

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PELOTAS
Centro de Desenvolvimento Tecnológico
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais

Tese



Influência da inserção dos íons Bi^{3+} , La^{3+} , Fe^{3+} e Mn^{3+} na distorção da rede cristalina, redução do *bandgap* e efeito fotovoltaico do KNbO_3

Carolina Elicker

Pelotas, 2017.

Carolina Elicker

Influência da inserção dos íons Bi^{3+} , La^{3+} , Fe^{3+} e Mn^{3+} na distorção da rede cristalina, redução do *bandgap* e efeito fotovoltaico do KNbO_3

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Pelotas como requisito parcial à obtenção do título de Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador: Sergio da Silva Cava

Co-Orientador: Mario Lucio Moreira

Co-Orientador: Antonio Feteira

Pelotas, 2017.

E42i Elicker, Carolina

Influência da inserção dos íons Bi^{3+} , La^{3+} , Fe^{3+} e Mn^{3+} na distorção da rede cristalina, redução do bandgap e efeito fotovoltaico do KNbO_3 / Carolina Elicker ; Sergio da Silva Cava, orientador ; Mario Lucio Moreira, coorientador. — Pelotas, 2017.

69 f.

Tese (Doutorado) — Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Centro de Desenvolvimento Tecnológico, Universidade Federal de Pelotas, 2017.

1. Niobato de potássio. 2. Redução de bandgap. 3. Efeito fotovoltaico. 4. Fotoferroelétricos. 5. Ferroelétricos fotovoltaicos. I. Cava, Sergio da Silva, orient. II. Moreira, Mario Lucio, coorient. III. Título.

CDD : 620.11063

Carolina Elicker

Influência da inserção dos íons Bi^{3+} , La^{3+} , Fe^{3+} e Mn^{3+} na distorção da rede cristalina, redução do *bandgap* e efeito fotovoltaico do KNbO_3

Tese apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Centro de Desenvolvimento Tecnológico, Universidade Federal de Pelotas.

Data da Defesa: 01/12/2017

Banca examinadora:

Prof. Dr. Sergio da Silva Cava (Orientador)

Doutor em Química pela Universidade Federal de São Carlos

Prof. Dr. Mario Lucio Moreira (Co-orientador)

Doutor em Química pela Universidade Federal de São Carlos

Prof. Dr. Antonio Feteira (Co-orientador)

Doutor em Engenharia de Materiais pela University of Sheffield

Prof. Dr. Marcelo Barbalho Pereira

Doutor em Ciência dos Materiais pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Prof. Dr. Antonio Eduardo Martinelli

Doutor em Engenharia de Materiais e Metalúrgica pela McGill University

Prof. Dr. Rubens Camaratta

Doutor em Ciência e Tecnologia de Materiais pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Profa. Dra. Cristiane Wienke Raubach Ratmann

Doutora em Química pela Universidade Federal de São Carlos

Agradecimentos

Aos meus pais, Sergio e Ana Cristina, e à minha irmã Camila, pelo amor e incentivo.

Ao meu noivo Guilherme, meu companheiro na vida e na ciência, por ser meu porto seguro e devolver minha sanidade nos muitos momentos em que pensei em desistir.

À minha família e família de Guilherme pelo apoio incondicional.

Ao meu orientador Sergio da Silva Cava pela oportunidade, suporte e orientação.

Ao meu co-orientador Mario Lucio Moreira pela orientação e valiosas discussões.

Ao meu co-orientador e supervisor de doutorado sanduíche Antonio Feteira pela indescritível oportunidade de poder vivenciar o dia-a-dia de uma universidade no exterior. À Cristina e Anees pelos ensinamentos e auxílio durante o doutorado sanduíche, e a Giorgio pelas medidas de refletância.

Ao Materials and Engineering Research Institute e à Sheffield Hallam University, por me receber de braços abertos. À Clare, Corrie, Rachel e Gail, que tornaram toda a burocracia apenas um pequeno obstáculo. Aos técnicos Tony, Paul, Deeba, Gary e Jeremy pelo imensurável auxílio e paciência.

