 800 °C e 1000 °C através de espectroscopia Raman, obtendo-se os espectros para as amostras de LiNbO_3 tratadas termicamente nas temperaturas de 400 °C, 600 °C, 800 °C e 1000 °C, conforme apresentado na figura 9.

Figura 9 - Espectros Raman para as amostras de LiNbO_3 submetidas a tratamento térmico à 400 °C, 600 °C, 800 °C e 1000 °C.

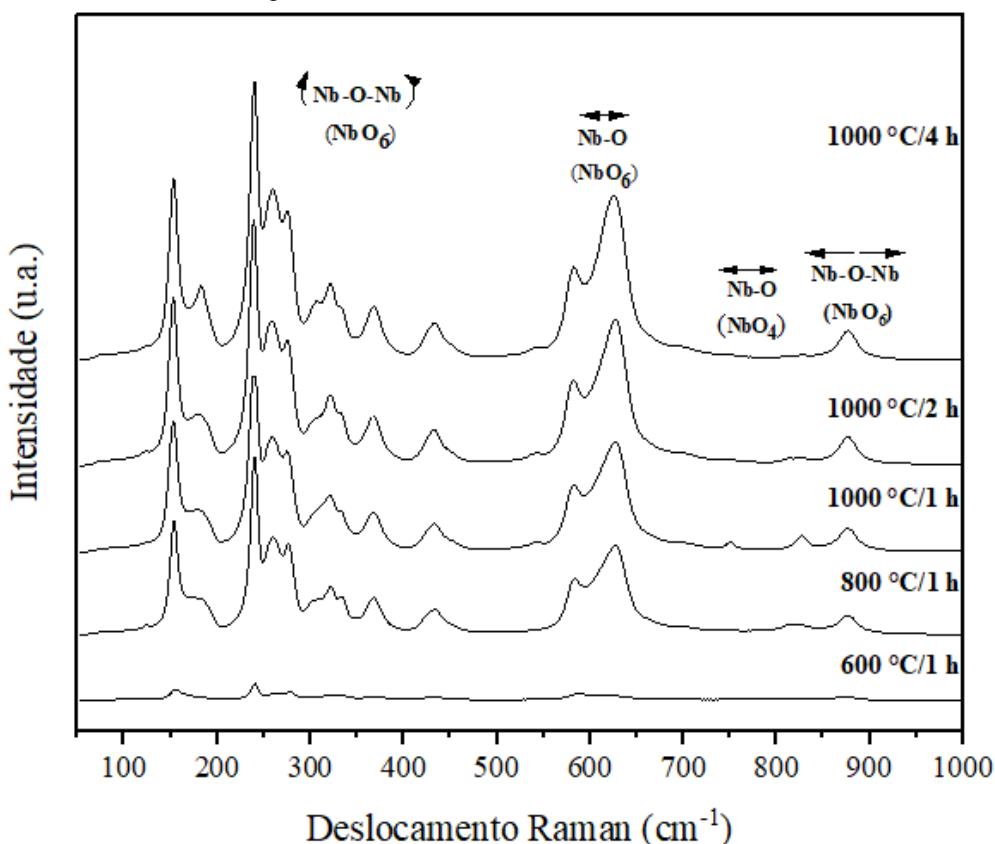


Fonte: Autoria própria.

Observou-se um aumento de intensidade das bandas resultantes das vibrações em razão do aumento da temperatura de tratamento térmico, o que também foi constatado na literatura¹⁸. Estiramentos de maior intensidade foram observados em 153, 240, 260, 275, 582, 624 cm⁻¹, enquanto que bandas de menor intensidade foram observadas nas frequências 185, 304, 321, 334, 368, 433 e 876 cm⁻¹, podendo-se observar o mesmo padrão em outros trabalhos da literatura^{18, 31, 32, 33}. As bandas observadas em 582 cm⁻¹ e em 624 cm⁻¹ são referentes aos estiramentos simétricos atribuídos a mudanças na distância de ligação Nb-O, presentes nos octaedros NbO₆ da estrutura do LiNbO₃, enquanto que na frequência obtida em 876 cm⁻¹ foi atribuído um alongamento assimétrico da ligação Nb-O-Nb, relativa ao oxigênio ponteante entre os octaédros³³.

Em deslocamentos mais baixos, entre 433 cm⁻¹ e 368 cm⁻¹, observou-se bandas que podem ser atribuídos aos modos vibracionais simétricos de dobramento da ligação Nb-O-Nb entre octaedros NbO₆ bem como na região de frequências entre 275 e 240 cm⁻¹.³⁴

Figura 10 - Espectros Raman para as amostras de LiNbO₃:Eu³⁺ submetidas a tratamento térmico à 600 °C, 800 °C e 1000 °C por 1 h, além das amostras de 1000 °C/2 h e 1000 °C/4 h.



Fonte: Autoria própria.

De acordo com o espectro Raman obtido para a fase $\text{LiNbO}_3:\text{Eu}^{3+}$ representado na figura 10, observou-se os mesmos modos vibracionais obtidos para o niobato de lítio puro, sugerindo que o íon Eu^{3+} não alterou efetivamente a estrutura do niobato de lítio de forma a substituir seus átomos.

Para as amostras de $\text{LiNbO}_3:\text{Eu}^{3+}$ e tratadas termicamente por 1 h à 800 e 1000 °C, foram observados novos estiramentos localizados em 750 cm^{-1} e 827 cm^{-1} , desaparecendo nos tratamentos térmicos seguintes. Na literatura são atribuídos estiramentos na região próxima de 827 e 750 cm^{-1} para modos vibracionais relacionados à ligação Nb-O do tetraedro NbO_4 , descritos para as fases EuNbO_4 e YNbO_4 .^{25, 35} A tabela 1 contém os deslocamentos Raman característicos e as atribuições de modos vibracionais correspondentes para o niobato de lítio e niobato de európio.

