

Efeito Do Tempo De Calcinação Sobre O Gap Óptico De Nanopós De Niobato De Sódio E Estrôncio Dopados Com Cátions Níquel

G. D. da Silva*, D. H. M. Gênova, L. O. Salmazo, S. Lanfredi, M. A. L Nobre
Departamento de Física, Química e Biologia
Laboratório de Compósitos e Cerâmicas Funcionais – LaCCeF
Faculdade de Ciências e Tecnologia – FCT, UNESP
C.P. 467, CEP 19060-900, Presidente Prudente – SP, Brasil
*silva.gdias@gmail.com

RESUMO

Óxidos niobatos com estrutura tipo tetragonal tungstênio bronze (TTB) possuem um elevado grau de anisotropia da rede cristalina. A distribuição e o tipo de cátions nos niobatos de estrutura TTB têm forte influência em suas propriedades elétricas e dielétricas. Neste trabalho a evolução no gap óptico (gap de Tauc) em função do tamanho de partícula de pós monofásicos e nanométricos de niobato de estrôncio e sódio dopado com níquel foi investigada. Pós com estequiometria $\text{NaSr}_2(\text{NiNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$ foram preparados via rota convencional, por mistura mecânica de óxidos/carbonatos, utilizando a moagem de alta energia. A fase cerâmica foi caracterizada por espectroscopia de absorção na região do ultravioleta e difratometria de raios X. O aumento do tempo de calcinação conduz à variação do gap óptico. A influência do tempo de calcinação e características estruturais da solução sólida no valor de gap é discutida.

Palavras-chave: Energia de gap, semicondutores e cristalinidade.

INTRODUÇÃO

Com o avanço tecnológico no setor de telecomunicações e com a popularização do uso de telefones celulares e comunicação via computador, vem aumentando a utilização de equipamentos em altas frequências e dispositivos cada vez menores. Com a miniaturização de circuitos de microondas, têm-se estimulado o desenvolvimento de filtros altamente estáveis, assim como de osciladores compatíveis com esses circuitos. Esses atuam no sentido de restringir sinais transmitidos a bandas de frequências muito bem definidas e evitam interferência de sinais capazes de comprometer o desempenho do sistema. Os ressonadores dielétricos utilizados em filtros e osciladores tornaram-se componentes indispensáveis nos sistemas de comunicações, devido à sua capacidade de reduzir o tamanho dos componentes de microondas ⁽¹⁾. Desta forma, indústrias e setores tecnológicos buscam novos materiais que apresentem tais características.

Cerâmicas ferroelétricas constituem uma classe de materiais utilizados nas indústrias e cuja característica principal é a presença de uma polarização espontânea, que pode ser reorientada pela aplicação de um campo elétrico externo. Entre os materiais ferroelétricos incluem-se os titanatos, zirconatos e niobatos, que por sua vez podem também ser classificados segundo o tipo de estrutura que apresentam. Os titanatos zirconato de chumbo, $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ (PZT), são representantes clássicos de estrutura tipo perovskita, enquanto que os niobatos de estrôncio e bário, $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ (SBN), apresentam uma estrutura derivada da perovskita denominada tungstênio-bronze ⁽²⁾.

Materiais Niobatos com estrutura tetragonal tungstênio bronze têm atraído interesse de diversos setores científicos e tecnológicos por serem materiais com ampla gama de propriedades, e também por serem candidatos naturais à substituição de materiais baseados em soluções sólidas com chumbo em sua composição como, por exemplo, o titanato zirconato de chumbo (PZT). Em adição, o Brasil dispõe de uma grande reserva de nióbio e *know-how* na preparação de produtos baseados em nióbio (CBMM Araxá- MG).

O processamento de materiais cerâmicos, baseado em reações do estado sólido, utilizando moagem com bolas em moinho de alta energia pode promover a modificação na superfície gerando um alto grau de desordem estrutural ⁽³⁾. E para

metais e ligas, resulta a fragmentação e deformação das partículas, obtendo-se uma estrutura extremamente fina em escala nanométrica ⁽⁴⁾.