Aos colegas e amigos do Grupo de Pesquisa em Crescimento de Cristais Avançados e Fotônica (CCAF) pelo crescimento pessoal e profissional. Especialmente à Suelen pela amizade, e a Cristian e Luciano pelos ensinamentos e auxílio na montagem e medidas dos dispositivos fotovoltaicos.

Ao CNPq e Programa Ciência sem Fronteiras pela bolsa de Doutorado Sanduíche concedida. À CAPES e Fapergs pelo auxílio financeiro.

E a você, que está dedicando um pouquinho do seu tempo na leitura desta tese.

MUITO OBRIGADA.

Resumo

ELICKER, Carolina. **Influência da inserção dos íons Bi^{3+} , La^{3+} , Fe^{3+} e Mn^{3+} na distorção da rede cristalina, redução do *bandgap* e efeito fotovoltaico do KNbO_3** . 2017. 69 p. Tese (Doutorado) – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas.

O sol é uma fonte renovável de energia virtualmente ilimitada e com potencial para substituir os combustíveis fósseis. A conversão de energia solar em eletricidade é possível devido ao efeito fotovoltaico presente em materiais que constituem as chamadas células solares ou células fotovoltaicas. A assimetria devido à polarização elétrica espontânea promove efeito fotovoltaico em materiais ferroelétricos, tornando possível a criação de células fotoferroelétricas para captação e conversão de energia solar em eletricidade. Muito embora materiais ferroelétricos como titanato zirconato de chumbo (PZT) e ferrita de bismuto (BiFeO_3) estejam sendo extensamente investigados, pouco se conhece a respeito do potencial de utilização de niobato de potássio (KNbO_3) neste tipo de aplicação. Este trabalho investiga de maneira inédita a síntese e caracterização dos compostos $(1-x)\text{KNbO}_3-x\text{ABO}_3$, onde $A = \text{Bi}$ ou La , $B = \text{Fe}$ ou Mn e $x = 0; 0,01; 0,02; 0,04; 0,08; 0,16; 0,32$, a distorção causada pela inserção dos íons Bi^{3+} ou La^{3+} e Fe^{3+} ou Mn^{3+} na rede cristalina, na polarização e na redução do *bandgap* do KNbO_3 , bem como sua aplicação em dispositivos ferroelétricos fotovoltaicos. Difração de raios-X e espectroscopia Raman revelaram alterações na rede cristalina do KNbO_3 com o aumento de x em todas as composições, além da manutenção da ordem de polarização de longo alcance (ferroeletricidade) em todas as amostras sintetizadas. O *bandgap* das composições mostrou-se continuamente reduzido com aumento de x em todas as composições, alcançando redução máxima de 0,9 eV na composição $0,68\text{KNbO}_3-0,32\text{BiFeO}_3$. Observou-se clara alteração no comportamento da curva I-V do KNbO_3 em comparação com suas soluções sólidas. Particularmente, as amostras $0,68\text{KNbO}_3-0,32\text{BiFeO}_3$, $0,68\text{KNbO}_3-0,32\text{LaFeO}_3$, $0,92\text{KNbO}_3-0,08\text{BiMnO}_3$ e $0,84\text{KNbO}_3-0,16\text{LaMnO}_3$ apresentaram comportamento diodo esperado de células solares. A amostra $0,92\text{KNbO}_3-0,08\text{BiMnO}_3$ resultou na melhor combinação de resultados de corrente e tensão, 0,6 μA e 0,16 V, respectivamente. Este resultado é o melhor reportado dentre os compostos semelhantes já estudados.

Palavras-chave: niobato de potássio, redução de *bandgap*, efeito fotovoltaico, fotoferroelétricos, ferroelétricos fotovoltaicos.

Abstract

ELICKER, Carolina. **Influence of the insertion of Bi^{3+} , La^{3+} , Fe^{3+} and Mn^{3+} ions on crystal lattice distortion, *bandgap* reduction and photovoltaic effect of KNbO_3 .** 2017. 69 p. Thesis – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas.

