

Ferrita de Bismuto: Um Estudo de Suas Propriedades Fotoluminescentes

Ingridi L. Breves*, Josiane C. Souza, Elson Longo

*ingridibreves@estudante.ufscar.br

Centro de Desenvolvimento de Materiais Funcionais, CDMF, Universidade Federal de São Carlos, Brasil

Resumo/Abstract

RESUMO - A ferrita de bismuto possui uma estrutura do tipo perovskita distorcida em um sistema romboédrico. É conhecido como principal multiferróico e apresenta características interessantes quando está presente nas fases mulita e/ou selenita formando heteroestruturas, que podem levar a melhoria das suas propriedades físico-químicas. O objetivo deste estudo é investigar as propriedades fotoluminescentes da ferrita de bismuto e, posteriormente, explorar sua capacidade em aplicações fotocatalíticas. As amostras foram obtidas pelo método sol-gel e tratadas termicamente em forno híbrido de micro-ondas em 600°C com patamares de 2, 2,5 e 3h. A caracterização da ferrita de bismuto envolveu o uso das técnicas de DRX, MEV, Raman, UV-Vis (DRS) e fotoluminescência (PL). Os difratogramas das amostras tratadas em 2 e 2,5h apresentaram uma mistura de α -BiFeO₃ e mulita (Bi₂Fe₄O₉), e em 3h somente a fase α -BiFeO₃. O aumento da temperatura de calcinação influenciou na diminuição das partículas e da emissão de fotoluminescência, desordem estrutural e aumento da banda de absorção. Os resultados apontaram que as amostras tratadas em 3h são muito promissoras como catalisador para as atividades fotocatalíticas.

Palavras-chave: Ferrita de Bismuto, síntese, fotoluminescência

ABSTRACT - Bismuth Ferrite has a distorted perovskite-like structure in a rhombohedral system, is known as the main multiferroic and presents many other interesting properties when present in the mullite and/or selenite phases forming heterostructures, which can lead to an improvement of its physical properties - chemicals. The aim of this study is to investigate the photoluminescent properties of bismuth ferrite and, subsequently, to explore its capacity in photocatalytic applications. The samples were followed by the sol-gel method and thermally treated in a hybrid microwave oven at 600°C at intervals of 2, 2.5 and 3h. The characterization of bismuth ferrite involved the use of XRD, SEM, Raman, UV-Vis (DRS) and photoluminescence (PL) techniques. The diffractograms of samples treated at 2h and 2h30 showed a mixture of α -BiFeO₃ and mullite (Bi₂Fe₄O₉), and at 3h only the α -BiFeO₃ phase. The increase in calcination temperature influenced the reduction of particles, structural disorder in the medium range, increase in the absorption band and decrease in photoluminescence emission. The results showed that samples treated in 3h are very promising as catalysts for photocatalytic activities.

Keywords: Bismuth Ferrite, synthesis, photoluminescence

Introdução

A BiFeO_3 tem capacidade de absorver luz na faixa do visível, é eficaz na degradação de poluentes tanto de natureza tóxica quanto biológica (1). Sua eficiência fotocatalítica é influenciada pela taxa de recombinação dos pares elétrons-buracos (1). As bandas largas que abrangem a região do visível é decorrente da relaxação que ocorre por muitos estados dentro do bandgap do material em caminhos distintos. (2). Uma menor emissão na intensidade de PL indica um retardo na recombinação dos pares elétron-buraco na superfície do material possibilitando a melhoria das propriedades fotocatalíticas. Por outro lado, maior emissão de PL é decorrente das interações que ocorrem no interior da rede cristalina do material, atribuído a melhoria das propriedades fotoluminescentes. Este estudo buscou avaliar a influência do tratamento térmico nas propriedades fotoluminescentes da ferrita de bismuto para posterior aplicação fotocatalítica.

