

EFFECTO DEL DOPADO CON Bi^{3+} SOBRE LAS PROPIEDADES ESTRUCTURALES Y ÓPTICAS DE LaTaO_4

Aguiar, Alejandro^A

^AÁrea de Química General e Inorgánica, Departamento de Química, Facultad de Ingeniería Química,
Universidad Nacional del Litoral

Área: Ciencias Exactas

Sub-Área: Química

Grupo: X

Palabras clave: LaTaO_4 , dopado Bi^{3+} , propiedades ópticas

INTRODUCCIÓN

El ortotantalato de lantano, miembro de la familia de perovskitas laminares $A_nB_nO_{3n+2}$ con $n = 2$, es un óxido de gran interés por sus potenciales aplicaciones como: fósforo rojo (soluciones sólidas con Eu^{3+}), nuevo agente de contraste radiopaco (soluciones sólidas con Gd^{3+}), ferroeléctrico topológico (soluciones sólidas con Nd^{3+}), fotocatalizador y pigmento rojo atóxico (soluciones sólidas con N^{3-}). Este compuesto puede existir en tres variantes polimórficas: i) monoclinica, ii) ortorrómbica de alta temperatura y iii) ortorrómbica de baja temperatura. Esta última sólo se ha aislado por deshidratación del precursor $\text{La}_2\text{Ta}_2\text{O}_7(\text{OH})_2$, sintetizado por la vía hidrotermal (Bleier y col., 2011). Si bien se ha aceptado que la fase monoclinica es la más estable a temperatura ambiente, la evidencia experimental obtenida en el grupo de trabajo (Aguiar y col., 2014 y 2015) no lo ha confirmado. Utilizando dos estrategias de síntesis muy diferentes, siempre se estabilizó a temperatura ambiente el polimorfo ortorrómbico de alta temperatura de LaTaO_4 . De igual modo, al analizar la incorporación de dopantes trivalentes en LaTaO_4 , también aparecen algunas discrepancias en los resultados publicados. La formación de la variante monoclinica parece estar asociada a muy altas temperaturas de reacción en fase sólida con Gd^{3+} (Zuev y col., 2014) o al dopado del sitio "A" con una tierra rara de menor tamaño como Nd^{3+} (Cordrey y col., 2015). En cuanto al catión Bi^{3+} , no se cuenta con estudios sistemáticos sobre su incorporación en LaTaO_4 , y por ende no se conocen sus efectos tanto estructurales como ópticos. Con una configuración electrónica $6s^2$, este dopante se destaca por ser un sensibilizador eficiente de la luminiscencia de los iones lantánidos, Eu^{3+} y Pr^{3+} . De acuerdo a lo expuesto, en este trabajo se propuso estudiar la incorporación de Bi^{3+} en LaTaO_4 , como etapa previa a la preparación de soluciones sólidas con Eu^{3+} .

OBJETIVOS

En este trabajo se detalla la síntesis y las propiedades estructurales y ópticas de LaTaO_4 dopado con cantidades variables de Bi^{3+} . Particularmente se analiza su límite de solubilidad a una temperatura, los efectos sobre la banda de energía prohibida y el color de los óxidos finales.

Proyecto: CAI+D 2011 Materiales luminiscentes y coloreados basados en niobatos y tantalatos de tierras raras.

Director del proyecto: Dra. Silvia Alconchel.

Director del tesinista: Dra. Silvia Alconchel.

METODOLOGÍA

La síntesis de la serie $\text{La}_{1-x}\text{Bi}_x\text{TaO}_4$ ($x = 0; 0,01; 0,05; 0,10$ y $0,15$) se llevó a cabo por el método PVA-sacarosa, optimizado previamente (Aguiar y col., 2014). Brevemente, el mismo consiste en formular soluciones mezcla de los componentes metálicos con alcohol polivinílico (PVA), sacarosa y ácido láctico, según la composición nominal antes citada. La solución de bismuto se preparó por disolución de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich, $\geq 98\%$) y se valoró por complejometría. Las mezclas multimetálicas se evaporaron a sequedad y se secaron en estufa a $80\text{ }^\circ\text{C}$. Los residuos sólidos así obtenidos se calcinaron en mufla a $900\text{ }^\circ\text{C}$ durante 4 h.