Sunlight is a renewable source of energy, virtually ilimited and with potential to replace fossil fuels. The conversion of sunlight in electricity is possible due to photovoltaic effect present in materials used in solar cells, also known as photovoltaic cells. The asymmetry due to spontaneous electrical polarization promotes photovoltaic effect in ferroelectric materials, making possible the creation of photoferroelectric devices for energy harvesting. Although ferroelectric materials such as PZT and BiFeO_3 are being extensively investigated, only little research is being done about the potential use of KNbO_3 in such usage. This work investigates in an unprecedented way the synthesis and characterization of the compounds $(1-x)\text{KNbO}_3-x\text{ABO}_3$, where $A = \text{Bi}$ or La , $B = \text{Fe}$ or Mn and $x = 0; 0.01; 0.02; 0.04; 0.08; 0.16; 0.32$; the distortion caused by insertion of the ions Bi^{3+} or La^{3+} and Fe^{3+} or Mn^{3+} into KNbO_3 crystal lattice, its polarization and *bandgap* reduction, as well as its application in ferroelectric photovoltaic devices. X-rays diffraction and Raman spectroscopy revealed alterations in crystal lattice of KNbO_3 when increasing x , as well as the maintenance of long range polar order (i.e. ferroelectricity) in all synthesized compositions. The *bandgap* of the compositions showed to be continuously narrowed when increasing x for all compositions, reaching maximum reduction of 0.9 eV for $0.68\text{KNbO}_3-0.32\text{BiFeO}_3$. There was a clear alteration in the behavior of the I–V curve of KNbO_3 compared to its solid solutions. Particularly, samples $0.68\text{KNbO}_3-0.32\text{BiFeO}_3$, $0.68\text{KNbO}_3-0.32\text{LaFeO}_3$, $0.92\text{KNbO}_3-0.08\text{BiMnO}_3$ and $0.84\text{KNbO}_3-0.16\text{LaMnO}_3$ showed diode behavior expected for solar cells. Sample $0.92\text{KNbO}_3-0.08\text{BiMnO}_3$ resulted in the best combination of current and voltage results, 0.6 μA and 0.16 V, respectively. This result is the best reported among similar compounds already studied.

Key-words: Potassium niobate, *bandgap* narrowing, photovoltaic effect, photoferroelectrics, ferroelectric photovoltaics.

Lista de Figuras

Figura 1	Estrutura do óxido tipo perovskita abaixo da T_C (a) e visão lateral do octaedro BO_6 com o átomo B deslocado da posição central ao longo do eixo c (b) (LIMA, 2011).	13
Figura 2	Representação esquemática dos domínios ferroelétricos: domínios dispostos aleatoriamente na ausência de um estímulo externo (a); orientação na mesma direção do estímulo externo aplicado (b) e dipolos permanecem orientados após a retirada do estímulo (c) (NAHIME, 2007).	14
Figura 3	Arquiteturas de dispositivos FE–PV (Adaptado de Qin <i>et al.</i> , 2008).	15
Figura 4	Constante dielétrica e transições polimórficas do KN (Adaptado de Shirane <i>et al.</i> , 1954).	19
Figura 5	Ciclos de histerese ferroelétrica e valores de polarização espontânea do KN em: 220 C, $P_S = 1,33 \times 10^{-6} \text{ C cm}^{-2}$ (a); 237 C, $P_S = 0,92 \times 10^{-6} \text{ C cm}^{-2}$ (b); 329 C, $P_S = 3,03 \times 10^{-6} \text{ C cm}^{-2}$ (c); 410 C, $P_S = 3,78 \times 10^{-6} \text{ C cm}^{-2}$ (d); 472 C, o cristal é cúbico (e) (Adaptado de Matthias e Remeika, 1951).	19
Figura 6	Distorções atômicas do Nb no centro do octaedro NbO_6 na estrutura KN: fase cúbica (átomo centrosimétrico) (a); fase tertragonal (b); fase ortorrômbica (c) e fase romboédrica (d). Os deslocamentos foram exagerados nas representações, o átomo de Nb em (d), por exemplo, não se desloca para fora do octaedro (Adaptado de Hewat, 1973).	20
Figura 7	Diagrama de fases do sistema K_2CO_3 ou $K_2O-Nb_2O_3$ (Adaptado de Reisman e Holtzberg, 1955).	21
Figura 8	Imagens de microscopia eletrônica de varredura das amostras $(1-x)KNbO_3-xBiFeO_3$	66
Figura 9	Imagens de microscopia eletrônica de varredura das amostras $(1-x)KNbO_3-xLaFeO_3$	67
Figura 10	Imagens de microscopia eletrônica de varredura das amostras $(1-x)KNbO_3-xBiMnO_3$	68
Figura 11	Imagens de microscopia eletrônica de varredura das amostras $(1-x)KNbO_3-xLaMnO_3$	69

