

ESTUDO DA INFLUÊNCIA DA PRESENÇA DE ÍONS Eu^{3+} NO BANDGAP DE NANOPÓS DE $\text{K}_2\text{NdNb}_5\text{O}_{15}$

E. A. Namikuchi*, A. M. Pires, M. A. L. Nobre, S. Lanfredi
Faculdade de Ciências e Tecnologia – FCT
Universidade Estadual Paulista – UNESP
Departamento de Física, Química e Biologia – DFQB
Laboratório de Compósitos e Cerâmicas Funcionais – LaCCeF
R. Roberto Simonsen 305, C. P. 467, Presidente Prudente, SP 19060-900
*li_namikuchi@hotmail.com

Resumo

Óxidos semicondutores ferroelétricos com estrutura tipo tungstênio bronze (TB), dopados com íons terras raras, tem sido investigados nos últimos anos devido às suas promissoras propriedades ópticas. Neste trabalho, nanopós de $\text{K}_2\text{Nd}_{(1-x)}\text{Eu}_x\text{Nb}_5\text{O}_{15}$, onde $x = 0, 0,0025, 0,025, 0,05$ e $0,1$, foram sintetizados pelo método Poliol Modificado e caracterizados via difração de raios X e espectroscopia de reflectância difusa no UV-Vis. Pós monofásicos e cristalinos de simetria tetragonal com grupo espacial não centrossimétrico $P4bm$ foram obtidos. Os espectros de reflectância difusa apresentaram perfil semelhante ao de um material semicondutor com a presença de transições finas características do íon Eu^{3+} nas composições dopadas, assim como as transições relativas ao cátion da matriz, Nd^{3+} . Para a estimativa dos valores de energia de bandgap, utilizou-se o método de Kubelka-Munk. Os valores encontrados, em torno de 3,7 eV, apresentaram pouca variação com a concentração do dopante. As transições foram identificadas como sendo do tipo direta.

Palavras-chave: Semicondutores, gap óptico, terras raras

INTRODUÇÃO

Óxidos semicondutores ferroelétricos constituem uma família de materiais de interesse científico e tecnológico, integrando dispositivos eletrônicos como sensores, transistores, células fotovoltaicas, fotocatalisadores, etc^(1, 2). Materiais ferroelétricos semicondutores apresentam grande potencial de aplicação como dispositivos sensores para memórias e, para telecomunicações (*wireless communication*). Tais propriedades são atribuídas em função da estabilidade estrutural⁽³⁾.

Nos últimos anos, a pesquisa e o estudo de tais materiais, com o intuito de promover o desenvolvimento de novas tecnologias e a otimização de dispositivos eletro-eletrônicos, tem levado aos avanços nos estudos investigativos de novos materiais que apresentem propriedades mecânicas, elétricas, ópticas e magnéticas, dentre outras⁽¹⁾, como os compostos de estrutura tungstênio bronze (TB).

A estrutura TB consiste em um arranjo de octaedros de MO_6 ($M = Nb, Ta, Ti$ ou W) dispostos de modo a formar sítios ou interstícios pentagonais, tetragonais e trigonais, propícios à substituição por cátions que favoreçam a estabilidade da estrutura⁽⁵⁾. Tal estrutura permite uma ampla versatilidade na substituição de cátions, sendo descrita pela fórmula geral $B_2A_4C_4Nb_{10}O_{30}$, na qual A, B e C representam os sítios pentagonais, tetragonais e trigonais, respectivamente.

Neste contexto, alguns óxidos de estrutura tungstênio bronze (TB), com simetria tetragonal, exibem propriedades ópticas, piezoelétricas⁽⁴⁾ e ferroelétricas, sendo considerados também como semicondutores.

Eletronicamente, os semicondutores se caracterizam por apresentarem uma banda de condução (BC) e uma banda de valência (BV), separadas por um espaçamento denominado como banda proibida ou "*bandgap*". De acordo com Kittel⁽⁶⁾, o *gap* é a diferença de energia entre o ponto mais baixo da banda de condução e o ponto mais alto da banda de valência. O ponto mais baixo na banda de condução é a borda da banda de condução; o ponto mais alto na banda de valência é o limite de banda de valência. Sendo fornecida energia igual ou superior à energia de *bandgap*, os elétrons são excitados da BV para a BC. Dessa forma, os valores de *gap* se tornam específicos para cada material semicondutor.