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, 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 ⁽³⁻⁶⁾.

Um fato conhecido na física do estado sólido é que a condutividade elétrica é devida aos elétrons em bandas parcialmente completas. Portanto a condutividade dos semicondutores à temperatura ambiente é causada pela excitação de 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 T_{auc} ⁽⁷⁾.

A desordem estrutural tal como microdeformação da rede somada ao aumento do tamanho de cristalito podem influenciar nas propriedades ópticas e elétricas do material. Essa influência pode ser evidenciada em medidas de *gap* óptico. ⁽⁸⁾

Este trabalho investiga o efeito do tempo de calcinação na energia de gap de pós cerâmicos óxido niobato de sódio e estrôncio dopado com níquel com estequiometria $NaSr_2(NiNb_4)O_{15-\delta}$. A caracterização estrutural das nanopartículas foi analisada utilizando a técnica de difratometria de raios X e a correlação entre parâmetros estruturais e condutividade foram investigadas pela evolução do parâmetro gap óptico.

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, e distorções na rede cristalina que aumentam a reatividade do pó. Assim, pós monofásicos ultrafinos de óxidos polications podem ser obtidos sem a necessidade de remoagem. O tamanho final de partícula, o grau de cristalinidade e até mesmo a pureza são funções das possibilidades energéticas do método⁽⁹⁾.

A fórmula química e o peso molecular dos reagentes de partida utilizados para a preparação do $\text{NaSr}_2(\text{NiNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$ são listados na Tabela 1.

Tabela 1: Características dos reagentes utilizados na preparação da $\text{NaSr}_2(\text{NiNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$.

Nome	Fórmula Química	Peso Molecular (g/mol)
Álcool Isopropílico	$(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$	60,10
Carbonato de Estrôncio	SrCO_3	147,63
Carbonato de Sódio	Na_2CO_3	105,99
Óxido de Nióbio Hidratado	$\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	332, 29
Óxido de Níquel (II)	Ni_2O_3	165,42

O equipamento utilizado para a moagem dos pós precursores foi o Moinho Atritor com haste tipo Molinex. A mistura dos reagentes foi realizada em meio de álcool isopropílico, a uma velocidade de 1200 rpm durante 6 horas. Para tanto, foram utilizadas bolas de zircônia (2 mm).

As imagens do moinho atritor, da câmara de processamento de materiais e das bolas de zircônio são mostrada nas Figuras 1.a, 1.b e 1.c, respectivamente.



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

Após a mistura, o material obtido foi seco em estufa à temperatura ambiente. O pó precursor foi desaglomerado em almofariz de ágata e passado por peneira de 350 mesh, e então calcinado a 1150 °C por 4, 6, 8, 10 e 12 horas, em atmosfera de oxigênio, com fluxo constante de 300 mL/min e taxa de aquecimento de 10 °C/min.

Métodos de caracterização

Caracterização estrutural por difratometria de raios X

A caracterização dos pós de $\text{NaSr}_2(\text{NiNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$ 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 amos tragem de 30 segundos.

O tamanho médio de cristalito foi obtido pela equação de Scherrer⁽¹¹⁾, Equação A:

$$D = \frac{k \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad (\text{A})$$

onde D é o tamanho do cristalito, β é o alargamento do pico de difração a meia altura, λ o comprimento de onda de raios X e k é uma constante que depende da simetria da reflexão e que em geral adota-se $k = 0,9$ ou 1 . A microdeformação na rede foi determinada através da equação de Williamsom -Hall⁽¹²⁾, Equação B:

$$\frac{\beta \cos \theta}{\lambda} = \frac{k}{D} + \frac{4\varepsilon}{\lambda} \cdot \sin \theta \quad (\text{B})$$

onde ε a microdeformação da rede

Caracterização óptica por espectroscopia na região do ultravioleta/ visível

Para o cálculo do *gap* óptico foram realizadas medidas de espectroscopia na região do ultravioleta/visível (UV/vis), 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 $\text{NaSr}_2(\text{NiNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$ 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 absorvâncias no intervalo de 380-780 (nm). A Figura 2 mostra o aparato instrumental utilizado na caracterização óptica.

