

ESTUDO DA INFLUÊNCIA DA DOPAGEM NA ENERGIA DE GAP DIRETO E INDIRETO DE NANOPÓS DE $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$

S. Lanfredi*; G. D. Silva; D. H. M. Genova; F. S. Bellucci; C. J. L. Constantino; M.A.L. Nobre

Departamento de Física, Química e Biologia
Laboratório de Compósitos e Cerâmicas Funcionais – LaCCeF
Faculdade de Ciências e Tecnologia – FCT
Universidade Estadual Paulista – UNESP
C.P. 467, CEP 19060-900, Presidente Prudente – SP, Brasil
*silvania@fct.unesp.br

RESUMO

Materiais óxidos com estrutura tipo tetragonal tungstênio bronze (TTB), têm mostrado crescentes aplicações em tecnologia de ponta, a distribuição de cátions nos niobatos de estrutura TTB têm forte influência nas suas propriedades elétricas e ópticas. O efeito do aumento da concentração de íons níquel na modificação do caráter semicondutor de nanopartículas de óxido niobato de potássio e estrôncio foi investigado através da determinação da energia de gap óptico (teoria de Tauc). Os nanopós de $\text{KSr}_2\text{Ni}_x\text{Nb}_{5-x}\text{O}_{15-5}$ ultrafinos onde $x = 0,75$ e 1 , monofásicos e cristalinos foram preparados por mistura mecânica de óxidos. Pós de alta cristalinidade foram processados em moinho tipo atritor, 1500 rotações por minuto. Os pós foram caracterizados por espectroscopia no ultravioleta e difração de raios X. O aumento da temperatura conduz a uma diminuição do “gap” óptico. A influência da concentração de Ni^{3+} na semicondutividade é discutida com base na evolução dos parâmetros medidos.

Palavras-chave: gap óptico, semicondutores e amorfização.

INTRODUÇÃO

Cerâmicas dielétricas de alto desempenho são materiais estratégicos em ressonadores e capacitores de temperatura. Alguns óxidos polications ferroelétricos são também muito importantes ao progresso das telecomunicações em microondas, envolvendo transmissão por satélites e outros projetos relativos ⁽¹⁾. Seu emprego é importante na fabricação de componentes eletrônicos de diversos graus de complexidade tecnológica, microprocessadores, e nanocircuitos ⁽²⁾.

Óxidos ferroelétricos, em especial alguns óxidos com a estrutura tipo tetragonal tungstênio bronze (TTB), isentos de chumbo (lead free) são candidatos naturais à substituição de materiais baseados em soluções sólidas de Titanato zirconato de chumbo (PZT). Materiais Niobatos têm atraído interesse de diversos setores científicos e tecnológicos por serem materiais com uma ampla gama de propriedades. Em adição, o Brasil dispõe de uma grande reserva de nióbio e *know-how* na preparação de produtos baseados em nióbio (CBMM Araxá- MG).

A síntese de cerâmicas através do processo de moagem com bolas em moinho de alta energia promove a modificação da superfície e um alto grau de desordem estrutural ao decorrer do tempo. O material no estado sólido, apresenta modificações na superfície das partículas e um alto grau de desordem estrutural para materiais cerâmicos ⁽⁵⁾. E para metais e ligas, resulta a fragmentação e deformação das partículas ⁽⁶⁾, obtendo-se uma estrutura extremamente fina em escala nanométrica.

A presença de aditivos torna-se necessária para que ocorra a densificação do material em temperaturas de sinterização mais baixas. Estes aditivos, em parte, formam soluções sólidas. Atuam no crescimento dos grãos ⁽³⁻⁶⁾, porém os aditivos em geral conduzem ao aumento da condutividade, o que inibe o processo de polarização das cerâmicas obtidas. Uma alternativa à dopagem é a ativação mecânica ou distorção controlada da rede cristalina.

Um fato conhecido na física do estado sólido é que a condutividade elétrica é devida aos elétrons em bandas parcialmente cheias. Portanto a condutividade dos semicondutores à temperatura ambiente é causada pela excitação de uns poucos elétrons da banda de valência para a banda de condução.