MANUSCRITO 1

Figure 1	Schematic drawing of the FEPV device.	28
Figure 2	X–rays diffractogram of synthesized KN (a) and detailed peak at $35 - 38 2\theta$ (b).	28
Figure 3	SEM image of as-fired KN.	29

Figure 4	Temperature dependence of Raman spectras for synthesized KN measured from -180 to 280 °C (a) and detailed spectras at 150 – 300 cm^{-1} (b).	29
Figure 5	Temperature dependence of the relative permittivity for synthesized KN.	30
Figure 6	Temperature dependence of electric field induced polarization for synthesized KN.	31
Figure 7	Tauc plot for synthesized KN.	32
Figure 8	I–V curve for synthesized KN (a) and detailed curve (b); equivalent electric circuit of the FEPV device (<i>inset</i>).	32

MANUSCRITO 2

Figure 1	X–rays diffractiogram of KNBF and KNLF ceramics (a,c) and detailed peaks (b,d).	39
Figure 2	Raman spectras for KNBF (a) KNLF (b) ceramics.	40
Figure 3	Tauc plots for KNBF (a) and KNLF (b) ceramics.	41
Figure 4	I–V curves for KNBF $x = 0.16$ (a), KNBF $x = 0.32$ (b), KNLF $x = 0.16$ (c) and KNLF $x = 0.32$ (d). <i>Insets</i> in each figure show detailed curves.	42

MANUSCRITO 3

Figure 1	X–rays diffractiogram of KNBM and KNLM ceramics (a,c) and detailed peaks (b,d).	62
Figure 2	Raman spectras for KNBM (a) KNLM (b) ceramics.	62
Figure 3	Tauc plots for KNBM (a) and KNLM (b) ceramics.	63
Figure 4	I–V curves for KNBM $x = 0.08$ (a), KNBM $x = 0.16$ (b), KNLM $x = 0.08$ (c) and KNLM $x = 0.16$ (d). <i>Insets</i> in each figure show detailed curves.	63

Sumário

1. INTRODUÇÃO	11
2. OBJETIVOS	13
2.1 Objetivo Geral	13
2.1.1 Objetivos específicos	13
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	14
3.1 Materiais ferroelétricos	14
3.2 Dispositivos ferroelétricos fotovoltaicos (FEPV)	15
3.3 Engenharia de <i>bandgap</i>	18
3.4 Niobato de potássio	19
4. MANUSCRITO 1 - Photovoltaic response in ferroelectric KNbO₃	26
5. MANUSCRITO 2 - <i>Bandgap</i> narrowing in KNbO₃–AFeO₃ (A = Bi³⁺ or La³⁺) ceramics and their photoresponse	37
6. MANUSCRITO 3 - <i>Bandgap</i> narrowing in KNbO₃-AMnO₃ (A = Bi³⁺ or La³⁺) ceramics and their photoresponse	46
7. CONCLUSÕES GERAIS	56
8. TRABALHOS FUTUROS	57
Referências	58
Anexos	66
Anexo A – Microscopia Eletrônica de Varredura das cerâmicas sinterizadas	67