Experimental

Para obtenção da ferrita de bismuto foi utilizado o método sol-gel. Uma solução de 5,15 mmol de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$, 1 mL de HNO_3 e 0,010 mol de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ em 20 mL de água destilada foram misturadas em 75°C, e adicionou-se 0,40 g de glicina sob agitação por 30 minutos. O tratamento térmico das amostras ocorreu num forno micro-ondas híbrido em 600°C com taxa de aquecimento de 5 °C/min, com variação de tempo em 2h, 2 h30min e 3h. Os padrões de DRX (10-110°), com um passo de 0,02° e uma velocidade de varredura de 2°/min. Os espectros de Raman foram obtidos com laser íon Ag operando em 633nm na faixa de 100-800 cm^{-1} . As imagens de MEV foram obtidas em um microscópio eletrônico de varredura Zeiss - Supra 35. As medidas de UV-Vis (DRS) foram realizadas em um espectrômetro na faixa de 800-250 nm em temperatura ambiente. Estimou-se o valor do gap pelo método Kubelka-Munk. E os espectros de fotoluminescência foram obtidos com laser em de 355 nm, realizada sob condições de temperatura ambiente, com faixa de 350 nm a 800 nm.

Resultados e Discussão

Os difratogramas das amostras tratadas termicamente em 2h, 2h30 indexaram as fases $\alpha\text{-BiFeO}_3$ e $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ (PDF nº 86-1518 e 72-1832) (3,4), com estrutura cristalina trigonal e ortorrômbica, respectivamente. As amostras tratadas em 3h apresentaram a fase $\alpha\text{-BiFeO}_3$. A morfologia das amostras em 2h, 2h30 e 3h apresentaram formato de placas aglomeradas, com tamanho entre 654-136 nm, 377-114 nm 293-111nm, respectivamente. O aumento da desordem estrutural em médio-alcance foi proporcional ao tempo do tratamento térmico, apontado pelos espectros de Raman. Os

espectros de UV-Vis (DRS) apresentaram as bandas de absorção entre 502, 507 e 509 nm para as amostras tratadas 2h, 2h30 e 3h. Os valores estimados de gap foram de 2.18, 2.20 e 2.21 eV para as amostras 2h, 2h30 e 3h, respectivamente. Uma análise dos resultados de PL mostra que existe uma ordem-desordem estrutural na banda larga que pode ser deconvoluída em três regiões: violeta, azul e verde com maiores emissões para as amostras 2h30, 3h e, 3h, respectivamente. As emissões em 440,434,439nm (violeta), 471,463,481nm (azul), 548,559,555nm (verde) para as amostras tratadas em 2h, 2h30 e 3h. A redução da intensidade de emissão de PL foi atribuído aos portadores de carga fotogerados nas amostras tratadas em 3h<2h30<2h. As emissões em maior energia, na região do verde são atribuídas à existência de vacâncias de oxigênio, resultados semelhantes foram observados por Miriyala et al.(5).

Conclusões

Os resultados apontaram que as amostras tratadas em 2h possuem melhores propriedades fotoluminescentes decorrentes dos defeitos gerados no interior da rede cristalina. Os processos de fotoluminescência e de fotocatalise não competem entre si. No entanto, as amostras tratadas em 3h apresentaram uma maior capacidade de captura de elétrons fotoinduzidos apontando como promissora aplicação para as atividades fotocatalíticas.

Agradecimentos

Os autores agradecem à FAPESP (Proc. 2023/01787-6 e CEPID-CDMF Proc. 2013/07296-2). CAPES (001 e PNPd 2019/88887.469176).

Referências

1. M. Sharmila, M. R. Jothi Mani, C. Parvathiraja, S. M. Abdul Kader, M. R. Siddiqui, Saikh Mohammad Wabaidur, S. M. Wabaidur, M. A. Islam, W. C. Lai *Water* **2022**, 14, 1545-1559.
2. M.F.C. Abreu, F. V. Motta, R. C. Lima, M. S. Li, E. Longo, A. P. A. Marques. *Ceramics International*, **2014**, 40, 6719-6729.
3. I. Sosnowska; R. Przenioslo; P. Fischer; V.A.J. Murashov, *J. Magn. Magn. Mater.*, **1996**, 160, 384-385.
4. A.G. Tutov; V.N. Markin, *Izv. Akad. Nauk SSSR Neorg. Mater.*, **1970**, 6, 2014-2017.
5. N., Miriyala; K. Prashanthi; T. Thundat, *Physica status solidi (RRL) - Rapid Research Letters*, **2013**, 7, 668-671.