A quantidade de energia necessária para tirar um elétron da banda de valência e 'liberta-lo' na banda de condução é que determina se um sólido será um condutor, semicondutor ou isolante, essa energia é denominada como energia de *gap* (E_g), *gap* óptico ou ainda *gap* de $Tauc$ ⁽⁷⁾.

O presente trabalho foca-se na análise do efeito da concentração da dopagem na energia de *gap* das fases cerâmicas de estequiometrias $KSr_2Nb_5O_{15}$, $KSr_2(Ni_{0,75}Nb_{4,25})O_{15-\delta}$ e $KSr_2(NiNb_4)O_{15-\delta}$ representadas por KSN, KSN-Ni_{0,75} e KSN-Ni. As Nanopartículas tiveram sua estrutura analisada através da difratometria de Raios X e determinação do *gap* óptico via espectroscopia de absorção na região do ultra-violeta.

MATERIAIS E MÉTODOS

Processamento dos Pós Cerâmicos

A moagem de materiais tem sido um importante componente da indústria de processamento cerâmico e indústria do pó. O moinho do tipo atritor mecânico (*mechanical attrition*), mais conhecido como atritor, é um moinho de alta energia contendo internamente um meio de agitação. Pode ser comparado com um moinho agitador de bolas. Atualmente, o atritor é um dos equipamentos mais eficientes em moagem fina e dispersão ou trituração para o processamento de materiais cerâmicos por via úmida.

A eficiência da moagem pelo atritor está relacionada com o fato de que toda energia inserida é usada integralmente na agitação do meio, e não é usada para girar ou vibrar o recipiente, além da carga do meio.

A operação do atritor é simples e efetiva. O material a ser moído é colocado no seu recipiente estacionário com esferas de moagem. O material e as esferas são agitados por um eixo central rotativo com varetas. Ambas as forças de impacto e cisalhamento resultam na redução do tamanho, assim como a dispersão homogênea da partícula.

Neste trabalho, o processo de ativação mecânica foi realizado em moinho tipo atritor. A haste de agitação utilizada foi a do tipo MOLINEX, uma haste tradicional com oito braços. Que irão trabalhar em uma câmara cilíndrica de zircônia (volume igual a 600 ml) e corpos de moagem de uma direção radial (centrífuga e centrípeta) e uma direção axial segundo um espectro de aceleração, atuam com compressão sobre a carga de esfera. Por intermédio de uma circulação vertical uniforme, de todo o conteúdo da câmara, obtém-se um real rendimento de moagem, numa distribuição densa do meio e mínima solitação sobre a câmara de moagem **Erro! Indicador não definido..** A fotografia do moinho, da câmara das bolinhas de zircônio é mostrada na Figuras 1.a, 1.b e 1.c.

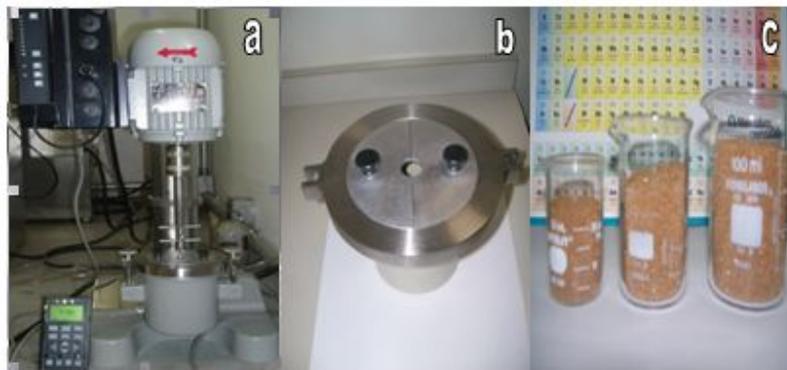


Figura 1. (a) Fotografia do moinho atritor com a haste do tipo Molinex, utilizada na moagem, encaixada (b) Câmara de zircônio e (c) bolinhas de zircônio preenchendo béqueres de vidro.