O presente trabalho tem como objetivo analisar o efeito da concentração da dopagem com íons európio na energia de *bandgap* das soluções sólidas de $K_2Nd_{(1-x)}Eu_xNb_5O_{15}$, onde $x = 0; 0,0025; 0,025; 0,05$ e $0,1$, preparadas pelo método

Poliol Modificado. As nanopartículas foram caracterizadas via difração de raios X e espectroscopia de reflectância difusa no UV-Vis.

MATERIAIS E MÉTODOS

As soluções sólidas de estequiometria $K_2Nd_{(1-x)}Eu_xNb_5O_{15}$, onde $x = 0; 0,0025; 0,025; 0,05$ e $0,1$ denominadas como KNN, KNN:0,0025Eu³⁺, KNN:0,025Eu³⁺, KNN:0,05Eu³⁺, KNN:0,1Eu³⁺, foram preparadas pelo método Polioli Modificado. Esta rota sintética baseia-se na dissolução dos reagentes em ácido nítrico e posterior adição de etilenoglicol que participa da reação tanto como solvente quanto meio para crescimento de partículas, passivante e agente redutor na redução de íons metálicos⁽⁷⁾. As características dos reagentes são listadas na Tabela 1.

Tabela 1. Características dos reagentes utilizados nas sínteses das soluções sólidas de $K_2Nd_{(1-x)}Eu_xNb_5O_{15}$, onde $x = 0; 0,0025; 0,025; 0,05$ e $0,1$.

Nome	Fórmula	Peso molecular	Origem
Óxido de Nióbio Hidratado	Nb ₂ O ₅ .3,28H ₂ O	324,86	CBMM - Araxá
Carbonato de potássio	K ₂ CO ₃	138,21	VE TEC
Óxido de neodímio	Nd ₂ O ₃	336,48	Sigma-Aldrich
Óxido de európio	Eu ₂ O ₃	351,93	Sigma-Aldrich
Etilenoglicol	C ₂ H ₆ O ₂	62,07	Sigma-Aldrich

Dentre os métodos de síntese convencionais, o método Polioli Modificado apresenta vantagens pela fácil solubilização dos sais inorgânicos, também devido aos processos como nucleação e crescimento ocorrerem no ponto de ebulição do poliálcool, obtenção de grandes quantidades de materiais com elevada cristalinidade, dentre outras⁽⁸⁾.

Os reagentes de partida foram solubilizados em meio ácido com constante agitação até homogeneização total da mistura. Em seguida, adicionou-se etilenoglicol numa proporção de 2:1 e o sistema foi aquecido gradualmente, com agitação, até aproximadamente 140°C, onde gases nitrosos de coloração alaranjada são liberados. Após a saída total dos gases, o sistema ainda foi mantido em aquecimento até a formação de uma resina polimérica. A seguir, a resina obtida foi pré-calcinada em atmosfera de nitrogênio e o material obtido foi desaglomerado em almofariz de ágata e passado por uma peneira fina de escala nanométrica (325

Mesh). O pó precursor obtido foi calcinado em forno tipo câmara da marca INTI à 1000°C por 10 horas em atmosfera de oxigênio.

O pó obtido, após tratamento térmico, foi caracterizado por difração de raios X utilizando um difratômetro SHIMADZU (modelo XRD-6000) com radiação Cu K α ($\lambda = 1,54060$) e um monocristal de grafite no intervalo de $5^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$.

Os valores de *bandgap* foram calculados utilizando a equação de Kubelka-Munk⁽⁹⁾, a partir dos espectros de reflectância difusa no UV-Vis obtidos em um espectrofômetro Varian modelo Cary 500 Scan (UV-VIS-NIR *Spectrophotometer*).

Os espectros de absorção das amostras sólidas foram obtidos pelo monitoramento da intensidade da radiação incidente (I_0) e transmitida (I). De acordo com a Lei de Beer, tem-se:

$$\log (I_0)/I = \epsilon \cdot I \cdot c = A \quad (A)$$

onde ϵ é a absorvidade molar, A , a absorbância, c é a concentração molar das espécies que absorvem e l é o comprimento do caminho óptico.

Os óxidos semicondutores, em maioria, são sólidos policristalinos puros que possuem elevadas áreas superficiais. Esse fenômeno é mais pronunciado nas regiões do infravermelho, visível e ultra-violeta, tornando a espectroscopia de reflectância difusa uma ferramenta para o estudo e a caracterização de sólidos^(10,11,12).

A equação de Kubelka-Munk é definida como:

$$\alpha = \frac{K}{S} = \frac{(1 - R)^2}{4R} \quad (B)$$

onde α é a relação dos coeficientes de absorção (K) e espalhamento (S) e R é a reflectância observada para as diferentes energias incidentes.