Tabela 1 - Simetrias e frequências (cm^{-1}) obtidas por espectroscopia Raman para LiNbO_3 e $\text{LiNbO}_3:\text{Eu}^{3+}$.

<i>Frequências</i>	<i>Modos Vibracionais</i>	<i>Ref.</i>
876 cm^{-1}	Alongamentos assimétricos da ligação Nb-O-Nb entre estruturas NbO_6	18, 31, 32, 33
$827, 750\text{ cm}^{-1}$	Estiramento da ligação Nb-O da estrutura NbO_4	24, 35
$624, 528\text{ cm}^{-1}$	Estiramentos simétricos das ligações Nb-O da estrutura NbO_6	18, 31, 32, 33
$433, 361, 275, 240\text{ cm}^{-1}$	Dobramento simétrico da ligação Nb-O-Nb da estrutura NbO_6	34

Fonte: Autoria própria.

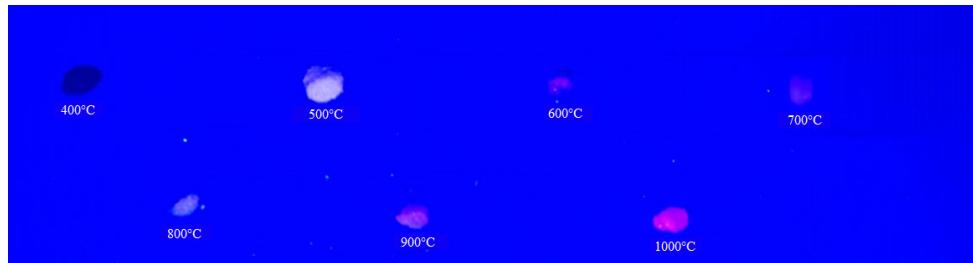
O espectro Raman, portanto, foi coerente com os dados obtidos em DRX, os quais reforçam o aparecimento da estrutura do niobato de lítio a partir de 600 °C. A observação de estiramentos atribuídos às ligações do tetraedro NbO_4 a partir de 800 °C, possivelmente relacionado à estrutura do niobato de európio, concordando com difrações observadas nos difratogramas do $\text{LiNbO}_3:\text{Eu}^{3+}$ para a mesma fase.

4.2.4 Espectroscopia de luminescência

Analisou-se a luminescência do $\text{LiNbO}_3:\text{Eu}^{3+}$ através dos espectros de excitação e emissão em diferentes temperaturas de tratamento térmico, observando-se as transições do európio presente na estrutura.

Inicialmente, uma avaliação visual da luminescência dos compostos pôde ser realizada através da excitação com o auxílio de uma lâmpada UV (395 nm), conforme mostrado na figura 11.

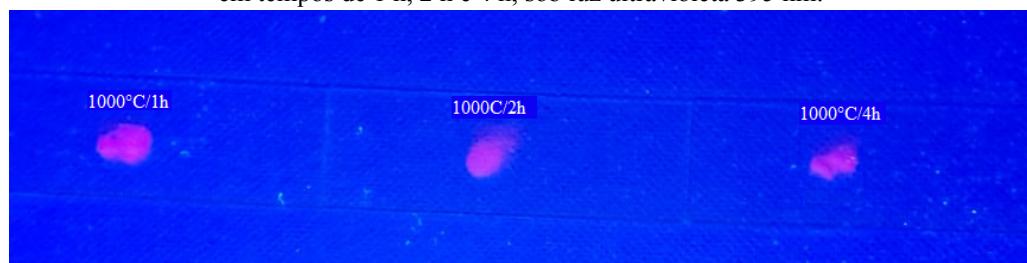
Figura 11 - Amostras de lítio dopados com európio 99:1 % em mol submetidos a tratamentos térmicos em 400 °C, 500 °C, 600 °C, 700 °C, 800 °C, 900 °C e 1000 °C, sob luz ultravioleta.



Fonte: Autoria própria.

Observou-se que as amostras de $\text{LiNbO}_3:\text{Eu}^{3+}$ apresentaram luminescência a partir do tratamento térmico a 600 °C, com uma emissão de cor vermelha, atribuída ao íon európio em 615 nm de acordo com a literatura. A luminescência se tornou mais intensa conforme o aumento da temperatura de tratamento térmico. Analisou-se as partículas tratadas termicamente a 1000 °C em tempos de 1 h, 2 h e 4 h, respectivamente, de acordo com a figura 12 e, visualmente, a luminescência das partículas com íon európio permaneceu de igual intensidade para as três amostras.

Figura 12 - Amostras de niobato de lítio dopados com európio 99:1 % em mol tratados termicamente à 1000 °C em tempos de 1 h, 2 h e 4 h, sob luz ultravioleta 395 nm.