1. INTRODUÇÃO

A energia solar está rapidamente se tornando uma das principais fontes de energia alternativa devido ao fato de que, enquanto as reservas de combustíveis fósseis são limitadas, não há nenhuma limitação à disponibilidade de energia solar (SAGADEVAN, 2013). O sol fornece anualmente para a atmosfera terrestre 3×10^{24} J de energia, cerca de 10.000 vezes mais do que a população global consome atualmente. Assim sendo, cobrindo 0,1% da superfície terrestre com células solares com eficiência de conversão de energia solar em eletricidade de 10%, seria o suficiente para satisfazer a necessidade mundial de energia (GRÄTZEL, 2001). A captação e conversão de energia solar em eletricidade é feita em dispositivos chamados células solares ou células fotovoltaicas. Segundo Lopez (2012), a conversão ocorre nestes dispositivos através dos efeitos da radiação sobre determinados materiais, particularmente os semicondutores. Dentre estes efeitos destaca-se o fotovoltaico, onde o aparecimento da diferença de potencial, a partir da absorção da luz, se dá nos extremos de uma estrutura de material semicondutor. Já a origem do efeito fotovoltaico em materiais ferroelétricos é devido à assimetria oriunda da polarização elétrica espontânea apresentada por esta classe de materiais (FRIDKIN, 2001), tornando possível a criação de células ferroelétricas fotovoltaicas para captação e conversão de energia solar em eletricidade.

Os materiais ferroelétricos mais estudados atualmente são óxidos pertencentes a uma classe de materiais denominada perovskitas, com fórmula geral ABO_3 . Óxidos do tipo perovskita possuem elevado *bandgap* (3 – 5 eV), atribuído à grande diferença de eletronegatividade entre o oxigênio e metais de transição, e às características fundamentais das ligações metal–oxigênio A–O e B–O (GRINBERG *et al.*, 2013), o que os torna aptos a captar apenas energia com comprimento de onda menor que 400 nm, correspondente a cerca de 3,5% do espectro solar (YUAN *et al.*, 2014). Todavia, embora o efeito fotovoltaico nos materiais ferroelétricos resulte em baixas taxas de conversão de energia solar em eletricidade, Yang e colaboradores (2010) salientam que estes podem ser significativamente aumentados quando a energia incidente supera o *bandgap* do material. Isto indica que materiais fotoferroelétricos tem potencial para um futuro brilhante no campo de células solares (KREISEL, ALEXE e THOMAS, 2012), sendo desejável a utilização de materiais

com *bandgaps* engenheirados, o que efetivamente possibilita seu emprego como material captador de energia solar em dispositivos fotovoltaicos.

Niobato de potássio (KNbO_3 , KN) é um material ferroelétrico bem conhecido, com uma estrutura tipo perovskita, que atraiu considerável atenção devido às suas propriedades piezoelétricas e eletro-ópticas. Desde então, muitos estudos se dedicam à elucidação de suas propriedades físicas, mecanismos de crescimento de cristais e estrutura cristalina, dentre outras características (KOMATSU *et al.*, 2014; SHOMRAT *et al.*, 2015). Entretanto, não existem reportes acerca de investigações mais aprofundadas das propriedades deste material visando sua aplicação em células solares. Recentemente, o *bandgap* do niobato de potássio provou ser continuamente reduzido através da inserção de elementos dopantes na estrutura do material (GRINBERG *et al.*, 2013; PASCUÁL-GONZÁLEZ, SCHILEO e FETEIRA, 2016; PASCUAL-GONZÁLEZ *et al.*, 2017). Desta forma, a utilização de niobato de potássio em células solares é uma alternativa real e promissora, que necessita de estudos acerca da sua aplicabilidade e rentabilidade.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

- Síntese dos compostos $(1-x)\text{KNbO}_3-x\text{ABO}_3$, onde $A = \text{Bi}$ ou La , $B = \text{Fe}$ ou Mn e $x = 0; 0,01; 0,02; 0,04; 0,08; 0,16; 0,32$, via solução sólida e caracterização das propriedades estruturais e elétricas.