Representando $(\alpha h\nu)^n$ no eixo das ordenadas e a energia do fóton incidente ($h\nu$) no eixo das abscissas, tem-se a energia do *bandgap* pela extrapolação da curva para $(\alpha h\nu)^n$ igual a zero. O tipo de transição depende do valor de n , para $n = 2$, a transição é direta, e para $n = 0,5$, a transição é indireta.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Pós monofásicos e cristalinos da fase $K_2NdNb_5O_{15}$ foram obtidos e identificados pela Ficha JCPDS 39-0237 com simetria tetragonal e grupo espacial P4bm. Na Figura 1 estão os difratogramas dos pós precursores de KNN, KNN:0,0025Eu³⁺, KNN:0,025Eu³⁺, KNN:0,05Eu³⁺, KNN:0,1Eu³⁺ obtidos pelo método Poliol Modificado e tratados termicamente a 1000°C por 10 horas em atmosfera de oxigênio.

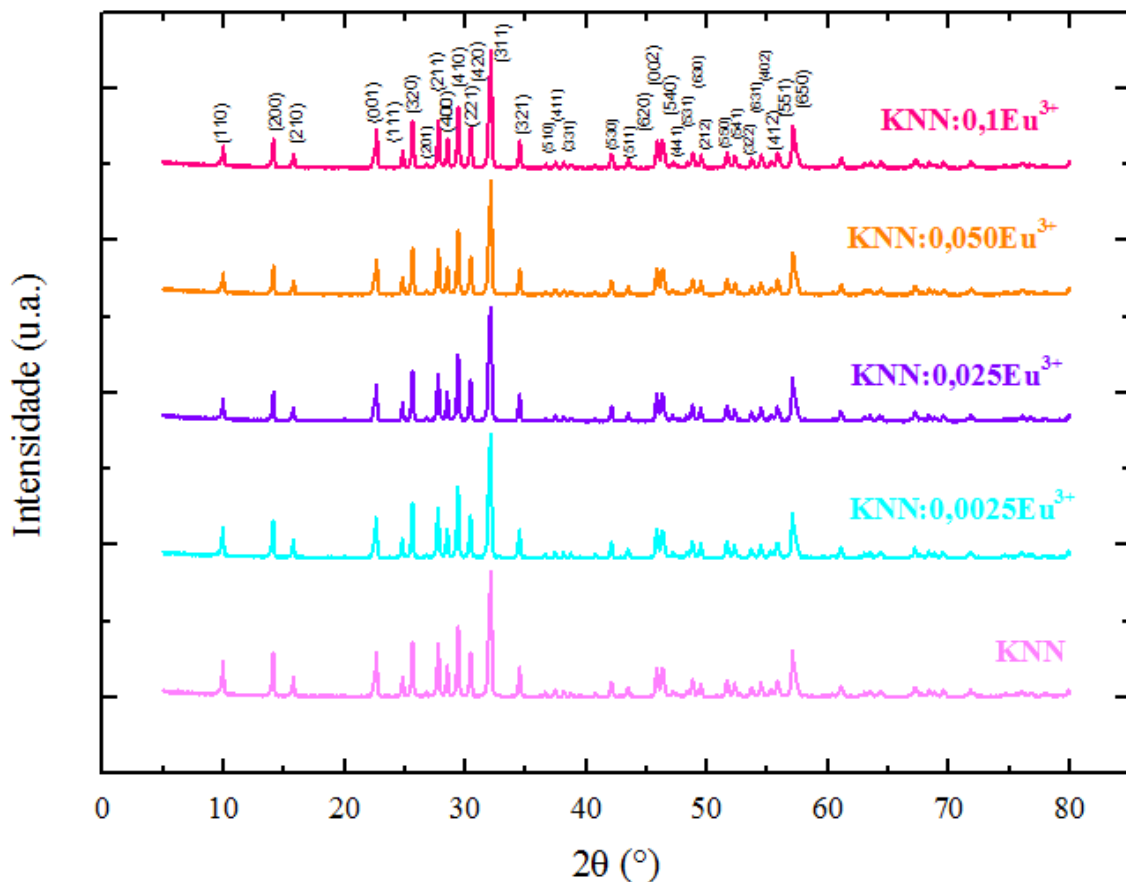


Figura 1. Difratogramas de raios X dos pós KNN, KNN:0,0025Eu³⁺, KNN:0,025Eu³⁺, KNN:0,05Eu³⁺, KNN:0,1Eu³⁺.