Todas las fases cristalinas presentes se identificaron por difracción de rayos X (XRD), utilizando un difractómetro Shimadzu XD-D1 y la radiación $K\alpha$ del Cu ($\lambda = 1,5418\text{ \AA}$). Muestras seleccionadas se estudiaron por espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR, Perkin Elmer Spectrum RX), espectroscopía láser Raman (LRS, Horiba Jobin Yvon LabRam) y espectroscopía de reflectancia difusa ultravioleta-visible (UV-Vis DRS, Perkin Elmer Lambda 40-RSA-PE-20), para obtener la banda de energía prohibida y las coordenadas cromáticas según el espacio de color CIEL*a*b*.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La **Figura 1** muestra los diagramas XRD del óxido $\text{La}_{1-x}\text{Bi}_x\text{TaO}_4$ calcinado a $900\text{ }^\circ\text{C}$ para $x = 0$ y $x = 0,10$. Se incluye en cada caso el difractograma simulado del polimorfo ortorrómbico de alta temperatura de LaTaO_4 . Para $x = 0$ (**Fig. 1A**) se pudo observar un buen acuerdo del registro experimental con el patrón del polimorfo ortorrómbico de alta temperatura de LaTaO_4 (PDF No 72-7771). Esta fase fue la única detectada para contenidos crecientes de Bi^{3+} hasta $x = 0,05$. A partir de $x = 0,10$ (**Fig. 1B**) se notaron señales adicionales de baja intensidad que podrían asignarse a LaTa_3O_9 (PDF No 43-0116) y Bi_3TaO_7 (tipo $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$, PDF No 44-0202). De acuerdo a este resultado, se puede inferir que con $x = 0,10$ se ha superado el límite de solubilidad del Bi^{3+} en la red de la fase o- LaTaO_4 . Este análisis podría explicar la coloración superficial amarilla detectada sobre el óxido blanco, luego de su calcinación a $900\text{ }^\circ\text{C}$. Tal coloración, coincidente con la del compuesto Bi_3TaO_7 , se observó levemente para $x = 0,05$ y se intensificó con el aumento del contenido de Bi^{3+} . Por lo tanto, es posible que el límite de solubilidad de este dopante sea algo menor al estimado por XRD. No se registraron cambios en las posiciones angulares 2θ , lo cuál sería razonable teniendo en cuenta la similitud entre el radio iónico del La^{3+} ($0,116\text{ nm}$) y del Bi^{3+} ($0,117\text{ nm}$).