2.1.1 Objetivos específicos

- Investigação do efeito da inserção dos íons Bi^{3+} , La^{3+} e Fe^{3+} Mn^{3+} na distorção da rede cristalina e na polarização do KNbO_3 ;
- Investigação do efeito da inserção dos íons Bi^{3+} , La^{3+} e Fe^{3+} Mn^{3+} na redução do *bandgap* do KNbO_3 ;
- Investigação do potencial dos compostos $(1-x)\text{KNbO}_3-x\text{ABO}_3$ em dispositivos ferroelétricos fotovoltaicos.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Materiais ferroelétricos

Ferroeletricidade é definida como a polarização elétrica espontânea reversível, cuja magnitude e direção pode ser alterada através da variação de temperatura, pressão, campo elétrico, deformação e composição química (KREISEL, ALEXE e THOMAS, 2012). Os materiais ferroelétricos mais estudados atualmente são os que apresentam estrutura cristalina do tipo perovskita, que pode ser vista na Figura 1, e fórmula geral ABO_3 . O elemento A pode ser um cátion mono-, di- ou trivalente e B um cátion penta-, tetra- ou trivalente. Os átomos do elemento A ocupam os vértices do tetraedro, enquanto os átomos de oxigênio estão localizados nas faces do tetraedro formando uma estrutura octaedral (LIMA, 2011).

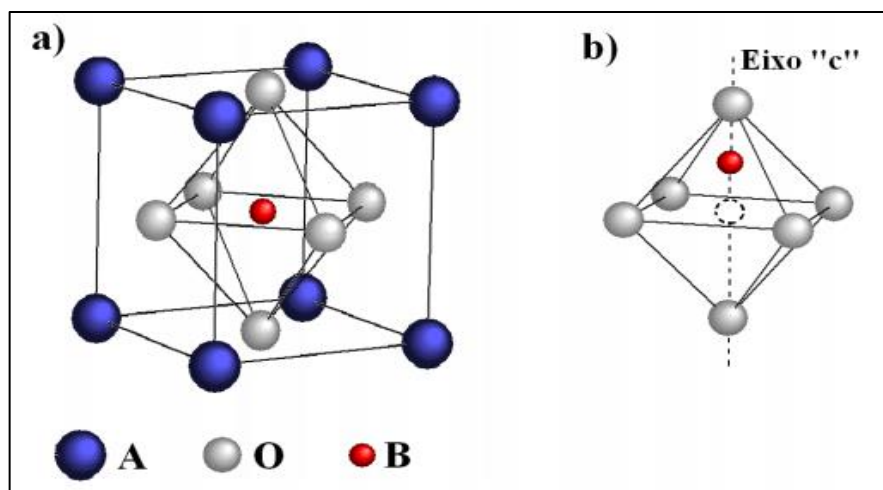


Figura 1 – Estrutura do óxido tipo perovskita abaixo da temperatura de Curie (a) e visão lateral do octaedro BO_6 com o átomo B deslocado da posição central ao longo do eixo c (b) (LIMA, 2011).

Perovskitas ferroelétricas possuem o átomo do elemento B localizado no centro do octaedro e do tetraedro, Figura 1(a), não havendo formação de momento de dipolo resultante no material, quando acima da temperatura de Curie, isto é, da temperatura acima da qual o material ferroelétrico perde a sua polarização

espontânea. Em temperaturas abaixo da temperatura de Curie, o átomo B sofre deslocamento em relação ao eixo c, Figura 1(b), gerando densidades de carga nos oxigênios extremos do octaedro, conferindo um momento de dipolo resultante, originando a propriedade ferroelétrica nesses materiais (LIMA, 2011).

Em um cristal ferroelétrico todos os dipolos deveriam possuir a mesma orientação, entretanto, em um cristal ferroelétrico não polarizado, os domínios ferroelétricos apresentam orientações aleatórias, como indicado na Figura 2(a), exibindo uma polarização total nula do ponto de vista macroscópico. A aplicação de um estímulo externo faz com que todos os domínios tendam a assumir a mesma orientação em relação ao campo elétrico aplicado, Figura 2(b), levando a uma máxima orientação dos dipolos elétricos. Com a remoção do estímulo externo, a maioria dos domínios ferroelétricos tende a permanecer orientado, ilustrado na Figura 2(c) (NAHIME, 2007).