Os espectros de reflectância difusa no UV-Vis dos pós KNN, KNN:0,0025Eu³⁺, KNN:0,025Eu³⁺, KNN:0,05Eu³⁺, KNN:0,1Eu³⁺ são mostrados na Figura 2.

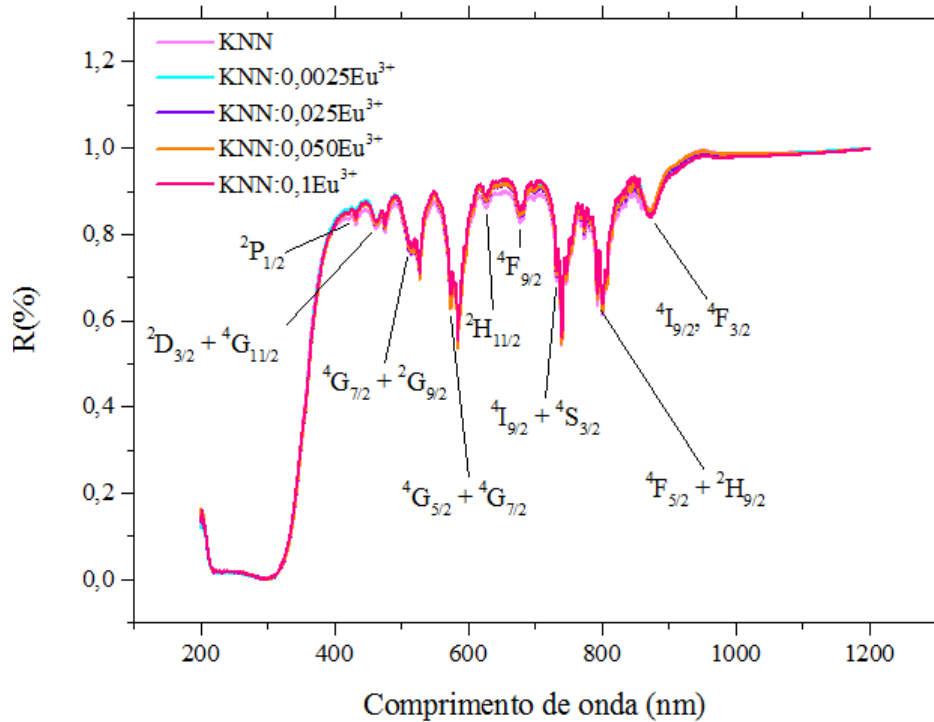


Figura 2. Espectros de reflectância difusa dos pós KNN, KNN:0,0025Eu³⁺, KNN:0,025Eu³⁺, KNN:0,05Eu³⁺, KNN:0,1Eu³⁺. As principais absorções relativas ao Nd³⁺ estão indicadas na própria figura.

Linhas de intensa absorção, características das transições 4f → 4f do Nd³⁺, são observadas e comprovam que a ocupação dos íons Nd³⁺ consiste em sítios discretos, isolados de interações com os íons Nd³⁺ vizinhos⁽¹³⁾. Na Tabela 2 estão as principais absorções e suas atribuições encontradas na literatura⁽¹³⁾ relativas ao K₂NdNb₅O₁₅ assim como as absorções observadas nos espectros obtidos.

Tabela 2. Principais absorções características de Nd³⁺ no K₂NdNb₅O₁₅⁽¹³⁾.

Estado excitado	Valor esperado (nm)	Pico observado (nm)
² P _{1/2}	425	430
² D _{3/2} + ⁴ G _{11/2}	462	465
⁴ G _{7/2} + ² G _{9/2}	510	511
⁴ G _{5/2} + ⁴ G _{7/2}	575	574
² H _{11/2}	620	627
⁴ I _{9/2} + ⁴ S _{3/2}	735	732
⁴ F _{5/2} + ² H _{9/2}	795	793
⁴ I _{9/2} , ⁴ F _{3/2}	870	873

De modo geral, não são observadas grandes variações nos perfis dos espectros com a dopagem da estrutura hospedeira do $K_2NdNb_5O_{15}$ com os íons Eu^{3+} . No entanto, a existência de absorções de baixa intensidade características das transições eletrônicas de $Eu^{3+} \ ^7F_0 \rightarrow \ ^5L_6$ e $\ ^7F_0 \rightarrow \ ^5D_6$ em 394,5 nm e 400,5 nm, respectivamente, comprovam a presença deste íon nas amostras analisadas. Na Figura 3 tem-se uma ampliação da região compreendida entre 380 e 490 nm para melhor visualização das transições $f-f$ do Eu^{3+} .