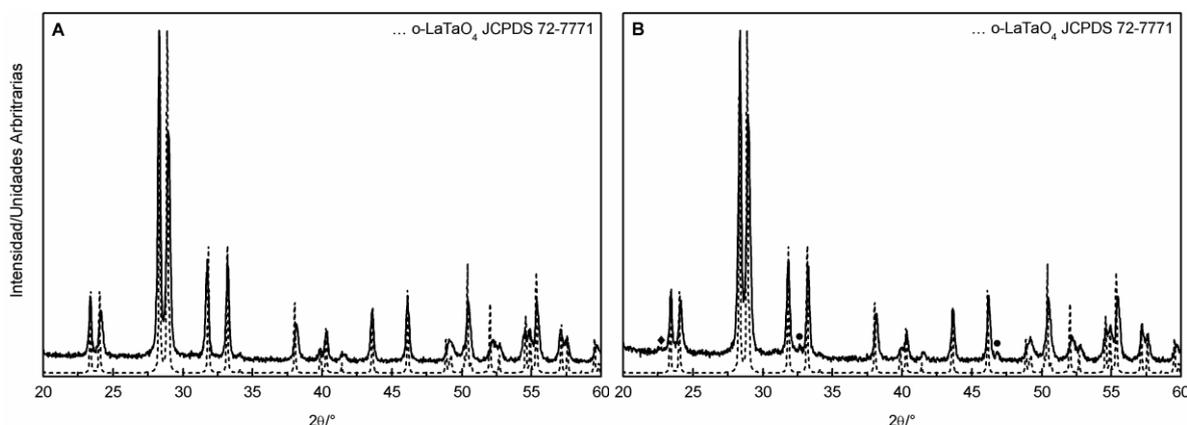


Figura 1: Diagramas XRD del óxido $\text{La}_{1-x}\text{Bi}_x\text{TaO}_4$ calcinado a $900\text{ }^\circ\text{C}$ durante 4 h. (A) $x = 0$ y (B) $x = 0,10$. ♦ t- LaTa_3O_9 , • c- Bi_3TaO_7 .

El análisis de los espectros FTIR y LR para $x = 0,10$ (no mostrados) no indicó diferencias estructurales, siendo muy similar al discutido para $x = 0$ (Aguiar y col., 2014 y 2015).

La **Figura 2** detalla los espectros UV-Vis DR y su transformación en la función de Kubelka-Munk versus la energía, para la serie $\text{La}_{1-x}\text{Bi}_x\text{TaO}_4$ ($x = 0; 0,01$ y $0,05$). A 1100 nm los valores de reflectancia fueron altos (86-89 %, **Fig. 2A**) y no se vieron afectados por el dopante Bi^{3+} . Las diferencias más importantes se registraron a $\lambda < 600 \text{ nm}$, mostrando cómo el borde de absorción fundamental se corrió hacia longitudes de onda mayores a medida que aumentó el contenido de Bi^{3+} . Los valores de la banda de energía prohibida correspondientes calculados por el método propuesto por Shapiro (1958) a partir de la **Fig. 2B**, fueron de $4,6 \text{ eV}$ ($x = 0$), $4,5 \text{ eV}$ ($x = 0,01$) y $4,3 \text{ eV}$ ($x = 0,05$). Además se observó la aparición de una banda de absorción a $\lambda = 288 \text{ nm}$, cuya intensidad aumentó con el incremento en el valor de x . Este comportamiento fue asignado a la excitación del ion Bi^{3+} como un centro activador, tal como lo encontrado por otros autores, al estudiar tantalatos con estructura *Fergusonita* (Blasse y Brill, 1970) y niobatos luminiscentes, dopados con bismuto (Salim, 2015).

Las coordenadas cromáticas del sistema de color CIEL*a*b* (Lozano, 1978), calculadas a partir de los espectros de reflectancia, reflejaron el comportamiento antes descrito, a través del incremento de los valores positivos del parámetro b^* ($-b^*$: azul; $+b^*$: amarillo) de $1,2$ a $2,6$ y $4,8$; para valores de x crecientes. Mientras que los parámetros L^* ($95 - 93$) y a^* ($-0,28 - +0,06$) fueron los esperados para sólidos blancos. Estos resultados explican la tonalidad resultante blanca-amarillenta de los óxidos analizados, que también pudo evaluarse mediante el incremento del índice de amarillamiento ($YI = 9,6; 12, 3; 15,9$) o el descenso del índice de blancura ($WI = 82,2; 71,9; 62,7$), con el aumento del contenido de Bi^{3+} .