Pós de $\text{KSr}_2(\text{Ni}_x\text{Nb}_{5-x})\text{O}_{15-\delta}$ onde $x = 1$ ou $0,75$ foram preparados por mistura mecânica de óxidos e carbonatos em um moinho mecânico de alta energia do tipo atritor **Erro! Indicador não definido..** A Tabela 1 apresenta os reagentes de partida utilizados para a preparação do pó precursor, o qual foi submetido à calcinação durante $1150\text{ }^\circ\text{C}$ por 10 h, em atmosfera de oxigênio, para obtenção de pós monofásicos de $\text{KSr}_2(\text{Ni}_x\text{Nb}_{5-x})\text{O}_{15-\delta}$.

Tabela 1. Reagentes utilizados para a preparação do $\text{KSr}_2(\text{Ni}_x\text{Nb}_{5-x})\text{O}_{15-\delta}$.

Reagente de Partida	Fórmula Molecular	Massa Molecular	Origem
Óxido de Nióbio hidratado	$\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	337,3 g/mol	CBMM – Araxá
Óxido de Níquel	Ni_2O_3	165,1 g/mol	Vetec
Carbonato de Potássio	K_2CO_3	137,9 g/mol	Vetec
Carbonato de Estrôncio	SrCO_3	147,3 g/mol	Vetec

Métodos de caracterização

Caracterização estrutural por difratometria de raios X

A caracterização dos pós de $\text{KSr}_2\text{Ni}_x\text{Nb}_{5-x}\text{O}_{15}$ foi realizada utilizando difratometria de Raios X (DRX) e Espectroscopia de absorção na região o ultravioleta (UV).

O difratômetro utilizado é da marca Siemens (modelo D-5000) com radiação $\text{Cu-K}\alpha$ ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$). As medidas foram realizadas com variação angular de $5^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$, com taxa de variação de $0,02^\circ$ e tempo de amostragem de 30 segundos.

Caracterização óptica por espectroscopia na região do ultravioleta e do visível

Para o calculo do *gap* óptico foram realizadas medidas de espectroscopia na região do ultravioleta (U.V), com espectrômetro da marca Cary modelo 50 Conc. Uma suspensão dos pós cerâmicos com concentração de 0,20 mg/mL de nanopartículas da fase cristalina KSN-Ni foi feita em soluções diluídas de ácido fosfórico (H_3PO_4) a 10^{-5} molar para comprimentos de onda entre 200 a 700 (nm). Foram analisadas as absorbâncias no intervalo de 380-780 (nm). A Figura 3 mostra o aparato instrumental utilizado na caracterização óptica.

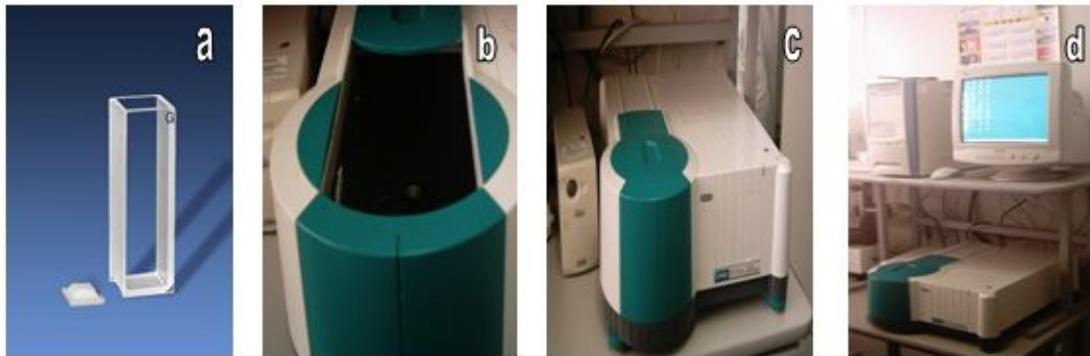


Figura 2 - Fotos do aparato experimental, em (a) cubeta de quartzo, em (b) cavidade onde é inserida a cubeta com a amostra, (c) espectrofotômetro e (d) o espectrofotômetro acoplado ao monitor que permite a visualização do gráfico de absorvância (%) vs comprimento de onda (nm).

Utilizando-se a lei de *Lambert-Beer*:

$$A = \alpha \cdot b \cdot c \quad (\text{A})$$

onde A é a absorvância, α é a absorvividade, c é a concentração e b é o caminho percorrido pelo feixe de UV⁽⁸⁾, calculou-se o coeficiente de absorção α .