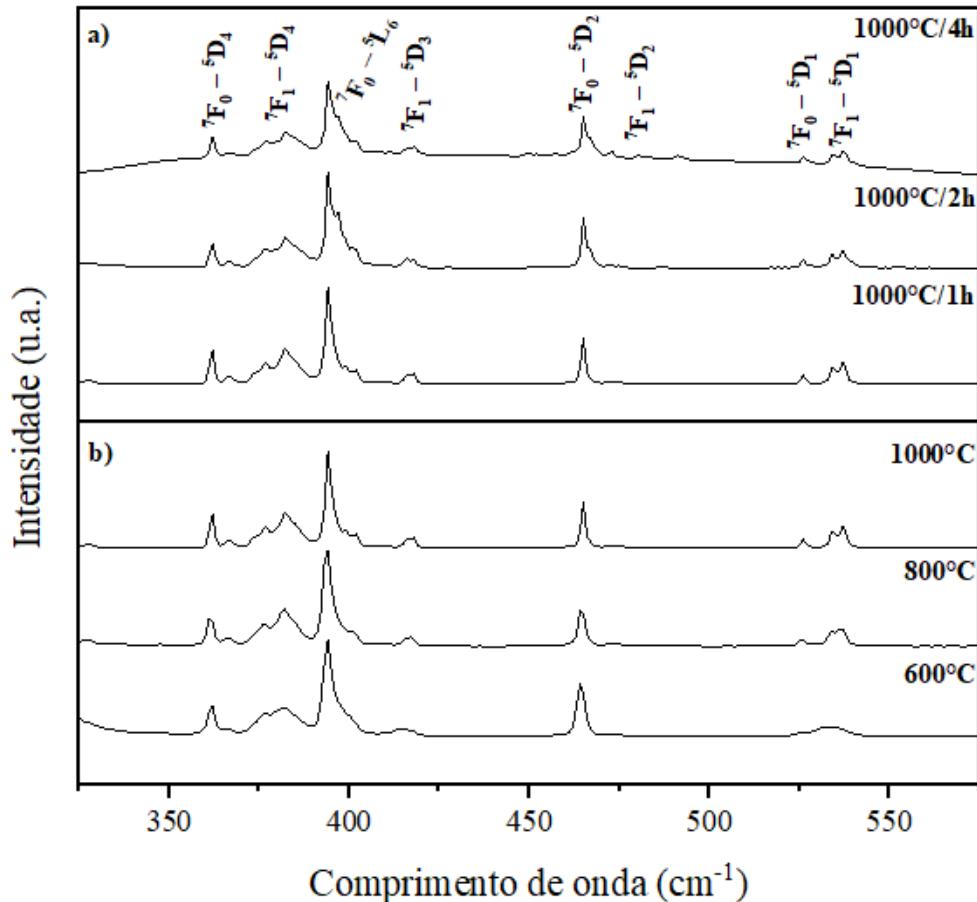


Fonte: Autoria própria.

Com o objetivo de obter maiores informações acerca das características ópticas da luminescência do íon Eu^{3+} no produto $\text{LiNbO}_3:\text{Eu}^{3+}$, avaliou-se os espectros de emissão das amostras de forma a caracterizar as transições específicas do európio.

O monitoramento do comprimento de onda nos espectros de excitação das amostras de LiNbO₃:Eu³⁺ se deu em 612 nm, relacionado à transição hipersensitiva $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$. Foram analisadas as amostras submetidas em tratamentos térmicos nas temperaturas de 600 °C, 800 °C, 1000 °C/1 h, 2 h e 4 h, apresentados na figura 13.

Figura 13 - Espectros de excitação para a fase cerâmica LiNbO₃:Eu³⁺.

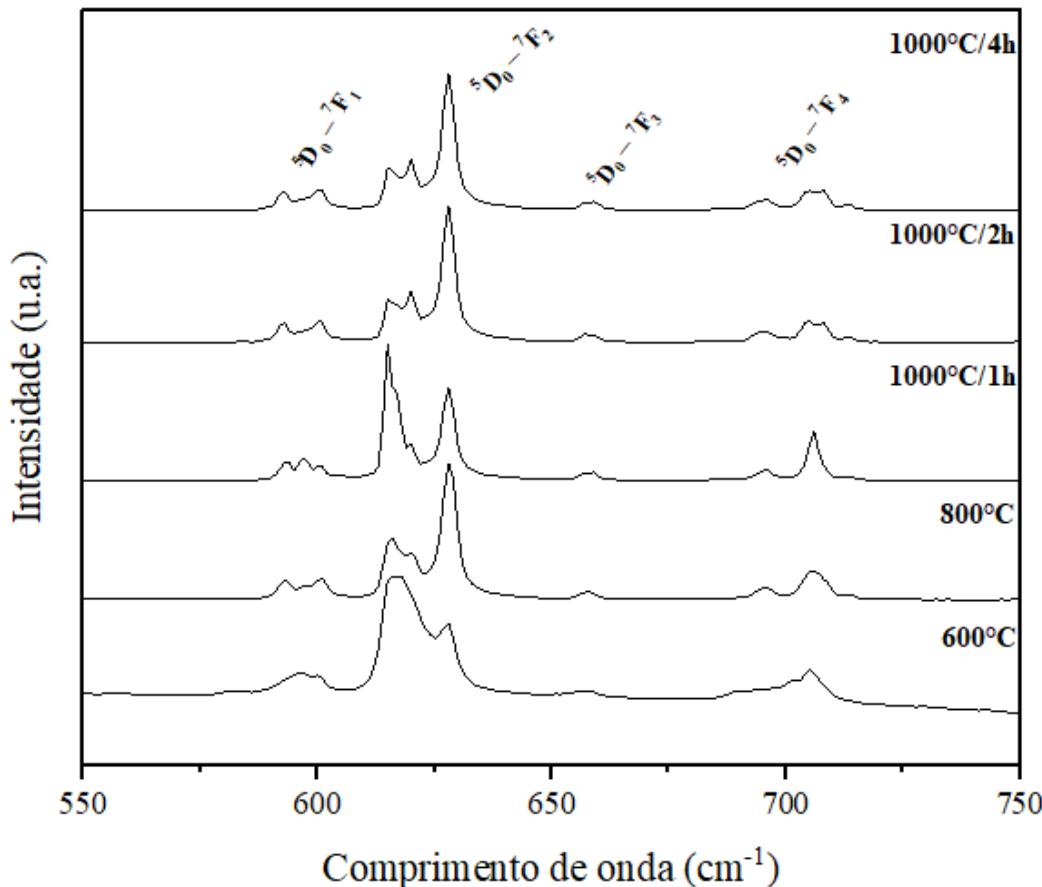


Fonte: Autoria própria.

A transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ foi monitorada por ser uma emissão hipersensitiva, ou seja, ela possui grande dependência da simetria do meio em que o íon európio se encontra. Observou-se que a emissão se originou das excitações $^7F_0 \rightarrow ^5D_4$ (362 nm); $^7F_1 \rightarrow ^5D_4$ (382 nm); $^7F_0 \rightarrow ^7L_6$ (395 nm); $^7F_0 \rightarrow ^5D_2$ (418 nm); $^7F_1 \rightarrow ^5D_2$ (465 nm); $^7F_0 \rightarrow ^5D_1$ (526 nm); $^7F_1 \rightarrow ^5D_1$ (537 nm), de forma que a excitação com maior intensidade foi obtida pela transição $^7F_0 \rightarrow ^7L_6$, localizada no comprimento de onda 395 nm. Observou-se um contínuo aumento da intensidade da transição $^7F_0 \rightarrow ^7L_6$ em função do aumento da temperatura de tratamento térmico.

O espectro de emissão obtido para a amostra de $\text{LiNbO}_3:\text{Eu}^{3+}$ apresentou as transições características $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$, $J = 1, 2, 3$ e 4 , facilmente reconhecidas de acordo com Koen Binnemans³⁶, referente às transições f-f que ocorrem no nível energético $4f^6$ do íon Eu^{3+} . As amostras tratadas em diferentes temperaturas apresentaram as mesmas transições, conforme apresentado na figura 14.

Figura 14 - Espectros de emissão da fase cerâmica $\text{LiNbO}_3:\text{Eu}^{3+}$, $\lambda_{\text{exc.}} = 395$.



Fonte: Autoria própria.

Não foi observada a transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ por ser proibida por regra de seleção, pois devido a transição ser $J=0 \rightarrow J=0$, ocorrendo apenas quando os momentos angulares J se misturam através da sobreposição dos orbitais. A transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ possui caráter de dipolo magnético e, normalmente, não é dependente do ambiente que se encontra, apenas da posição que é obtida no espectro eletromagnético, o que é fundamental para caracterizar a simetria ao redor do íon. Essa transição foi observada na faixa de comprimento de onda entre 593-600 nm, indicando que a vizinhança do íon Eu^{3+} ao longo das amostras não apresentou alta

simetria devido a presença desta transição, visto que em compostos altamente simétricos, essa transição não ocorre em razão do não desdobramento do nível 7F_1 ^{23, 36}. Entretanto, observou-se que, para as amostras em 600 e 800 °C, a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ apresentou 2 bandas superpostas, podendo-se atribuir ao desdobramento do campo ligante parcial do nível 7F_1 . Para a amostra tratada a 1000 °C por 1 h, a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ apresentou 3 bandas, indicando que ocorreu um desdobramento do nível 7F_1 ³⁶. Comparando-se o tempo de tratamento térmico em 1000 °C, constatou-se que as amostras tratadas em 2 h e 4 h resultaram em transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ com 2 bandas. Portanto, pode-se sugerir que, mesmo não observando-se uma diferença entre as intensidades das emissões das amostras, a simetria ao redor do íon európio foi alterada e resultou na diferença de energia em seus orbitais f.

A transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ no espectro do íon európio mostrou-se a mais intensa quando comparada com as outras emissões observadas, conforme a figura 13. Essa transição é chamada de hipersensitiva e ocorre por dipolo elétrico induzido em sítios não centrossimétricos. Sua intensidade é fortemente dependente do ambiente e da simetria local que o íon európio está inserido, quando comparado a outras transições que ocorrem por dipolo elétrico induzido²³. Quanto maior a simetria da esfera de coordenação que o íon európio se encontra, menor será a intensidade da transição, em especial a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$. Pode-se observar essa transição na figura 13, em um intervalo de comprimento de onda de 612 a 628 nm, sendo responsável pela forte emissão no comprimento de onda da cor vermelha. O sítio ocupado pelo íon Eu³⁺ nas amostras de menor temperatura de tratamento térmico apresentaram uma alta intensidade da transição hipersensitiva, sugerindo uma baixa simetria²³. As transições por dipolo elétrico $^5D_0 \rightarrow ^7F_3$ e $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ também foram observadas no espectro de emissão com menores intensidades que a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$.

A razão (R) entre as intensidades totais relativas às transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ e $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ é diretamente proporcional ao grau de simetria local do Eu³⁺, quanto menor a simetria, maior o valor de R, sendo calculado para cada amostra de niobato de lítio nas diferentes temperaturas de tratamento térmico, de acordo com a tabela 2.

Tabela 2 - Intensidades relativas das emissões $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ e $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ dos espectros das amostras de LiNbO₃:Eu³⁺ em diferentes temperaturas de tratamento térmico.

	600 °C	800 °C	1000 °C/1 h	1000 °C/2 h	1000 °C/4 h
R (Int. rel.)	4,98	1,97	1,48	1,31	1,22

Fonte: Autoria própria.

Observa-se uma diminuição na intensidade relativa da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ em relação à transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$, portanto, é de se esperar que o ambiente local do íon európio apresente maior simetria em temperaturas de tratamento térmico elevadas, corroborado pelos difratogramas obtidos das amostras de $\text{LiNbO}_3:\text{Eu}^{3+}$, os quais possuem maior grau de cristalinidade ao passo que a temperatura de tratamento térmico é elevada.

4.3 Caracterização do compósito vidro-cerâmica $\text{TeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SrF}_2\text{-LiNbO}_3\text{:Eu}^{3+}$

Utilizou-se uma matriz vítreia ternária de fórmula $\text{TeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SrF}_2$ (TASr) para a incorporação das partículas de $\text{LiNbO}_3:\text{Eu}^{3+}$ variando-se em composições de 2, 5 e 10 % em massa, conforme a tabela 3.