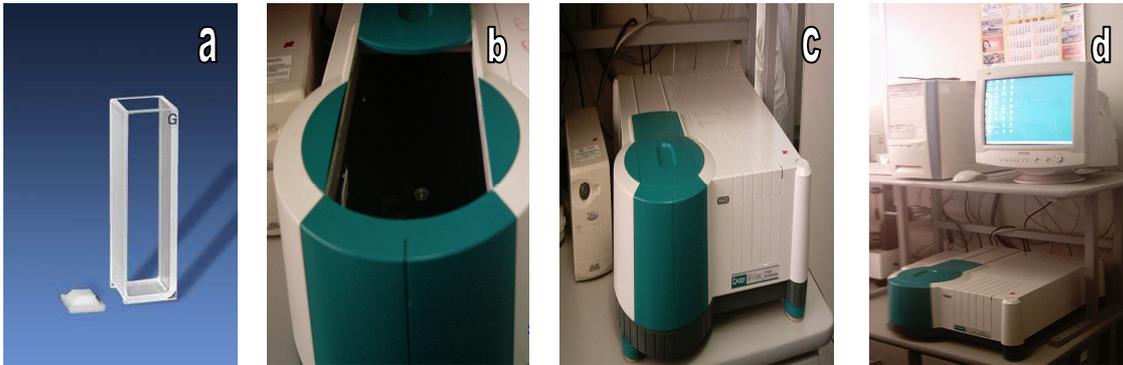


Figura 2 - Fotos do aparato experimental, em (a) cubeta de quartzo, em (b) cavidade onde é inserida a cubeta com a amostra, (c) espectrofotômetro e (d) o espectrofotômetro acoplado ao monitor que permite a visualização do gráfico de absorvância (%) vs comprimento de onda (nm).

Utilizando-se a lei de *Lambert-Beer*, Equação C:

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

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

A energia do fóton (E_f) é definida através da Equação D:

$$E_f = \frac{1241}{\lambda} \quad (D)$$

onde λ é o comprimento de onda.

Plota-se $[(E_f \cdot \alpha)^2]$ versus a energia do fóton (E_f), a curva é extrapolada para $[(E_f \cdot \alpha)^2]$ igual a zero. Nesse ponto obtêm-se a energia de *gap* (E_g)⁽¹⁰⁾.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Difratometria de Raios X

A Figura 3 mostra a evolução da cristalinidade do material com o aumento do tempo de tratamento térmico.

Os difratogramas de raios X do $\text{NaSr}_2(\text{NiNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$ tratado termicamente a vários tempos, de estrutura tipo TTB e sintetizado por moagem de alta energia, mostraram a formação de uma única fase cristalina e foram indexados com base na simetria tetragonal, identificada através da ficha JCPDS: 34-0429.

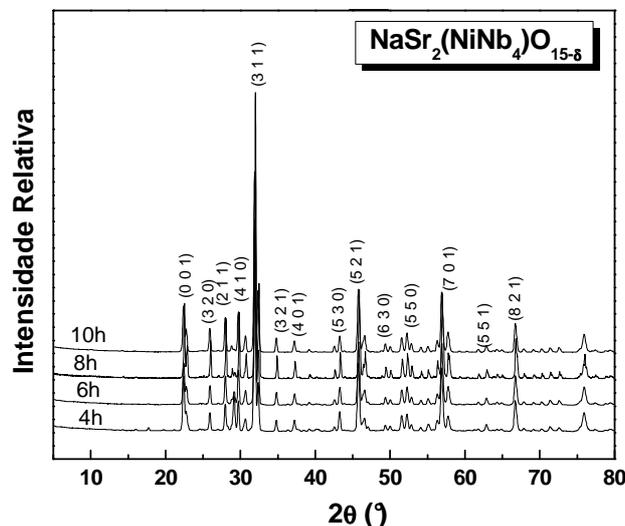


Figura 3 – Difratogramas do $\text{NaSr}_2(\text{NiNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$ obtido em atmosfera de oxigênio a 1150 °C por 4, 6, 8, 10 e 12h.