A energia do fóton (E_f) é definida como:

$$E_f = \frac{h \cdot c}{\lambda} = \frac{1241}{\lambda} \quad (\text{B})$$

onde λ é o comprimento de onda em nanômetros, c é a velocidade da luz no vácuo $3,0 \times 10^8$ m/s e h é a constante de Planck $4,135 \times 10^{-15}$ eV.s.

Representando $[(E_f \cdot \alpha)^2]$ no eixo das ordenadas e a energia do fóton (E_f) no eixo das abscissas, a extrapolação da curva no ponto para $[(E_f \cdot \alpha)^2]$ igual a zero. Nesse ponto obtêm-se a energia de *gap* (E_g).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Difratometria de Raios X

A Figura 3 mostra o difratograma de raios X do pó precursor da fase $\text{KSr}_2(\text{Ni}_{0,25}\text{Nb}_{4,25})\text{O}_{15-\delta}$ obtido a 1150°C por 10 horas, em atmosfera de oxigênio.

Para temperaturas abaixo de 1150 °C e menores tempos de tratamento térmico, os difratogramas de raios X mostraram baixa cristalinidade, identificada por um aumento no alargamento dos picos de difração, associado com o aumento do grau de micro deformação da rede. A caracterização por difração de raios X do pó precursor do $\text{KSr}_2(\text{NiNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$ e $\text{KSr}_2(\text{Ni}_{0,25}\text{Nb}_{4,25})\text{O}_{15-\delta}$, obtidos por ativação mecânica via moagem de alta eficiência e tratado termicamente a 1150 °C durante 10 horas, em atmosfera de oxigênio, mostrou a formação do pó de KSN-Ni e KSN-Ni=0,75 monofásico e cristalino, identificado pela ficha JCPDS: 34-0108 ($\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$). De acordo com dados desta ficha, as fases encontradas apresentam estrutura do tipo tetragonal tungstênio bronze, compatível com o grupo espacial P4bm (100) com parâmetros de rede: $a = b = 12,4641 \text{ \AA}$, $c = 3,9391 \text{ \AA}$. O volume da célula unitária, calculado a partir dos parâmetros de rede, é igual a $V = 611,95 \text{ \AA}^3$.

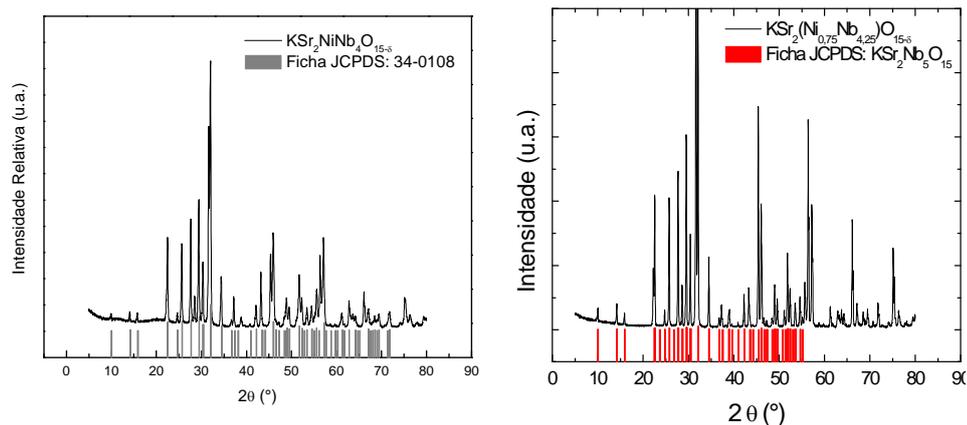


Figura 3: Difratograma de raios-X das fase KSN dopada com níquel tratadas termicamente a 1150 °C por 10 h em atmosfera de oxigênio.

