

Engenharia de *Gap* Óptico em Antimoniato de Ferro

M. R. M. da Silva*¹, G. D. da Silva¹, C. J. L. Constantino², M. A. L. Nobre¹.

¹Laboratório de Compósitos e Cerâmicas Funcionais (LaCCeF)

²Laboratório de Filmes finos

Departamento de Física, Química e Biologia (DFQB)

Universidade Estadual Paulista (UNESP) – Cep 19060-900

Presidente Prudente/SP

*silvamrm@gmail.com

Resumo

Neste trabalho a evolução da magnitude do “gap” óptico em função do tamanho de partícula do $FeSbO_4$ foi investigado. Os pós de $FeSbO_4$ foram preparados por mistura mecânica de óxidos. A caracterização estrutural foi realizada por espectroscopia de absorção no ultravioleta e difratometria de raios X. O efeito do tempo de moagem no caráter semicondutor de nanopartículas de antimoniato de ferro ($FeSbO_4$) foi investigado através da determinação de gap óptico (teoria de Tauc). O aumento do tempo de moagem conduz a um aumento do gap óptico. A influência do tempo de moagem no grau de semicondutividade é discutida.

Palavras Chave: Gap óptico, teoria de Tauc, semicondutores.

INTRODUÇÃO

Sistema Fe-Sb-S, ou seja, FeSbO_4 possui estrutura cristalina do tipo trirutilo com o grupo espacial $P4_2/mnm$. Além de sua importância na tecnologia nuclear, FeSbO_4 também é considerado um trocador de íons inorgânicos específicos para íons alcalinos e também como um catalisador. O estudo envolvendo esta fase possui interesse devido à sua baixa temperatura de transição magnética com uma temperatura de Neel cerca de 42 K ⁽¹⁾.

A Figura 1 mostra a estrutura do FeSbO_4 com a distribuição dos cátions Fe e Sb.

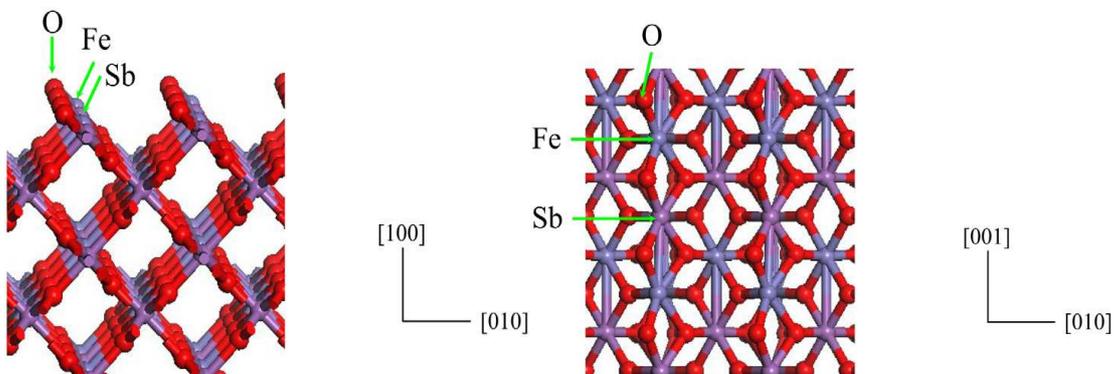


Figura 1. Vista de cima (a) e vista lateral (b) do FeSbO_4 (100). Os átomos de O estão em vermelho, Sb em violeta, e Fe em azul claro ⁽²⁾.

Muitos são os métodos para a obtenção de materiais cerâmicos. Dentre eles, destaca-se a síntese 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 ⁽³⁾. E para metais e ligas, resulta a fragmentação e deformação das partículas ⁽⁴⁾, obtendo-se uma estrutura fina em escala nanométrica.

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, conhecida como energia de gap, é que determina se um sólido será um condutor, semicondutor ou isolante. Para um semicondutor esta energia é em torno de 1 eV (elétron-volt), para isolantes esta energia é dezenas de vezes maior. Nos condutores existem sempre bandas de energia semi preenchidas, portanto não existe uma quantidade mínima de energia necessária para 'libertar' seus elétrons. Nos semicondutores a condutividade não é causada apenas pelos elétrons que conseguiram pular para a banda de condução. Os buracos também chamados de lacunas que eles deixaram na banda de condução dão contribuição importante. Tão importante que estes buracos são tratados como partículas normais com carga positiva, oposta à do elétron.