A Figura 4 mostra a evolução do tamanho médio de cristalito e do grau de microdeformação para a fase $\text{NaSr}_2(\text{NiNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$ tratada termicamente em vários tempos a 1150°C, obtida a partir das equações de Scherrer⁽¹¹⁾ e Williamson-Hall⁽¹²⁾.

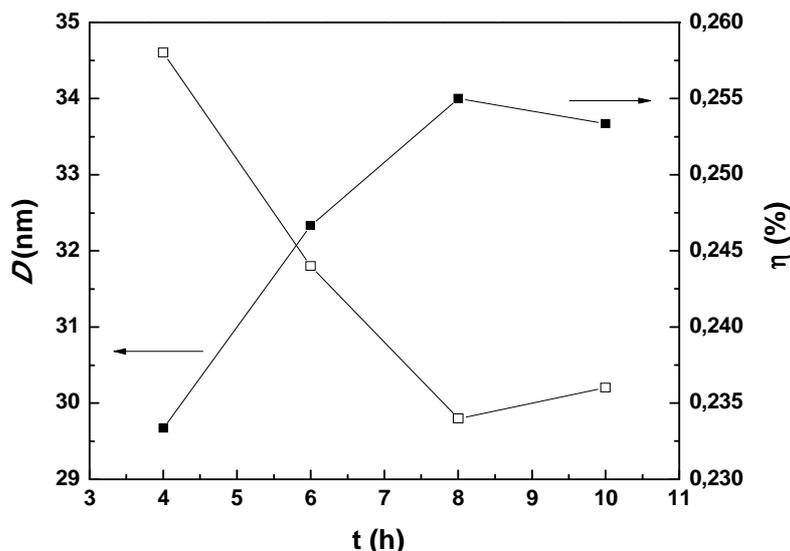


Figura 4 – Evolução do tamanho médio de cristalito e do grau de microdeformação da rede do $\text{NaSr}_2(\text{NiNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$ tratado termicamente em vários tempos a 1150°C .

A Figura 4 mostra que à medida que o tamanho médio de cristalito aumenta, a microdeformação diminui com o aumento do tempo de tratamento térmico. Como esperado, o maior valor de tamanho de cristalito, próximo a 35 nm, foi determinado para o pó precursor do $\text{NaSr}_2(\text{NiNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$ tratado termicamente por 12 horas, onde se verificou também o menor valor de microdeformação. Esses valores sugerem que o aumento do tempo de calcinação promove um aumento no transporte de massa no material, assim como o fornecimento suficiente de energia térmica para que os átomos da fase ocupem suas posições ideais aumentando sua cristalinidade.

Espectroscopia de absorção na região do ultravioleta

A Figura 5 mostra os resultados obtidos na caracterização. O $\text{NaSr}_2(\text{NiNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$ é identificado como um semicondutor, pois possui valores de energia de gap, entre os valores de gap de materiais condutores e isolantes (de 1.0 à 5.0 eV). A dopagem do niobato de sódio e estrôncio com níquel é um fator determinante na criação de lacunas abaixo da banda de condução que contribuem com características de um semicondutor extrínseco tipo *p*, devido à substituição de um átomo de Nb por Ni que geram imperfeições capazes de criar um subnível entre as bandas de condução e valência, denominado gap indireto. Porém, a alta temperatura de calcinação diminui drasticamente estas imperfeições do cristal evitando que esse subnível energético possa ser determinado através do método utilizado neste trabalho.