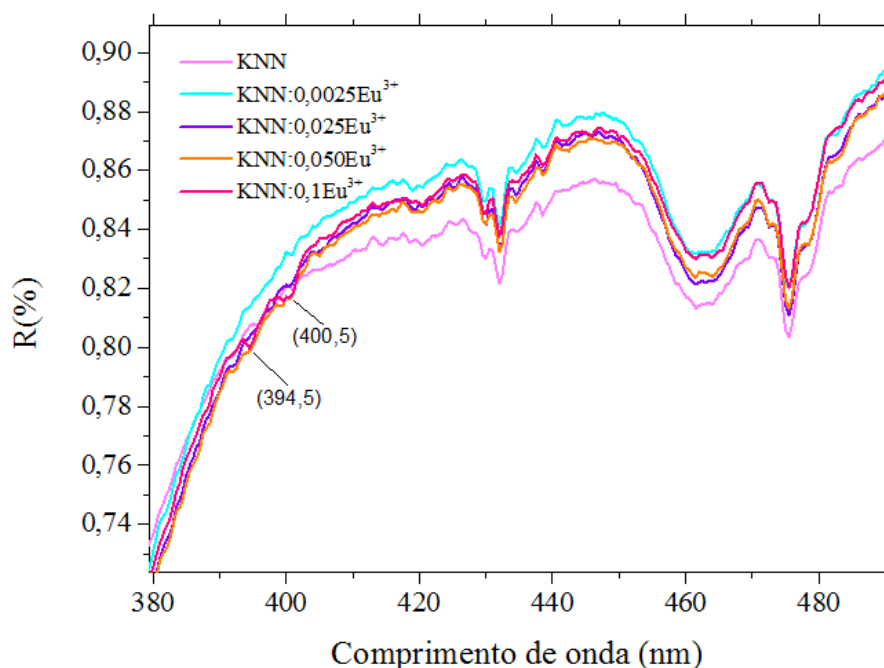


Figura 3. Espectros de reflectância difusa dos pós KNN, KNN:0,0025 Eu^{3+} , KNN:0,025 Eu^{3+} , KNN:0,05 Eu^{3+} , KNN:0,1 Eu^{3+} ampliados na região compreendida entre 380 e 490 nm.

Analisando-se a imagem ampliada, é possível observar ainda a influência da presença dos íons Eu^{3+} na transmitância das amostras analisadas. De forma geral, os valores de transmitância aumentam com a presença de Eu^{3+} . Considerando-se que a transmitância seja função da área superficial das partículas, tal aumento pode estar associado ao tamanho de cristalito das amostras. Na Tabela 3 estão listados os valores de tamanho médio de cristalito dos pós de KNN, KNN:0,0025 Eu^{3+} , KNN:0,025 Eu^{3+} , KNN:0,05 Eu^{3+} , KNN:0,1 Eu^{3+} .

Tabela 3. Tamanho Médio de Cristalito calculado pela equação de Scherrer⁽¹⁴⁾ para os pós KNN, KNN:0,0025Eu³⁺, KNN:0,025Eu³⁺, KNN:0,05Eu³⁺, KNN:0,1Eu³⁺

Composto	KNN	KNN:0,0025Eu ³⁺	KNN:0,025Eu ³⁺	KNN:0,05Eu ³⁺	KNN:0,1Eu ³⁺
Tamanho médio de Cristalito (nm)	26,0	24,75	23,0	22,75	18,25

O aumento da concentração dos íons Eu³⁺ na estrutura do K₂NdNb₅O₁₅ promove uma diminuição no tamanho médio de cristalito. Tal diminuição pode estar associada a processos de difusão atômica e nucleação menos intensos devido à desordem estrutural⁽¹⁵⁾ provocada pelos íons Eu³⁺. Dessa forma, as absorções observadas no espectro para o KNN, com um tamanho de cristalito de 26,0 nm, são mais intensas do que as demais composições dopadas que apresentaram valores de tamanho de cristalito menores e, portanto, maiores áreas superficiais.

Os perfis dos espectros apresentam ainda, características semelhantes aos de um material semiconductor. A absorção na região do ultravioleta está relacionada com as transições entre as bandas de valência (BV) e as bandas de condução (BC), ou ainda, com o *bandgap* da matriz.

A seguir, na Figura 4 tem-se os gráficos obtidos para as transições direta e indireta do K₂NdNb₅O₁₅, as quais são representadas pela função $(\alpha h\nu)^n \times (h\nu)$, onde $n = 2$ e $0,5$, respectivamente. Gráficos semelhantes foram obtidos para as demais composições. (Dados não mostrados aqui).