Espectroscopia de absorção na região do ultravioleta

A dopagem do niobato de potássio estrôncio ($\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$) com níquel substitui um átomo de Nb por Ni essa substituição gera imperfeições capazes de criar um subnível formado por lacunas abaixo da banda de condução que transmitem características de um semicondutor extrínseco tipo p para o $\text{KSr}_2\text{Nb}_4\text{NiO}_{15-\delta}$. Dessa forma o gap indireto pode ser realizado através da excitação de um elétron da

banda de valência para esse subnível e (ou) desse subnível para a banda de condução. As curvas obtidas, para o gap indireto dos niobatos de potássio e estrôncios dopados com níquel, são coerentes com essa teoria e são apresentadas nas Figuras 4(a), (b) e (c).

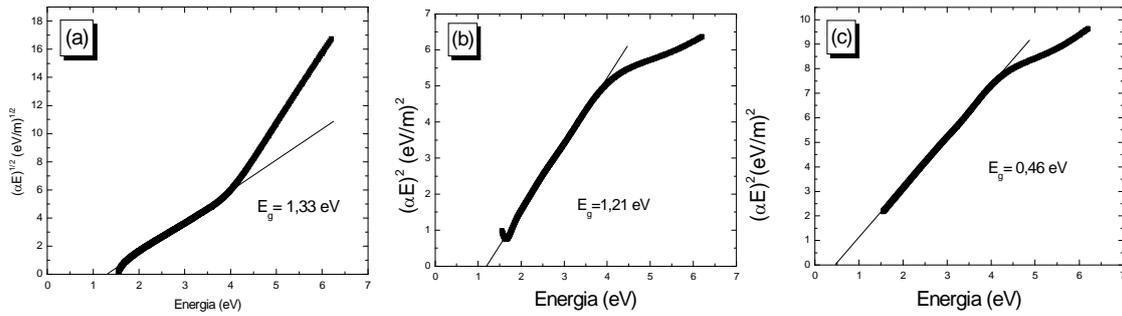


Figura 4. Energia de gap indireto para (a) KSN puro (b) $\text{KSR}_2\text{Ni}_{0,75}\text{Nb}_{4,25}\text{O}_{15-\delta}$ e (c) $\text{KSR}_2\text{NiNb}_4\text{O}_{15-\delta}$ todos com alto grau de amorfização.

De acordo com as Figs. 4(a), 4(b) e 4(c), a energia de gap indireto mostra-se realística para os materiais precursores que apresentam alto grau de imperfeições e consequentemente um nível energético intermediário entre as bandas. A escassez de imperfeições nas nanopartículas calcinadas não permite a identificação desse estado de transição indireto ^(9,7).

A Figura 5(a) e (b), 6 (a) e (b) e 7(a) e (b) mostram as energias de gap direto, transição banda-a-banda, que foram obtidas através do método gráfico.

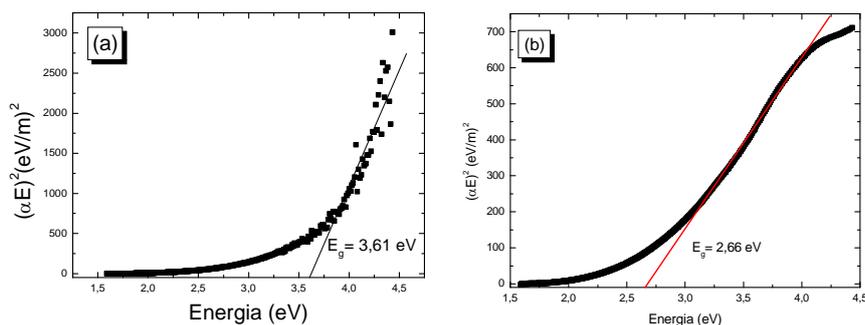


Figura 5. Energia de gap direto para KSN puro (a) amorfo e (b) cristalino.