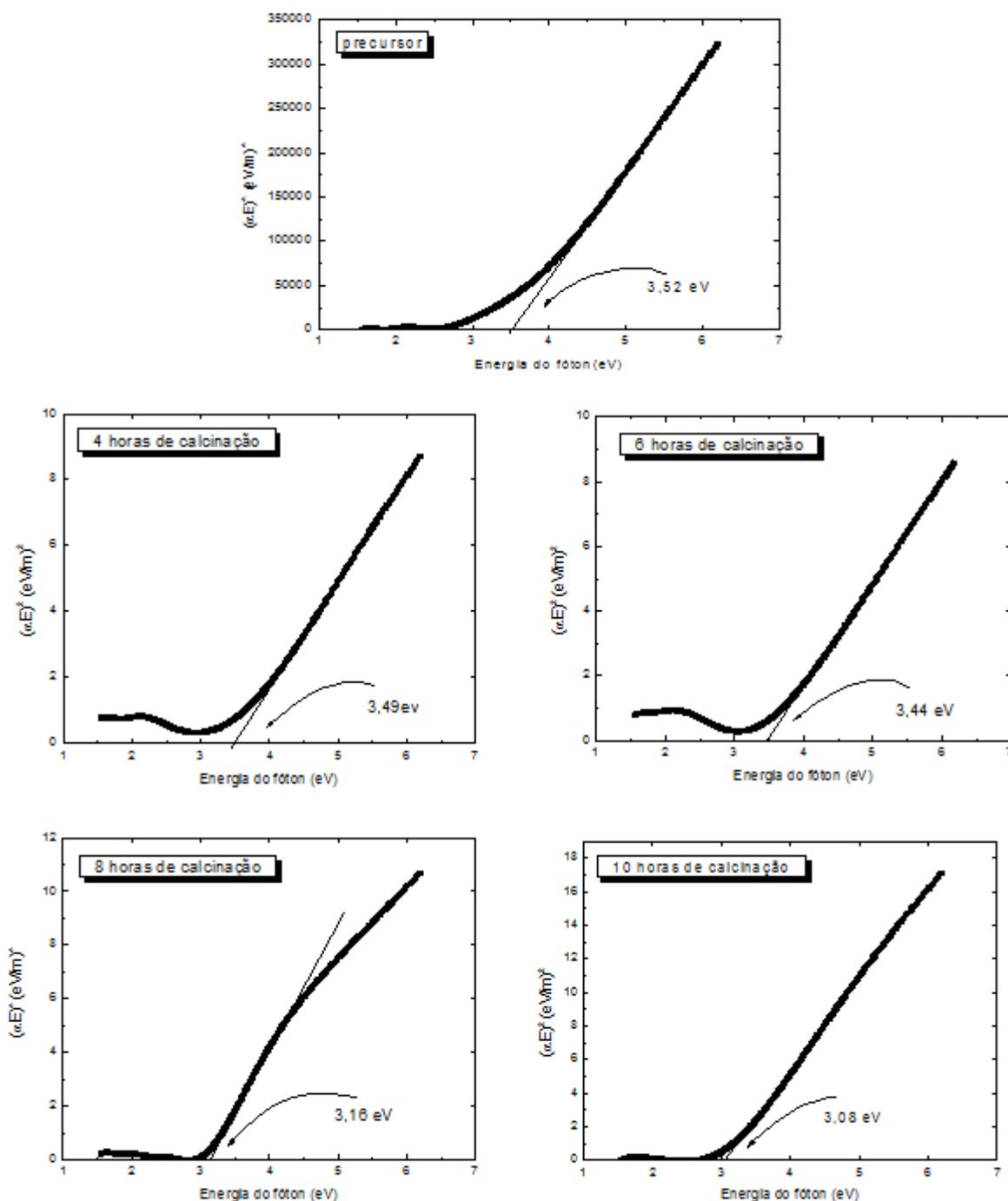


Figura 5 – Energia de gap direto para os óxidos de niobato de estrôncio e sódio dopados com cátions níquel em diferentes tempos de calcinação à temperatura de 1150°C .