Tabela 3 - Composição mássica das matrizes vítreas TASr incorporadas com $\text{LiNbO}_3:\text{Eu}^{3+}$

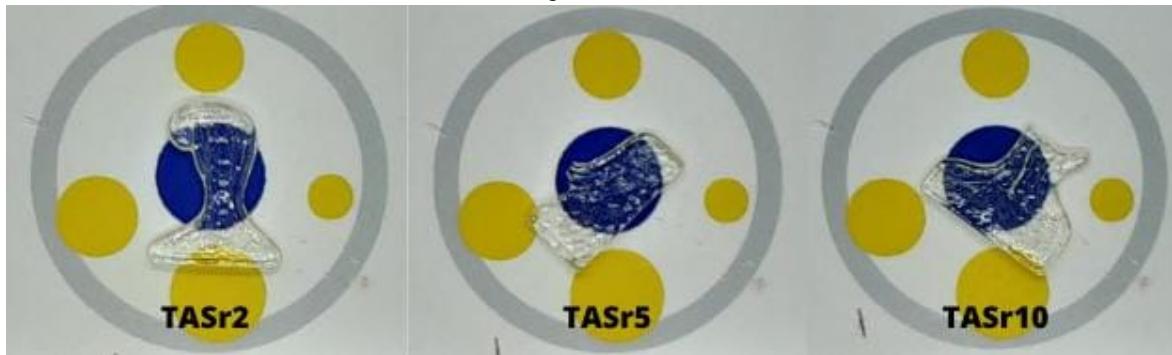
Composição mássica (%)		
TASr	$\text{LiNbO}_3:\text{Eu}^{3+}$	
TASr2	98	2
TASr5	95	5
TASr10	90	10

Fonte: Autoria própria.

Nomeou-se as amostras conforme a sua composição, sendo as siglas TASr2, TASr5 e TASr10 referentes às amostras da matriz vítreia TASr compostas por 2, 5 e 10 % (em massa) de $\text{LiNbO}_3:\text{Eu}^{3+}$, respectivamente.

Todas as matrizes vítreas com $\text{LiNbO}_3:\text{Eu}^{3+}$ se mostraram transparentes no visível, apresentando uma leve coloração esverdeada característica de vidros teluritos, conforme mostra a figura 15.

Figura 15 - Vidros teluritos TASr2, TASr5 e TASr10 contendo $\text{LiNbO}_3:\text{Eu}^{3+}$ nas proporções $x = 2\%, 5\%$ e 10% , respectivamente.



Fonte: Autoria própria.

Utilizando-se um laser para excitação no ultravioleta em 410 nm, os compósitos vidro-cerâmica apresentaram forte luminescência no vermelho, indicando que o material final permaneceu luminescentes mesmo após a incorporação na matriz vítreia, além de exibir um visível aumento na intensidade de emissão com o aumento da concentração das partículas de $\text{LiNbO}_3:\text{Eu}^{3+}$ em sua composição, de acordo com a figura 16.

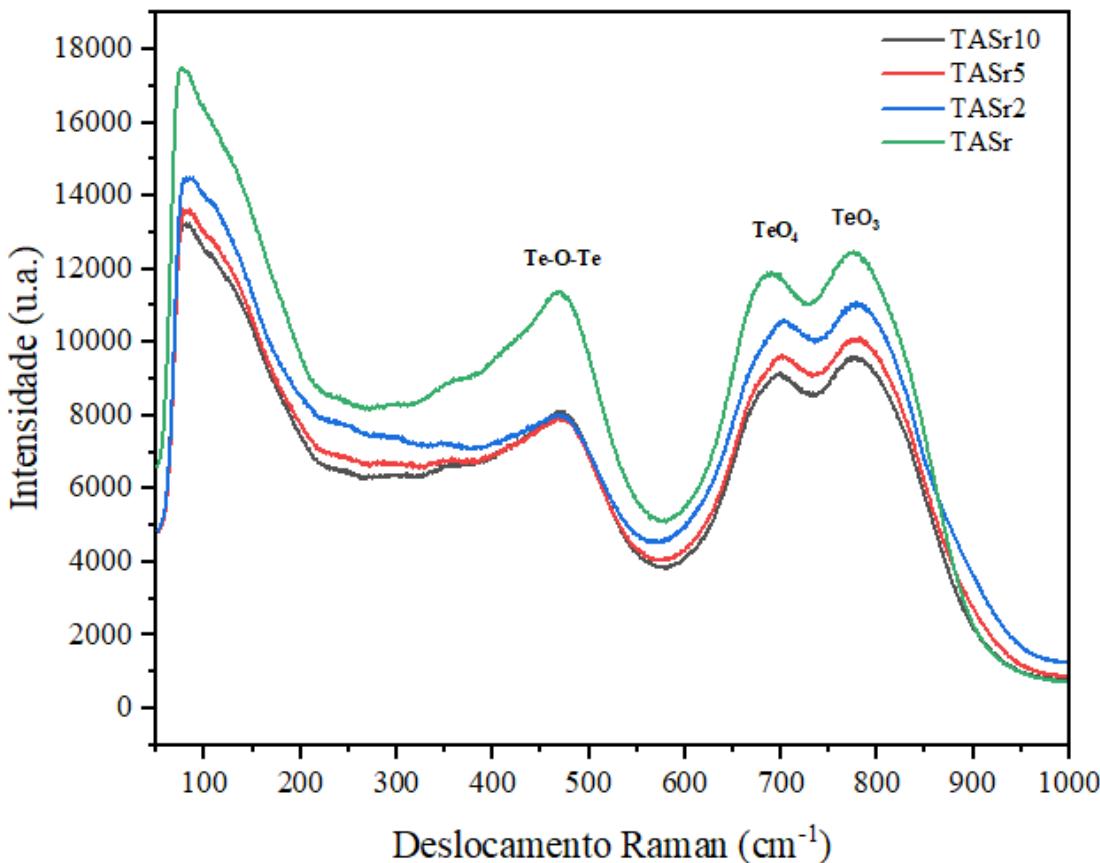
Figura 16 -Vidros teluritos TASr2, TASr5 e TASr10 contendo $\text{LiNbO}_3:\text{Eu}^{3+}$ nas proporções $x = 2\%, 5\%$ e 10% , respectivamente, excitadas por luz ultravioleta 395 nm.