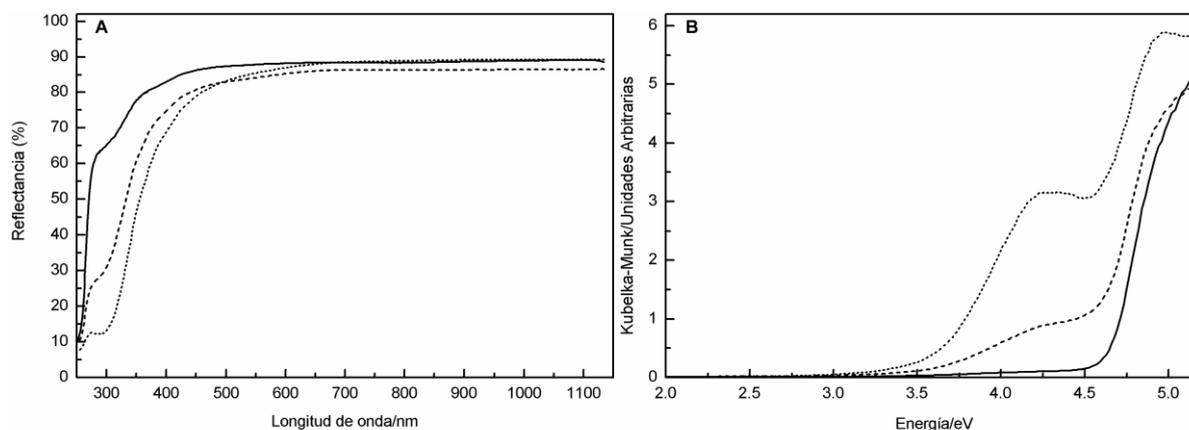


Figura 2: Espectros UV-Vis DR (A) y su transformación en Kubelka-Munk (B) del óxido $\text{La}_{1-x}\text{Bi}_x\text{TaO}_4$ calcinado a $900 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 4 h. $x = 0$ (—), $x = 0,01$ (- - -) y $x = 0,05$ (.....).

CONCLUSIONES

La serie $\text{La}_{1-x}\text{Bi}_x\text{TaO}_4$ se sintetizó por el método PVA-sacarosa con el fin de analizar el límite de solubilidad del ion Bi^{3+} , sus efectos sobre la banda de energía prohibida y el color de los óxidos finales. Se demostró que este dopante trivalente se incorpora en la red del polimorfo ortorrómbico de alta temperatura de LaTaO_4 hasta $x \sim 0,05$, a una temperatura de $900 \text{ }^\circ\text{C}$. Tal incorporación no provocó cambios estructurales significativos, pero sí modificó las propiedades ópticas. La absorción UV-Vis se vio

corrida hacia valores menores de energía y el color blanco-amarillento de los óxidos resultantes fue de mayor intensidad. Para $x > 0,05$ la segregación de Bi^{3+} estaría asociada al subproducto Bi_3TaO_7 (tipo $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$) de color amarillo. Esta asignación podría confirmarse explorando la síntesis para valores de $x > 0,15$. De igual modo, la síntesis con $0,01 < x < 0,05$ permitiría estimar con mayor precisión el límite de solubilidad del Bi^{3+} en o-LaTaO_4 .

BIBLIOGRAFÍA BÁSICA

Aguiar A., Pérez A., Alconchel S., 2014. Caracterización estructural y óptica de LaTaO_4 sintetizado a partir de precursores carboxilatos. Congreso Internacional de Metalurgia y Materiales SAM-CONMET/IBEROMAT/MATERIA, S00, 4815.

Aguiar A., Pérez A., Alconchel S., 2015. Estrategias de síntesis de LaTaO_4 en su forma ortorrómbica de alta temperatura. XI Reunión Anual de la Asociación Argentina de Cristalografía, O1, 37.

Blasse G., Brill A., 1970. Luminiscence phenomena in compounds with Fergusonite structure. J. Lumin., 3, 109-131.

Bleier, G., Nyman M., Rohwer L., Rodríguez M., 2011. Seeking the optimal LaTaO_4 : Eu phosphor. J. Solid State Chem., 184, 3221-3227.

Cordrey K., Stanczyk M., Dixon C., Knight K., Gardner J., Morrison F., Lightfoot P., 2015. Structural and dielectric studies of the phase behavior of the topological ferroelectric $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{TaO}_4$. Dalton Trans., 44, 10673-10680.

Lozano R., 1978. El color y su medición, América Lee Buenos Aires, Argentina.

Salim M.F., 2015. Estudio de niobatos luminiscentes dopados con bismuto. Trabajo Final (tesina) de la carrera de Licenciatura en Química, Universidad Nacional del Litoral.

Shapiro I., 1958. Optika i Spektroskopiya, 4, 256.

Zuev M., Larinov L., Strekalov I., 2014. New radiopaque contrast agents based on RE tantalates and their solid solutions. SOP Trans. Phys. Chem., 1, 53-64.