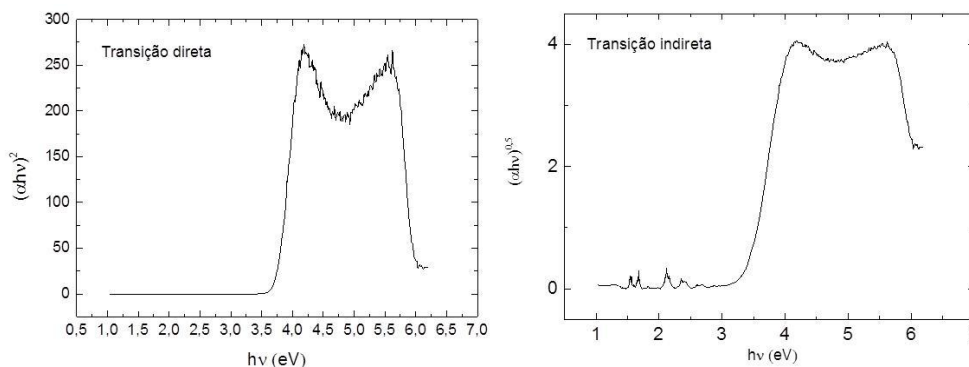


Figura 4. Estimativa do *bandgap* do K₂NdNb₅O₁₅ assumindo transições do tipo direta e indireta.

Os valores de energia de *bandgap* foram obtidos a partir da extrapolação da porção linear da curva para o valor de ordenada zero dos gráficos de $(\alpha h\nu)^n$ em função da energia do fóton incidente ($h\nu$), em que n assume valor igual a 2, onde o

melhor grau de linearidade foi obtido, caracterizando uma transição direta. A extrapolação das curvas para todas as composições pode ser observada na Figura 5.