Fonte: Autoria própria.

Analisou-se os compósitos vidro-cerâmica nas quatro diferentes composições de incorporação através da técnica de espectroscopia Raman, obtendo-se os espectros apresentados na figura 17.

Figura 17 - Espectros Raman para os compósitos vidro-cerâmicas 0 %, 2 %, 5 % e 10 % de LiNbO₃:Eu³⁺.



Fonte: Autoria própria.

Os modos vibracionais determinados pelos espectros Raman foram tabelados em função da sua frequência, conforme mostrado pela tabela 4.

Tabela 4 - Simetrias e frequências (cm⁻¹) obtidas por espectroscopia Raman para as vitrocerâmicas incorporadoras de LiNbO₃:Eu³⁺.

Frequências	Modos Vibracionais	Ref.
85 cm ⁻¹	Pico de bóson	37, 38
475 cm ⁻¹	Alongamento simétrico e dobramento das ligações Te-O-Te	39
701 cm ⁻¹	Estiramento da ligação Te-O da estrutura TeO ₄	39
778 cm ⁻¹	Estiramento simétrico das ligações Te-O da estruturas TeO ₃	39

Fonte: Autoria própria

No espectro Raman, nota-se a existência de quatro modos vibracionais sem deslocamento ao variar a adição de LiNbO₃:Eu³⁺. Foi observado que ocorre o aumento das intensidades de vibração em função da diminuição da concentração das partículas de LiNbO₃:Eu³⁺ incorporada à matriz vítreo. A estrutura de um vidro telurito é composta por uma

rede de estruturas bipirâmide trigonal de telúrio, TeO_4 , que podem ser alteradas através da introdução de modificadores de rede, como por exemplo íons metálicos ou terras raras, resultando em estruturas TeO_3 , de geometria trigonal piramidal.

A primeira banda foi observada na frequência de 85 cm^{-1} e é chamada de pico de bóson, sendo atribuído ao espalhamento Rayleigh da radiação incidente e se manifesta através de vibrações intermoleculares do sistema e de modos rotacionais^{37, 38}. O segundo modo vibracional aparece na frequência 475 cm^{-1} e foi designado como sendo o alongamento simétrico e dobramento das ligações axiais e equatoriais Te-O-Te que compõem as estruturas TeO_4 , TeO_{3+1} , e TeO_3 ³⁹. Foi observado que a amostra TASr10 apresentou a maior intensidade do estiramento em 475 cm^{-1} , indicando que a maior concentração de $\text{LiNbO}_3:\text{Eu}^{3+}$ é responsável por produzir tal efeito, visto que as bandas das amostras TASr5 e TASr2 apresentaram bandas de menor intensidade.

A banda situada em 701 cm^{-1} foi observada nos espectros Raman das três amostras, podendo ser atribuída ao estiramento das ligações participante da estrutura TeO_4 ³⁹, entretanto, em comparação com espectros Raman de vidros teluritos descritos na literatura, as bandas referentes a esses estiramendos ocorrem na região entre $610\text{-}680 \text{ cm}^{-1}$, mostrando então a ocorrência de um pequeno deslocamento para frequências mais energéticas. Comparando-se com espectros Raman de niobato de lítio em vidros teluritos descritos na literatura, pode-se descartar que tal efeito seja influenciado pelo niobato de lítio, pois não é observado o deslocamento desse estiramento em matrizes de $\text{TeO}_2\text{-}\text{LiNbO}_3$, como visto por SHINDE, A.B.⁴⁰

O último modo vibracional observado ocorreu em 778 cm^{-1} e pode ser atribuído ao estiramento simétrico das ligações Te-O presentes nas estruturas pirâmide trigonal TeO_3 . A intensidade referente ao último estiramento se mostrou maior em comparação ao estiramento TeO_4 , sugerindo que os modificadores estruturais que compõem a matriz vítreo promoveram a quebra das ligações entre Te-O axiais das estruturas de bipirâmide trigonal TeO_4 , resultando em uma maior quantidade de estruturas TeO_3 .

5 CONCLUSÃO

Pode-se concluir que a síntese e a caracterização de niobato de lítio com e sem dopante foram realizadas com êxito, de forma a ser possível caracterizar a evolução estrutural através das técnicas de DRX e espectroscopia Raman, confirmando a formação das fases desejadas de LiNbO_3 de acordo com suas difrações características. Ao elevar-se a temperatura do tratamento térmico das amostras de niobato de lítio, observou-se a formação de fases mais cristalinas, pelo afinamento dos picos de difratometria de raios X e o aumento da intensidade dos estiramentos relativos às estruturas NbO_6 . O maior grau de cristalinidade foi observado no tratamento térmico em 1000 °C.