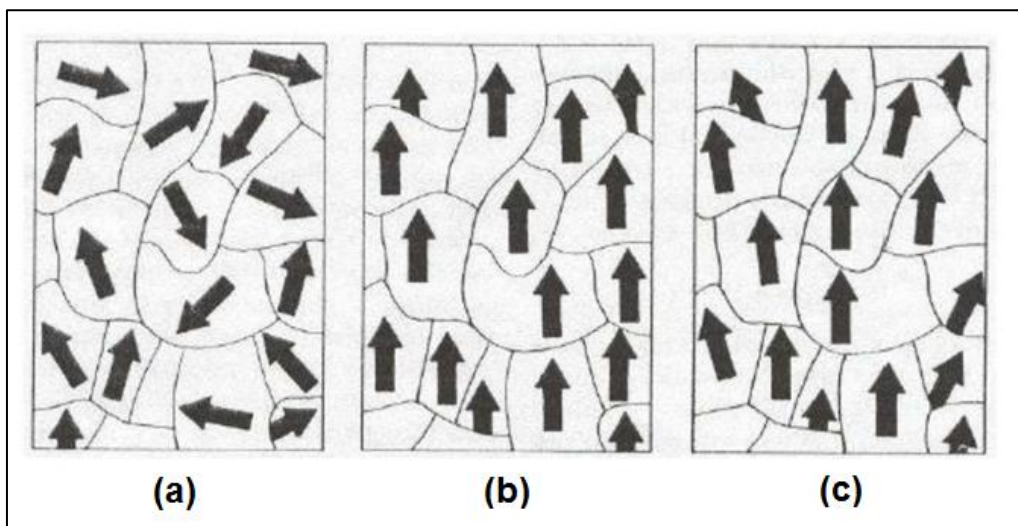


Figura 2 – Representação esquemática dos domínios ferroelétricos: domínios dispostos aleatoriamente na ausência de um estímulo externo (a); orientação na mesma direção do estímulo externo aplicado (b) e dipolos permanecem orientados após a retirada do estímulo (c) (NAHIME, 2007).

3.2 Dispositivos ferroelétricos fotovoltaicos (FEPV)

A conversão de luz em energia elétrica em materiais ferroelétricos foi imaginada no final dos anos 70 por Vladimir M. Friedkin, que vislumbrou um cristal fotoferroelétrico como uma potencial célula solar (BUTLER, FROST e WALSH, 2015), cuja arquitetura é apresentada na Figura 3.

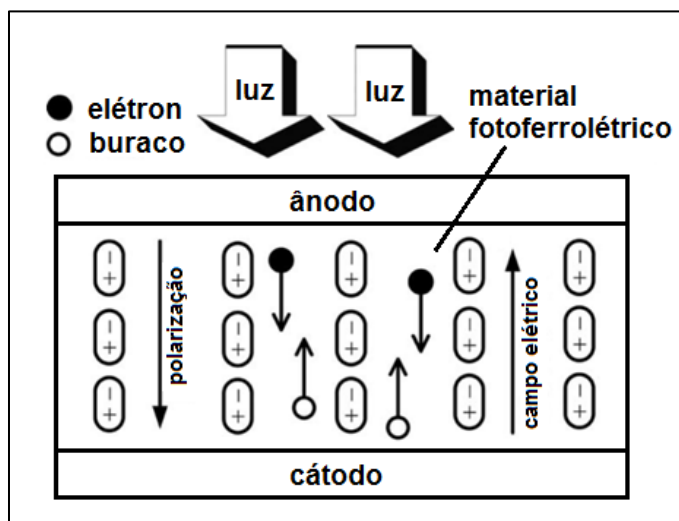


Figura 3 – Arquiteturas de dispositivos FEPV (Adaptado de Qin *et al.*, 2008).

A origem do efeito fotovoltaico em materiais ferroelétricos é controversa (YUAN *et al.*, 2014). A assimetria dos materiais ferroelétricos devido a polarização elétrica espontânea promove efeito fotovoltaico denominado **efeito fotovoltaico em bulk** (*bulk photovoltaic effect*, BPE), presente em todos os materiais fotoferroelétricos (FRIDKIN, 2001). Adicionalmente, os já mencionados domínios ferroelétricos orientados favorecem a separação e o transporte das cargas captadas.