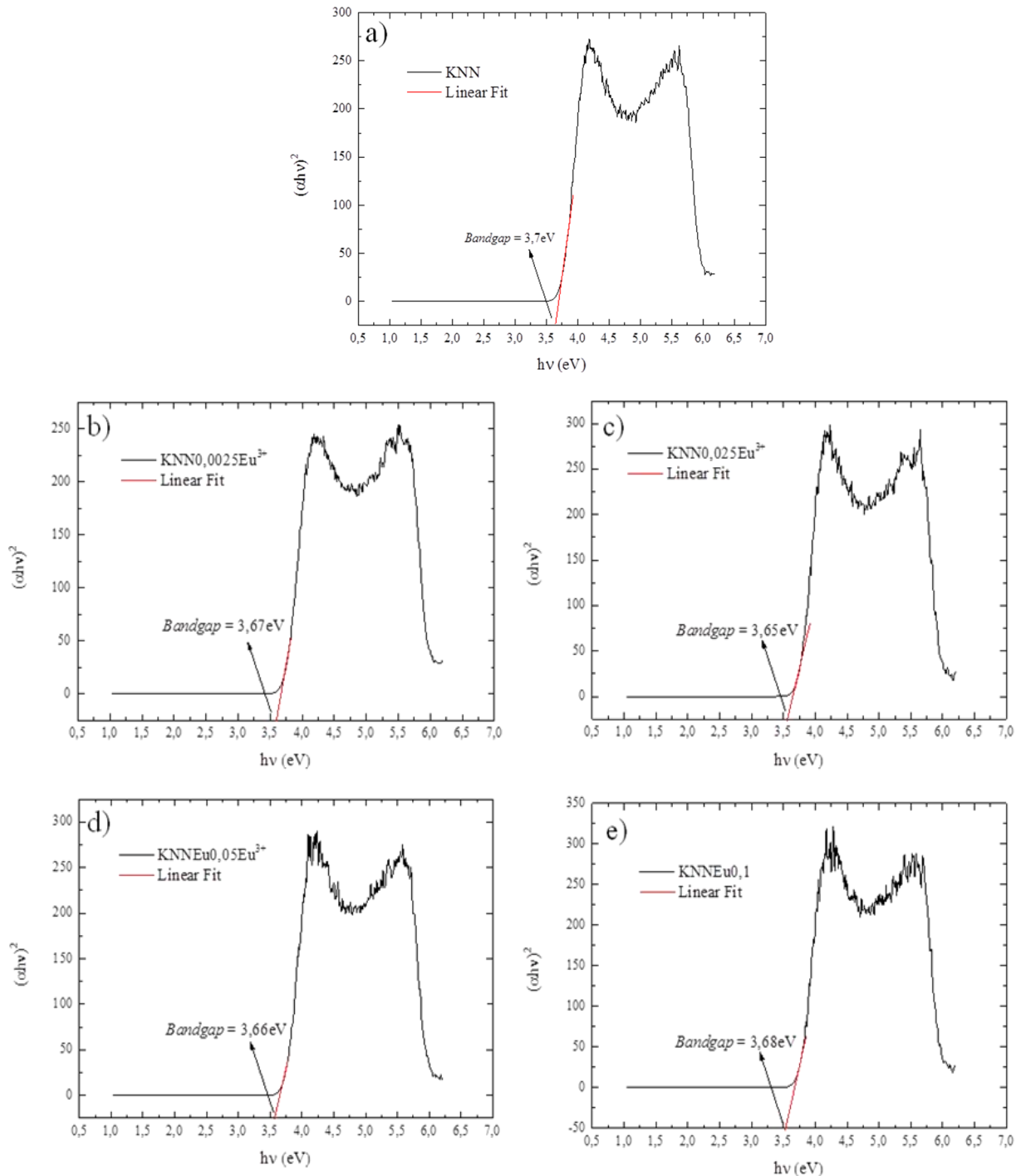


Figura 5. Estimativa do *bandgap* dos pós a) KNN, b) $\text{KNN}:0,0025\text{Eu}^{3+}$, c) $\text{KNN}:0,025\text{Eu}^{3+}$, d) $\text{KNN}:0,05\text{Eu}^{3+}$ e e) $\text{KNN}:0,1\text{Eu}^{3+}$ assumindo transições do tipo direta.

Na Tabela 4 estão os valores calculados para todas as composições.

Tabela 4. Valores de *bandgap* calculados para os pós KNN, KNN:0,0025Eu³⁺, KNN:0,025Eu³⁺, KNN:0,05Eu³⁺, KNN:0,1Eu³⁺, assumindo transição do tipo direta.

Composto	KNN	KNN:0,0025Eu ³⁺	KNN:0,025 Eu ³⁺	KNN:0,05Eu ³⁺	KNN:0,1 Eu ³⁺
Bandgap (eV)	3,70	3,67	3,65	3,66	3,68

Para a estrutura hospedeira, o *bandgap* calculado foi de 3,70 eV. O aumento da concentração de Eu³⁺ não provoca mudanças significativas nos valores de *bandgap* estimados. Não há estudos sobre o *bandgap* do K₂NdNb₅O₁₅, contudo, os valores obtidos são compatíveis com valores de *bandgap* de semicondutores encontrados na literatura, como o ZnO que apresenta um valor de 3,37 eV^(16, 17).

CONCLUSÃO

O método Poliol modificado mostrou-se adequado à preparação de pós monofásicos e cristalinos de K₂Nd_(1-x)Eu_xNb₅O₁₅, onde x = 0; 0,0025; 0,025; 0,05 e 0,1. Os espectros obtidos pela reflectância difusa apresentaram perfis com transições finas intensas e características dos íons Nd³⁺ e algumas transições características dos íons Eu³⁺. Os valores de *bandgap* encontrados, em torno de 3,70 eV, estão em concordância com os valores de semicondutores já reportados na literatura.

AGRADECIMENTOS

À CAPES, FAPESP e ao Departamento de Química Geral e Inorgânica do Instituto de Química, UNESP, Araraquara.

REFERÊNCIAS

- (1) SANTOS, E. B., Sistemas Químicos Nanoestruturados: Nanopartículas Carócio-Casca em Suporte Poroso Funcional e Filmes Finos Alternados de Óxidos Semicondutores (TiO₂, MoO₃, WO₃). 2011. Tese (Doutorado em Química). Universidade Estadual de Campinas.
- (2) YIMNIRUN, R.; ANANTA, S.; LAORATANAKUL, P., Dielectric and ferroelectric properties of lead magnesium niobate–lead zirconate titanate ceramics prepared by mixed-oxide method. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 25. p. 3235–3242. 2005.