De acordo com a Fig. 5, a energia de gap direto (banda a banda) diminui com o aumento do tempo de exposição da amostra à temperatura fixa de 1150°C , isso pode ser justificado pelo aumento da organização estrutural com a diminuição da

microdeformação da rede cristalina. O aumento da cristalinidade do material favorece a transição eletrônica, visto que a estrutura está ordenada, sendo necessário menor gasto de energia para a transição dos elétrons da banda de condução para a banda de valência ⁽⁸⁾.

CONCLUSÕES

Utilizando a técnica de moagem de alta eficiência através de um moinho atritor foi processada a fase cerâmica niobato de sódio e estrôncio dopados com cátions níquel com estequiometria $\text{NaSr}_2(\text{NiNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$ calcinada em diferentes tempos. Utilizando a técnica de difratometria de raios X foi investigada a evolução dos parâmetros estruturais microdeformação e o tamanho médio de cristalito. O aumento do tempo de calcinação resulta em uma diminuição da microdeformação da rede cristalina e conseqüente aumento da cristalinidade dos pós nanométricos de $\text{NaSr}_2(\text{NiNb}_4)\text{O}_{15-\delta}$. Com isso, a energia de *gap* direto é reduzida devido ao aumento da organização e estabilização da rede cristalina.

AGRADECIMENTOS

À PRO GRAD-UNESP, 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) MAGNELI, A. The crystal structure of tetragonal potassium tungsten bronze. **Arkiv for Kemi**, v.1, p.213, 1949.
- (3) ROCHA, R. M.; *et al.* Obtenção de Substratos Cerâmicos no Sistema Si-Al-O-N-C Empregando Polissiloxanos e Carga de Si e Al_2O_3 , **Ceram.**, n. 317, p. 42-51, 2005.
- (4) 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.
- (5) 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.

- (6) 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.
- (7) CALLISTER, W. D.; **Ciência e engenharia de materiais**: uma introdução; 5ª ed; R.J.; LTC, 2002.
- (8) LUCENA, P. R.; PONTES, F. M.; PINHEIRO, C. D., et al. *Fotoluminescência em materiais com desordem estrutural*, **Ceram.** **50**, 138-144, 2004.
- (9) SIMON, A.; RAVEZ, J. Solid-state chemistry and non-linear properties of tetragonal tungsten bronzes materials. **C. R. Chimie**, v.9, p. 268-1276, 2006.
- (10) DOHČEVIĆ, Z.D.; MILUTINOVIĆ, A.; *Variable energy gap of SiC nanopowders*. **Appl. Phys.**A84, 197-202, 2006.
- (11) AZÁROFF, L. V.; BUERGUER, M. J. **The Powder Method in X-Ray Crystallography**, McGraw-Hill, 1958.
- (12) WILLIAMSOM, G. K.; HALL, W. H. X-ray line broadening from filed aluminium and wolfram. **Acta Metallurgica**, v.1, p.22-31, 1953.

The Effect Of Time Of Calcination In The Optical Gap Of Nanopowders Niobate Of Sodium And Estrontium Doped With Nickel

ABSTRACT

Oxides niobates of tetragonal tungsten bronze (TTB) type structure have highest anisotropy degree of the lattice. The distribution and type of cations in niobates of TTB structure have strong influence on the electronics and dielectrics properties. In this work was investigated the increase on optical gap (Tauc gap) related to size particle of monophasic and nanometric powders of the niobate of strontium and sodium doped with nickel. Powders with $NaSr_2(NiNb_4)O_{15-\delta}$ stoichiometry was processed by conventional route by mixture of oxides / carbonates using the high energy ball milling. The Ceramic was characterized by ultraviolet and visible absorption spectroscopy and x rays diffraction. The increase of calcination time leads to optical gap variable. The time influence of calcinations and structure characteristics of solid solution on gap value is discuted in this work .

Key words: gap energy, semiconductors and cristalinity.