A maioria dos materiais cerâmicos pode adotar uma estrutura cristalina, assim como acontece nos metais, diferenciando-se dos mesmos no número de elétrons livres, os quais nos materiais cerâmicos são compartilhados por covalência ou são transferidos de um átomo para o outro formando ligações iônicas.

Cada sistema cristalino apresenta um grau de simetria que influencia em sua anisotropia, a qual é a qualidade peculiar a certas substâncias cristalinas de reagir diferentemente segundo a propagação de um determinado fenômeno físico, como a propagação da luz ou de calor, crescimento do cristal, dureza, etc., que ocorre na estrutura do material. No caso de baixa simetria (materiais amorfos ou não cristalinos) podem apresentar uma anisotropia acentuada, ou seja, diferenças nas propriedades segundo os diferentes planos e direções atômicas, como a resistência mecânica e as condutividades térmicas e elétricas, que são mais elevadas nas direções e planos de maior densidade atômica.

MATERIAIS E MÉTODOS

A solução sólida de FeSbO_4 foi preparada junto ao laboratório de compósitos e cerâmicas funcionais (LaCCeF) por rota convencional, ou seja, mistura mecânica de óxidos/carbonatos via moagem de alta energia. O processo de moagem foi realizado em um moinho tipo atritor, como mostrado

na Figura 2. O moinho do tipo atritor mecânico (*mechanical attrition*), mais conhecido como atritor, é um moinho de alta energia contendo internamente um meio de agitação. 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.



Figura 2. Fotografia do Moinho tipo atritor.

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. Ambas as forças de impacto e cisalhamento resultam na redução do tamanho, assim como a dispersão homogênea da partícula.

Para a síntese da fase FeSbO_4 , o processo de ativação mecânica foi realizado em moinho tipo atritor com hastes de discos excêntricos como mostrado na Figura 3. Retirou-se amostras de diferentes tempos de moagem, levando em consideração que o material foi submetido à 36 horas de moagem, as alíquotas foram retiradas em 0, 1, 2, 4, 8, 12, 24, 36 horas. O pó obtido foi secado em estufa de circulação de ar forçado a 105 °C e depois desaglomerado em almofariz de ágata.



Figura 3. Fotografia da haste do tipo Discos Excêntricos.

A caracterização estrutural por difratometria de raio X foi realizada em um difratômetro 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. A figura 5 ilustra o difratômetro de raio X.

A espectroscopia ultravioleta na região visível do espectro eletromagnético foi realizada num espectrômetro da marca Cary modelo 50 Conc, como mostrado na Figura 4, utilizando-se dispersão dos pós cerâmicos em soluções diluídas de ácido fosfórico (H_3PO_4) a 10^{-5} molar com concentração de 0,150 mg/mL de nanopartículas da fase cristalina FeSbO_4 para comprimentos de onda entre 200 a 700 (nm), foram analisados a absorbância no intervalo de 380-780 (nm).



Figura 4. Fotografia de um espectrofotômetro.

Utilizando-se a lei de Lambert-Beer, a qual é definida por:

$$A = \alpha \cdot c \cdot b \quad (A)$$

Onde A é a absorvância, α é a absorvidade, c é a concentração e b é o caminho percorrido pelo feixe de UV ⁽⁵⁾, calculou-se o coeficiente de absorção α .

A energia do fóton (E_f) é definida como:

$$E_f = 1241 / \lambda \quad (B)$$

Onde λ = 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).

Para materiais amorfos é calculado também a energia de Urbach, referente a desordem no material, através da relação entre $\ln \alpha$ e E (eV) ⁽⁶⁾. Onde α é dado por:

$$\alpha = -\ln A(\lambda)/d \quad (C)$$

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os dados de absorvância em relação aos comprimentos de onda na região do ultravioleta visível possibilitam o estudo do *gap* de Tauc. A transição

direta ou natural entre as bandas de condução e valência mostra-se realística (4).