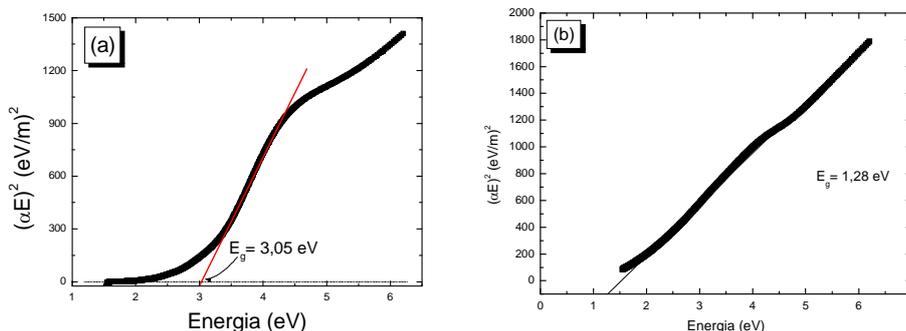


Figura 6. Energia de gap direto para $\text{K Sr}_2 \text{ Ni}_{0,75} \text{ Nb}_{4,25} \text{ O}_{15-\delta}$ (a) precursor e (b) cristalino

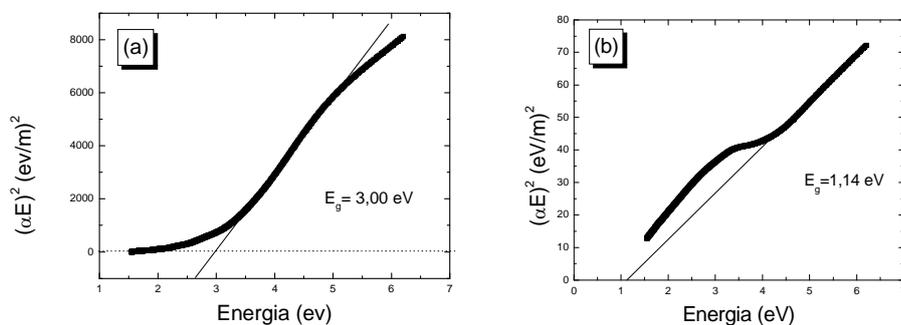


Figura 7. Energia de gap direto para $\text{K Sr}_2 \text{ Ni Nb}_4 \text{ O}_{15-\delta}$ (a) precursor e (b) cristalino.

De acordo com as Figs. 5, 6 e 7, observa-se que a energia de gap direto (banda a banda) é maior para materiais amorfos, isso pode ser justificado pelo aumento da dificuldade de mobilidade eletrônica em estruturas desordenadas, sendo necessário maior gasto de energia para a transição dos elétrons da banda de condução para a banda de valência ⁽¹²⁾.

A Tabela I lista os valores energia de *gap* para transição direta e indireta.

Tabela I – Valores de energias de Gap e Urbach para as nanopartículas de KSN e KSN-Ni.

Nanopartículas	Energia de gap (eV)	
	Direto	Indireto
$\text{K Sr}_2 \text{ Nb}_5 \text{ O}_{15}$ (amorfo)	3,61	2,66
$\text{K Sr}_2 \text{ Ni}_{0,75} \text{ Nb}_{4,25} \text{ O}_{15-\delta}$ (amorfo)	3,05	1,21
$\text{K Sr}_2 \text{ Ni Nb}_4 \text{ O}_{15-\delta}$ (amorfo)	3,00	0,46
$\text{K Sr}_2 \text{ Nb}_5 \text{ O}_{15}$ (cristalino)	2,56	----
$\text{K Sr}_2 \text{ Ni}_{0,75} \text{ Nb}_{4,25} \text{ O}_{15-\delta}$ (cristalino)	1,28	----
$\text{K Sr}_2 \text{ Ni Nb}_4 \text{ O}_{15-\delta}$ (cristalino)	1,14	----

De acordo com os valores listados na Tab. I, as energias de *gap* evidenciam o caráter semicondutor dos nanopós. O aumento da concentração do dopante e da cristalinidade diminui a energia de *gap* direto. A energia de *gap* direto é praticamente a mesma para as nanopartículas de $\text{KSr}_2\text{Ni}_{0,75}\text{Nb}_{4,25}\text{O}_{15-\delta}$ e $\text{KSr}_2\text{NiNb}_4\text{O}_{15-\delta}$, ambas amorfas, isso denota um valor característico para o *gap* direto de KSN-Ni. As energias de *gap* indiretos diminuem com o aumento da dopagem, mostrando que o aumento das impurezas influencia no estado energético intermediário entre as bandas e diminuem a energia de transição eletrônica.