- (3) RAVEZ, J.; SIMON, A., Some Solid State Chemistry Aspects of Lead-Free Relaxor Ferroelectrics. *Journal of Solid State Chemistry*, v. 162. p. 260-265. 2001.
- (4) NEURGAONKAR, R. R.; CROSS, L. E., PIEZOELECTRIC TUNGSTEN BRONZE CRYSTALS FOR SAW DEVICE APPLICATIONS. *Mat. Res. Bull.*, v. 21, p. 893-899, 1986.
- (5) VAN UITERT, L. G. et al, SOME CHARACTERISTICS OF NIOBATES HAVING "FILLED" TETRAGONAL TUNGSTEN BRONZE-LIKE STRUCTURES, *Mat. Res. Bull.*, v. 3, p. 47-58, 1968.
- (6) Introduction to SOLID STATE PHYSICS, Charles Kittel, JOHN WILEY & SONS, 1978.
- (7) LANFREDI, S; BRITO, I. A. O.; POLINI, C.; et. al, Deriving the magnitude of niobium off-center displacement in ferroelectric niobates from infrared spectroscopy, *Journal of Applied Spectroscopy*, v. 79, p. 254-260, 2012.
- (8) PALÁCIO, G., Efeito da Adição de Níquel nas Propriedades Elétricas de Nanopós de Niobato de Potássio e Estrôncio de Estrutura Tungstênio Bronze. 2013. 177f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho", Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas.
- (9) CHRISTY, A. A.; KVALHEIM, O. M.; VELAPOLDI, R. A.; Quantitative analysis in diffuse reflectance spectrometry: a modified Kubelka-Munk equation. *Vibrational Spectroscopy*, v. 9, n. 1, p. 19-27, 1995.
- (10) LQES, VIVÊNCIA. "CARACTERIZAÇÃO DE CATALISADORES POR UV-VIS DRS." (2010).
- (11) PREETHA, B.; JANARDANAN, C. UV-Visible Diffuse Reflectance spectroscopic studies on Mn and Cu ion exchange of newly synthesized cerium zirconium antimonate and its application in dye degradation. *Research Journal of Recent Sciences*, v. 2277, p. 2502, 2012.
- (12) WECKHUYSEN, Bert M.; SCHOONHEYDT, Robert A. Recent progress in diffuse reflectance spectroscopy of supported metal oxide catalysts. *Catalysis today*, v. 49, n. 4, p. 441-451, 1999.
- (13) QI, X.; GALLAGHER, H. G.; HART, T. P. J.; HENDERSON, B.; ILLINGWORTH, R.; RUDDOCK, I. S. Laser heated pedestal growth and spectroscopic properties of $K_2NdNb_5O_{15}$ and Ba_2NdNbO_6 crystals. *Chemical Physics Letters*, v. 264, p. 623-630, 1997.
- (14) AZÁROFF, L. V.; BUERGUER, M. J., The Powder Method in X-Ray Crystallography, McGraw-Hill, 1958.
- (15) LANFREDI, S.; NOBRE, M. A. L.; LIMA, A. R. F.. Análise cristalográfica da solução sólida com estrutura tipo Tungstênio Bronze de niobato de potássio e

estrôncio dopado com ferro. Quím. Nova, v. 33, n. 5, 2010, p. 1071-1076. ISSN 0100-4042.

(16) SILVA, S. S.; MAGALHÃES, F.; SANSIVIERO, M. T. C. Nanocompósitos Semicondutores ZnO/TiO₂. Testes Fotocatalíticos. Quím. Nova, v. 33, n. 1, p. 85-89, nov. 2010.

(17) LÓPEZ, R., & GÓMEZ, R.; Band-gap energy estimation from diffuse reflectance measurements on sol-gel and commercial TiO₂: a comparative study. Journal of sol-gel science and technology, v. 61, p. 1-7, 2012.

STUDY ON THE INFLUENCE OF THE PRESENCE OF IONS Eu³⁺ IN THE BANDGAP OF K₂NdNb₅O₁₅ NANOPOWDERS

Abstract

Ferroelectric semiconductors oxides with tetragonal tungsten bronze TTB-type structure doped with rare earth ions have been investigated in recent years due their promising optical properties. In this work, K₂Nd_(1-x)Eu_xNb₅O₁₅ nanopowders, where x = 0, 0.0025, 0.025, 0.05 and 0.1 were synthesized by the modified polyol method and characterized by X-ray diffraction and diffuse reflectance spectroscopy UV-Vis. Single phase and crystalline powders of tetragonal symmetry with non-centrosymmetric space group P4bm were obtained. The diffuse reflectance spectra were similar to the profile of a semiconductor material with the presence of thin transitions of Eu³⁺ in doped compositions, as well as the transitions of Nd³⁺. The method of Kubelka-Munk was used for the estimation of bandgap energy. The values around 3.7 eV showed small variation with the concentration of the dopant. The transitions were identified as direct ones.

Keywords: *Semiconductors, optical gap, rare earth elements*