Os difratogramas das amostras de niobato de lítio dopados com o íon Eu^{3+} revelaram o aparecimento de estruturas secundárias em comparação com os difratogramas de niobato de lítio puro, como a fase Li_3NbO_4 e EuNbO_4 . Na literatura, o aparecimento de fases secundárias do niobato de lítio é explicado pela estequiometria de íons Li^+ e Nb^{5+} ser diferente de 1:1. Os espectros Raman das amostras de niobato de lítio com e sem o íon Eu^{3+} possuíram os mesmos deslocamentos para o niobato de lítio, indicando que não ocorrem substituições do nióbio pelo íon európio na estrutura NbO_6 . Observou-se por DRX a formação da fase de niobato de európio nas temperaturas de 800 °C e 1000 °C, corroborada através dos espectros Raman das amostras dopadas, pois foi observada a formação de estiramentos em frequências maiores, reportadas como sendo dos estiramentos das ligações Nb-O dos tetraedros NbO_4 . Também foi observado o surgimento de picos de difração característicos da fase niobato de európio.

Os espectros de emissão e excitação revelaram as transições características das bandas de absorção e emissão do íon európio, se resolvendo em emissões ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_{1, 2, 3, 4}$ e absorções ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_{1, 2, 4}$; ${}^7\text{F}_1 \rightarrow {}^5\text{D}_{1, 2}$; ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^7\text{L}_6$. A banda de maior intensidade de emissão se situou entre 612 e 628 nm no espectro de emissão obtido para o $\text{LiNbO}_3:\text{Eu}^{3+}$, atribuída a transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ permitido por dipolo elétrico. Outra emissão observada e de grande importância para determinar a estrutura local do íon Eu^{3+} foi a ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$, a qual apresenta caráter dipolar magnético. A razão entre as duas transições revelou uma tendência de diminuição da intensidade da emissão ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ em função do aumento de tratamento térmico, indicando um aumento da simetria local devido a diminuição do vetor dipolo elétrico dos átomos que compõem o ambiente local do európio, tendo sua aplicação como sonda estrutural óptica.

Os espectros de excitação foram obtidos de forma a monitorar justamente a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$, a qual adquiriu maior intensidade de emissão na excitação pelo comprimento de onda em 395 nm.

A incorporação do niobato de lítio na matriz vítreia sugere a formação de compósitos vidro-cerâmica luminescentes quando observadas visualmente sob a excitação de luz ultravioleta. O espectro Raman das vidro-cerâmicas formadas foi obtido, observando-se apenas os modos vibracionais comuns das ligações Te-O-Te, TeO_4 , e TeO_3 , referentes a matriz vítreia de telurito. O modo vibracional das ligações da estrutura TeO_4 foram levemente deslocados para de maior energia e, através da análise de matrizes TeO_2 - $LiNbO_3$ na literatura, o efeito não deve ser originado pela inserção de niobato de lítio na estrutura. Estiramentos referentes às bandas de NbO_6 não foram detectados quando comparados com os espectros da fase cristalina de niobato de lítio, levando-se a necessidade de caracterizações mais conclusivas, como RMN 91Te , de forma a estudar a estrutura do compósito vidro-cerâmica formado.

Se faz necessário um maior aprimoramento do trabalho em questão, realizando-se estudos sobre o tamanho das partículas após incorporação na matriz vítreia, bem como a dispersão das mesmas no vidro, o que pode ser feito através da técnica de microscopia eletrônica de transmissão para observar se houve crescimento de partículas, analisando a formação de estruturas cristalinas de $LiNbO_3:Eu^{3+}$ no interior dos vidros teluritos.

REFERÊNCIAS

- 1 ROSE, G. **Beschreibung einiger neuen Mineralien des Urals.** Ann. Phys, 124, 551–573, 1839.
- 2 SCHMIDT, L. J. **Tracking down the truth of perovski.** 38th Rochester Mineralogical Symposium Abstracts Part 3, Rocks & Minerals, 87, 450-451, 2012.
- 3 MOORE, E. A.; SMART, L. E. **Solid state chemistry: an introduction.** CRC Press, 4, 39-40, 2020.
- 4 CASANOVA-CHAFER, J.; GARCIA-ABOAL, R.; ATIENZAR, P.; BITTENCOURT, C.; LLOBET, E. **Perovskite@Graphene nanohybrids for breath analysis: A Proof-of-Concept.** Chemosensors, 9, 215, 2021.
- 5 GOLDSCHMIDT, V. M. **Die Gesetze der Krystallochemie.** Naturwissenschaften, 14, 477-485, 1926.
- 6 COHEN, R. **Origin of ferroelectricity in perovskite oxides.** Nature 358, 136-138, 1992.
- 7 YE, H. Y. *et al.* **An organic-inorganic perovskite ferroelectric with large piezoelectric response.** Science, 357, 306-309, 2017.
- 8 CHEN, D. **Luminescent perovskite quantum dots: synthesis, microstructures, optical properties and applications.** J. Mater. Chem. C, 7, 1413-1446, 2019.
- 9 GAO, P; GRÄTZEL, M; NAZEERUDDIN, M. K. **Organohalide leads perovskites for photovoltaic applications.** : Energy Environ. Sci., 7, 2448, 2014.
- 10 KAMAT, P. V. **Evolution of perovskite photovoltaics and decrease in energy payback time.** J. Phys. Chem. Lett, 4, 21, 3733–3734, 2013.
- 11 JEON, N. J.; NOH, J. H.; YANG, W. S.; KIM, Y. C.; RYU, S.; SEO, J.; SEOK, S. I. **Compositional engineering of perovskite materials for high-performance solar cells.** Nature, 517, 476-480, 2015.
- 12 SU, L. *et al.* **Flexible, fatigue-free and large scale $\text{Bi}_{3.25}\text{La}_{0.75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ferroelectric memories.** CS Appl. Mater. Interfaces, 10, 25, 21428–21433, 2018.
- 13 ZHANG, M.; WANG, M.; YANG, Z.; LIU, J.; QIU, H. **Preparation of all-inorganic perovskite quantum dots-polymer composite for white LEDs application.** Journal of Alloys and Compounds, 748, 537-545, 2018.