CONCLUSÕES

Através das investigações realizadas conclui-se que o aumento da cristalinidade das nanopartículas devido a variação da temperatura de calcinação implica na redução da energia de *gap* direto devido a organização dos átomos na estrutura reduzindo a distancia entre as bandas de condução e valência. Porém a dopagem também influencia no *gap* direto, bem como no *gap* indireto, reduzindo suas energias.

AGRADECIMENTOS

À PRO GRAD-UNESP pelo suporte financeiro, à CBMM (Araxá) pela doação de insumos de Nióbio e ao Professor Dr. Carlos José Leopoldo Constantino pela disponibilização do espectrofotômetro de UV/Vis.

REFERÊNCIAS

- (1) LANFREDI, S.; *et al.* Crystallographic Properties of $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$, **Mat. Sc. and Eng. B**, v. 112, p. 139-143, 2004.
- (2) TAYA, M.; **Electronic Composites**. New York: Cambridge, 2005.
- (3) NOBRE, M. A. L.; *et al.* Influence of Cr_2O_3 on Sintering of ZnO Ceramics by Constant Heating Rate (CHR). In: German, R. G.; Messing, G. L.; Cornwall R. G. (Org), **Sint. Sc. and Tec.** p. 129-134. 1999.

(4) NOBRE, M. A. L.; *et al.* Engenharia de Microestrutura em Varistor à base de ZnO: Evidências de Homogeneidade e Correlação com Reações Químicas, **Ceram.**, v. 51, n. 317, p. 13-18, 2005.

(5) ROCHA, R. M.; *et al.* Obtenção de Substratos Cerâmicos no Sistema Si-Al-O-N-C Empregando Polissiloxanos e Carga de Si e Al₂O₃, **Ceram.**, n. 317, p. 42-51, 2005.

(6) LEITE, E. R.; *et al.* Microstructural Development of ZnO Varistor during Reactive Liquid Phase Sintering, **J. of Mat. Sc.**, v. 31, p. 5391-5398, 1996.

(7) CALLISTER, W. D.; **Ciência e engenharia de materiais**: uma introdução; 5ª ed; R.J.; LTC, 2002.

(8) HARRIS, D. C.; **Análise Química Quantitativa**; Rio de Janeiro; LTC; 2005.

(9) DOHČEVIĆ, Z.D.; MILUTINOVIĆ, A.; *Variable energy gap of SiC nanopowders.* **Appl. Phys.**A84, 197-202, 2006.

(10) JACOBISON, M. A.; KONSTANTINOV, O.V.; NELSON, D.K.; ROMANOVSKII, S.O; HATZOPOULOS, Z.; **J. Cryst. Grow.** 230-459, 2001.

(11) LUCENA, P. R.; PONTES, F. M.; PINHEIRO, C. D., *et al.* *Fotoluminescência em materiais com desordem estrutural*, **Ceram.** 50, 138-144, 2004.

EFFECT OF THE DOPING ON THE ENERGY OF DIRECT AND INDIRECT OPTICAL GAP OF $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ NANOPOWDERS

ABSTRACT

Lead-free ferroelectric oxides with tetragonal tungsten bronze TTB type structure have exhibited several applications in recent piezoelectric/dielectric technologies. In TTB niobates, the cationic specie and its distribution exhibit strong influence on the electrical and optical proprieties. Solid solution development from transition-metals cations doping occurs on the niobium site allowing an intrinsic-ferroelectricity modulation. In this work, the effect of the concentration of nickel cations on the semiconductor properties of $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ nanoparticles was investigated by uv-visible spectroscopy via gap energy determination. Single phase and nanocrystalline powders of $\text{KSr}_2\text{Ni}_x\text{Nb}_{5-x}\text{O}_{15-\delta}$ with $x = 0.75$ and 1 was prepared by high energy ball milling. Powders were characterized by x-ray diffraction. Increase in temperature of calcination leads to decreasing of the gap energy. The influence of concentration of Ni^{3+} in the semiconductor character of $\text{KSr}_2\text{Ni}_x\text{Nb}_{5-x}\text{O}_{15-\delta}$ is discussed based on the thermal evolution of structural parameters.

Keywords: Optical gap, semiconductors, crystallization and amorphization.