A Tabela 1 lista os valores de energia de *gap* para o material precursor do FeSbO₄.

Tabela 1. Energia de *gap* para os materiais precursores.

Material	Energia de <i>gap</i> (eV)
Sb ₂ O ₃	2,40
Fe ₂ O ₃	2,40

A Tabela 2 lista a energia de *gap* para o FeSbO₄ em diferentes horas de moagem.

Tabela 2. Energia de *gap* para o FeSbO₄ em diferentes tempos de moagem em hastes de discos excêntricos em moinho do tipo atritor.

Tempo de moagem	Energia de <i>gap</i> (eV)
0h	2,71
1h	1,50
2h	1,93
4h	1,96
8h	2,04
12h	2,09
24h	2,18
36h	2,22

De acordo com o comportamento observado na energia de *gap* do FeSbO₄ ele pode ser caracterizado como um material semicondutor devido a sua energia de *gap* estar compreendida entre valores de designados à materiais isolantes e condutores (1-5 eV). O aumento do tempo de moagem proporciona um aumento no *gap*, que pode ser devido ao aumento do grau de amorfização previamente observado por difratometria de raios X (DRX).

A Figura 6a mostra uma comparação entre curva teórica e a curva experimental (Ficha JCPDS- 46-1378 e 34-0372) das linhas de difração do FeSbO_4 , o qual apresenta picos referentes as duas fichas.

A Figura 6b mostra a evolução da energia de *gap* em função dos diferentes tempos de moagem.

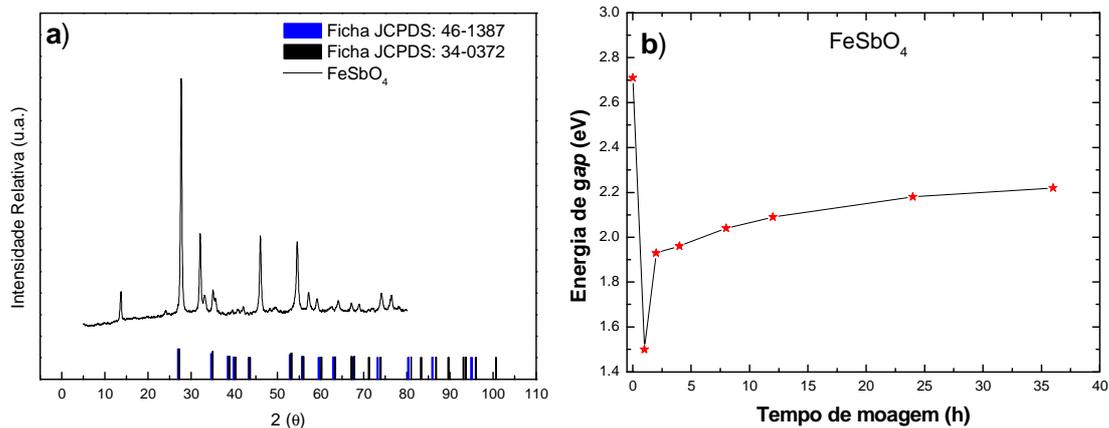


Figura 6. Comparação entre curva teórica e curva experimental das linhas de difração do antimoniato de ferro, em (a); e a evolução da energia de *gap* em função dos diferentes tempos de moagem, em (b).

A dependência espectral do logaritmo do coeficiente de absorção é caracterizado por uma pequena inclinação e proporcional a altos valores de energia de Urbach (E_u).

A alta energia de Urbach está associada com a presença de fases amorfas (desordem) nesses materiais. O alto valor de E_u nos pós de FeSbO_4 é gradativamente aumentado nas amostras confirmando a idéia que quanto maior é o tempo de moagem dos nanóxidos de FeSbO_4 maior é o grau de amorfização do material. A Tabela 3 lista a relação entre tempo e energia de Urbach, e a Figura 7 mostra essa relação.

Tabela 3. Energia de Urbach para o FeSbO_4 em diferentes tempos de moagem em hastes de discos excêntricos em moinho do tipo atritor.