- 14 MATTHIAS, B. T.; REMEIKA, J. P. **Ferroelectricity in the Ilmenite Structure.** Physical Review, 76, 12, 1886-1887. 1949.
- 15 ABRAHAMS, S. C.; REDDY, J. M.; BERNSTEIN, J. L. **Ferroelectric lithium niobate. 3. Single crystal X-ray diffraction study at 24°C.** Journal of Physics and Chemistry of Solids, 27, 997-1012, 1966.
- 16 ZHU, D. *et al.* **Integrated photonics on thin-film lithium niobate.** Advances in Optics and Photonics. 13, 242-352, 2021.
- 17 FOULON, G. *et al.* **Laser heated pedestal growth and optical properties of Yb³⁺-doped LiNbO₃ single crystal fibers.** Chemical Physics Letter, 245, 555-560, 1995.
- 18 HRENIAK, D.; SPEGHINI, A.; BETTINELLI, M.; STREK, W. **Spectroscopic investigations of nanostructured LiNbO₃ doped with Eu³⁺.** Journal of Luminescence, 119, 219-223 2006.
- 19 JAIN, H. **Transparent ferroelectric glass-ceramics.** Ferroelectric, 306, 111-127, 2004.
- 20 YADAV, T. A.; SINGH, A. K., KUMAR, K.; YADAV, R. A. **Luminescence and second harmonic generation in Eu³⁺/Eu²⁺ embedded B₂O₃:LiNbO₃ non-linear glass ceramics.** Optical Materials, 33, 1732-1736, 2011.
- 21 SHAKTAR, M.; VARMA, K. B. R. **Dielectric and optical properties of surface crystallized TeO₂- LiNbO₃ glasses.** Journal of Non-Crystalline Solids, 243, 192-203, 1993.
- 22 EL-MALLAWANY, R. A. H. **Tellurite glasses handbook, Physical properties and data.** CRC Press, 2012.
- 23 BINNEMANS, K. **Interpretation of europium (III) spectra.** Coordination Chemistry Reviews, 295, 1-45, 2015.
- 24 PECHINI, M. P. **Method of preparing lead and alkaline Earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor.** U.S. patent 3, 330, 697, 1967.
- 25 SOUZA, L. A. *et al.* **Preparação de LiNbO₃ e LiNbO₃:Eu³⁺ pelo método dos precursores poliméricos.** Química Nova, 25, 6, 1067-1073, 2002.
- 26 FAKHRI, M. A. *et al.* **Synthesis and characterization of nanostructured LiNbO₃ films with variation of stirring duration.** Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 28, 11813-11822, 2017.
- 27 VOLK, T.; WÖHLECKE, M. **Lithium niobate: defects, photorefraction and ferroelectric switching.** Springer Series in Materials Science. 115, 4, 2008.

- 28 LEITE, E. R.; SOUSA, C. M. G.; LONGO, E.; VARELA, J. A. **Influence of polymerization on the synthesis of SrTiO₃: part I. Characteristics of the polymer precursors and their thermal decomposition.** Ceramics International, 21, 143-152, 1995.
- 29 ABRAHAMS, S.C.; LEVINSTEIN, H.J.; REDDY, J.M. **Ferroelectric lithium niobate. 5. polycrystal X-Ray diffraction study between 24° and 1200°C.** Journal of Physics and Chemistry Solids, 27, 1019-1026, 1966.
- 30 IYI, N.; KITAMURA, K.; IZUMI, F.; YAMAMOTO, J.K.; HAYASHI, T.; ASANO, H.; KIMURA, S. **Comparative study of defect structures in lithium niobate with different compositions.** Journal Solid State Chemistry, 101, 340-352, 1992.
- 31 REPELIM, Y.; HUSSON, E.; BENNANI, F.; PROUST, C. **Raman spectroscopy of lithium niobate and lithium tantalate. Force field calculations.** Journal of physics and chemistry of solids, 60, 819-825, 1999.
- 32 SCHAUFELÉ, R. F.; WEBER, M. J. **Raman scattering of lithium niobate.** Physical Review, 152, 2, 705-708, 1966.
- 33 JEHNG, J. M.; WACHS, I. E. **Structural chemistry and Raman spectra of niobium oxides.** Chemical Matters, 3, 100-107, 1991.
- 34 MANZANI, D. *et al.* **Highly nonlinear Pb₂P₂O₇-Nb₂O₅glasses for optical fiber production.** Journal of Non-Crystalline Solids, 443, 82-90, 2016.
- 35 BLASS, G. **Vibrational spectra of yttrium niobate and tantalate.** Journal of Solid-State Chemistry, 7, 2, 169-171, 1973.
- 36 GÖRLLER-WALRAND, C.; FLUYT, L.; CEULEMANS, A.; CARNALL, W. T. **Magnetic dipole transitions as standards for Judd-Ofelt parametrization in lanthanide spectra.** The Journal of Chemical Physics, 95, 5, 3099-3106, 1991.
- 37 PENNA, T. C. **Estudo da dinâmica de líquidos iônicos por espectroscopia Raman.** Dissertação (Mestrado em Química), University of São Paulo, 2013.
- 38 GEBAVI, H. *et al.* **Raman spectroscopy of tellurite glasses.** 37th International Convention on Information and Communication Technology, Electronics and Microelectronics, 15-17, 2014.
- 39 KAMALAKER, V.; **Raman spectroscopy, thermal and optical properties of TeO₂-ZnO-Nb₂O₅-Nd₂O₃glasses.** Spectrochimica act part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 89, 149-154, 2012.
- 40 SHINDE, A. B.; KRISHNA, P. S. R.; RAO, R. **Structure of TeO₂-LiNbO₃glasses.** DAE Solid State Physics Symposium, 1832, 070021, 2017.