

Dopagem de BiNbO₄ com cátions metálicos e avaliação das propriedades optoeletrônicas

Cristiane G. Almeida (IC)¹, Iuri Pepe (PQ)², Artur J. S. Mascarenhas (PQ)¹, Luciana A. Silva (PQ)¹.
las@ufba.br

¹Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, Campus de Ondina, CEP 40170-290, Salvador-BA.

²Instituto de Física, Universidade Federal da Bahia, Campus de Ondina, CEP 40170-290, Salvador-BA.

Palavras Chave: niobato, cátions metálicos, energia de band gap, espectroscopia fotoacústica.

Introdução

O niobato de bismuto tem despertado grande interesse na última década devido às excelentes propriedades ferroelétricas, optoeletrônicas e eficiente luminescência, e ainda por apresentar propriedades catalíticas e fotocatalíticas. BiNbO₄ é membro da família de óxidos do tipo A³⁺B⁵⁺O₄, podendo cristalizar de duas formas: triclínica, conhecida como a estrutura tipo β, de alta temperatura, e ortorrômbica, denominada tipo α, de baixa temperatura.

Embora o BiNbO₄ apresente energia de *band gap* em torno de 2,6 eV, o uso deste óxido em dispositivos optoeletrônicos e sistemas fotocatalíticos que usam luz visível é limitado devido a baixa intensidade de absorção nesta região do espectro. Uma alternativa para excitar o semicondutor com radiação visível que está sendo avaliada é a dopagem do semicondutor com íons de metais de transição, Cu(II), Ni(II) e Cr(III), introduzindo níveis intermediários de energia na zona proibida do semicondutor, a fim de facilitar o transporte de carga. Assim, o presente trabalho visa à preparação de nanopartículas de niobato de bismuto dopado com cátions e a avaliação das propriedades optoeletrônicas.

Resultados e Discussão

BiNbO₄ foi preparado empregando o método dos precursores poliméricos. A dopagem de BiNbO₄ com os cátions metálicos cobre (II), níquel (II) e cromo (III) foi realizada introduzindo na suspensão de partida os respectivos nitratos. Em todos os casos a dopagem foi feita com 0,3% em massa do metal. A Figura 1 mostra os difratogramas de BiNbO₄ dopado com Ni(II), Cu(II) e Cr(III) e compara com padrões de α-BiNbO₄ e β-BiNbO₄. Os dados revelam que em todos os casos há formação da fase α-BiNbO₄, embora BiNbO₄ quando preparado puro nas mesmas condições de síntese cristalice com estrutura do tipo β.

Os espectros fotoacústicos dos materiais preparados foram coletados na região do visível e a partir destes as energias limiares para o início da absorção (energia de *bandgap*, E_g) foram determinadas empregando o método da derivada (Tabela 1). É possível observar que o niobato dopado com os metais Ni (II), Cu(II) e Cr(III)

apresentaram valores de energia de *band gap* menores do que o niobato de bismuto puro.

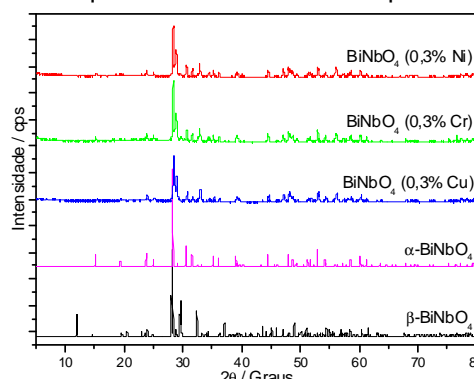


Figura 1. Difratogramas do BiNbO₄ dopado com cobre (II), níquel (II) e cromo (III).

Tabela 1. Energias de *band gap* de BiNbO₄ puro e dopado com os metais Cu (II), Ni(II) e Cr(III).

Composto	Energia de <i>band gap</i> eV
BiNbO ₄	2,749 ± 0,081
BiNbO ₄ (0,3% Ni)	2,129 ± 0,071
BiNbO ₄ (0,3% Cu)	2,397 ± 0,069
BiNbO ₄ (0,3% Cr)	1,636 ± 0,060

Segundo proposta de estrutura de banda para o BiNbO₄ puro, a banda ocupada de mais alta energia é composta de orbitais 2p não-ligantes do oxigênio e a hibridização de orbitais 2p do oxigênio e 3d do nióbio e 6s do bismuto, correspondente à banda de valência (BV). A banda desocupada de mais baixa energia consiste de orbitais 4d do nióbio e 6p do bismuto, com uma pequena contribuição de orbitais 2p do oxigênio. Estudos realizados por ZANG *et al.*, 2009, avaliaram a dopagem de BiTaO₄ com cobre e revelaram uma redução na energia de *band gap*, semelhante ao encontrado neste trabalho, atribuída a transferência de carga que ocorre dos níveis doadores formados por Cu 3d para a banda de condução do óxido dopado.

Conclusões

A presença dos nitratos metálicos no meio reacional induz a formação da fase α-BiNbO₄ e a introdução de níveis doadores 3d dos cátions metálicos na banda de valência do semicondutor resulta em um estreitamento da energia de *band gap* e conseqüente fotossensibilização destes com luz visível.

Agradecimentos

Ao CNPq pelo suporte financeiro.