Tempo de moagem	Energia de Urbach
1h	0,24
2h	0,40
4h	0,44
8h	0,75
12h	1,04
24h	1,05
36h	1,17

De acordo com a Tab. 3 ocorre uma diminuição da linearidade da relação entre $\ln\alpha$ e energia (eV) a partir de 4 horas de moagem, o que indica uma perda substancial da cristalinidade do material. Após desse tempo de moagem o material possui comportamento amorfo para fins práticos. Observa-se também através da Tabela 3 e da Figura 7 que o aumento do tempo de moagem causa o aumento da energia de Urbach e o conseqüente estado de amorfização.

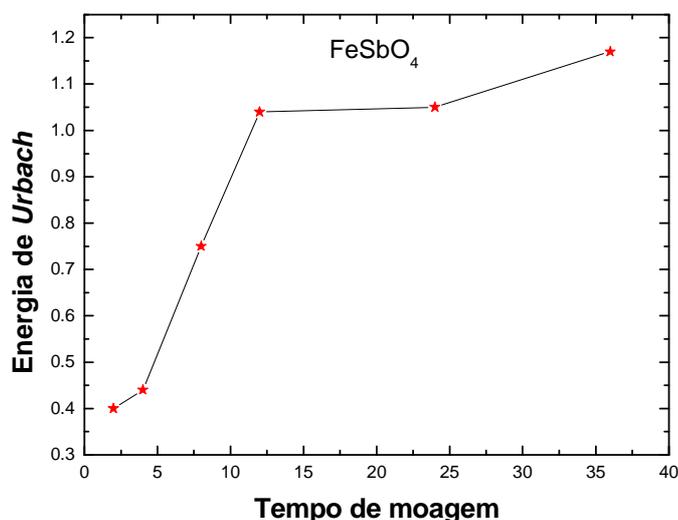


Figura 7. Evolução da energia de Urbach em relação ao tempo de moagem.

CONCLUSÃO

Os resultados obtidos apresentam valores de energia de gap compreendidos entre 1,51 eV e 2,70 eV, o que indica que os nanopós de antimoniato de ferro possuem caráter semi-condutor.

Devido à alta energia transferida pelo processo de síntese durante o longo tempo de moagem é acarretada uma alta desordem do material que fica evidente nos dados obtidos pelo parâmetro de Urbach. Esse aumento na desordem estrutural do material gera lacunas, interstícios e defeitos pontuais o que dificulta a transição eletrônica entre bandas. As bandas já não estão mais justapostas no material com alto grau de amorfização. Dessa forma, espera-se para estes um caráter isolante maior que os materiais que possuem alta cristalinidade, e esse resultado fica evidente no aumento da energia de gap.

Nas primeiras horas de moagem há um alto grau de linearidade na relação entre $\ln\alpha$ versus energia (eV) o que evidencia a alta cristalinidade do material nessa fase.

BIBLIOGRAFIA

(1) SWAMINATHAN, K.; SREEDHARANV O. M. High temperature stabilities of interoxides in the system Fe–Sb–O and their comparison with the interoxides in other M–Sb–O (M=Cr, Ni or Co) systems. **J. All. Comp.** v. 25, p. 48-55, 2003.

(2) ZHANG, C.; RICHARD, C; CATLOW. The mechanism of propene oxidation to acrolein on iron antimony oxide. **J. Cat.**, n. 259, p. 17–25, 2008.

(3) KENNETH, J. ; *Nanoscale materials in chemistry*, **Wiley-interscience**, pg 61-83, 2001

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

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

(6) KENNETH, J. ; *Nanoscale materials in chemistry*, **Wiley-interscience**, pg 61-83, 2001

Optical Gap Engineering of Antimoniate Iron.

Abstract.

In this work the evolution of the gap's magnitude as a function of optical particle size FeSbO_4 was investigated. The FeSbO_4 nanopowders were prepared by mechanical mixing of oxides. The structural characterization was performed by absorption spectroscopy, ultraviolet and X-ray diffraction. The effect of grinding time on the character of semiconductor nanoparticles of iron antimony (FeSbO_4) was investigated by determining the optical gap (Tauc Law). Increasing the milling time leads to an increase in the optical gap. The influence of milling time on the degree of semiconducting is discussed.

Keywords: Optical Gap, Tauc Law, semiconductors