A fototensão e fotocorrente em dispositivos FEPV são dependentes de vários fatores. Brody (1973) demonstrou que quando $(\text{Ba}_{0,95}\text{Ca}_{0,05})\text{TiO}_3$ está sob iluminação, a fotocorrente é proporcional a intensidade luminosa, enquanto a fototensão é independente desta. A fototensão, entretanto, é dependente da polarização remanescente do material e da temperatura (BRODY, 1973). O modelo teórico de Qin e colaboradores (2007) constatou que em filmes finos de $(\text{Pb}_{0,97}\text{La}_{0,03})(\text{Zr}_{0,52}\text{Ti}_{0,48})\text{O}_3$ a fotocorrente aumenta com o aumento do campo elétrico interno e/ou polarização remanescente. Estes autores também demonstraram que a fotocorrente aumenta exponencialmente com o decréscimo da espessura do filme

ferroelétrico, o que foi confirmado em experimentos subsequentes. A espessura ideal depende, todavia, do material ferroelétrico e dos eletrodos empregados (QIN *et al.*, 2007). Choi e colaboradores (2009) observaram fotocorrente máxima em filmes de BiFeO_3 quando uma luz polarizada é incidida ao longo da polarização do material e mínima quando esta é incidida perpendicularmente. Ichiki e colaboradores (2005) observaram que filmes de $(\text{Pb},\text{La})(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ com orientação (001) exibem condutividade no escuro, fotocondutividade e coeficiente fotovoltaico maiores em relação a filmes com orientação (111).

Yang e colaboradores (2010) observaram que em filmes de BiFeO_3 a fototensão aumenta linearmente com o aumento de domínios de parede orientados ao longo da direção de polarização, e diminui com os domínios de parede orientados perpendiculares à direção de polarização. Esta descoberta recebeu o nome de **efeito de domínios de parede** (*domain wall effect*, DWE). Segundo os autores, os domínios de parede submetidos à iluminação atuam como geradores de fototensão conectados em série, onde a fotocorrente é contínua e a fototensão é acumulada ao longo da direção de polarização. Este mecanismo é análogo ao conceito de células solares ligadas em série, onde a tensão total gerada por uma célula é a soma de cada subcélula.

Efeito fotovoltaico devido às interfaces eletrodo/ferroelétrico também pode influenciar a eficiência de um dispositivo fotovoltaico. O **efeito de despolarização de campo** (*depolarization field effect*, DFE) ocorre porque, quando um material ferroelétrico é posto entre dois eletrodos condutores ou semicondutores, cargas inerentes às polarizações espontânea e remanescente são induzidas na superfície do material ferroelétrico. Estas cargas não são completamente compensadas pelas cargas livres dos eletrodos, induzindo um campo de despolarização dentro da camada ferroelétrica, com direção oposta à polarização espontânea (MEHTA, SILVERMAN e JACOBS, 1973). A despolarização de campo depende da espessura da camada ferroelétrica: camadas menos espessas resultam em maior campo despolarizado. Desta forma, o DFE pode desempenhar um papel importante na resposta fotovoltaica apenas quando os filmes ferroelétricos são finos (< 100 nm), mas será muito baixo para influenciar o efeito fotovoltaico em bulk dos cristais ferroelétricos (BATRA, WURFEL e SILVERMAN, 1973).

Junções Schottky metal–semicondutor produzem campo elétrico interno que separam pares elétron–buraco. Em células solares convencionais, isto acontece na zona de depleção da junção *pn*. Já em células fotoferroelétricas, ocorre em ambas as interfaces eletrodo/ferroelétrico/eletrodo e recebe o nome de **efeito de contato Schottky** (*Schottky contact effect*, SCE) (CAO *et al.*, 2012a). O efeito de junção Schottky é independente da direção de polarização dos materiais ferroelétricos, muito embora a direção possa ser alterada juntamente com a polarização espontânea quando da aplicação de um campo elétrico externo (ZHANG *et al.*, 2013; ZHENG *et al.*, 2008). Geralmente a fotocorrente gerada através deste efeito é ausente quando o dispositivo tem dois eletrodos iguais, uma vez que a fototensão de duas junções Schottky possuem polarizações opostas e se cancelam (YUAN *et al.*, 2014).

3.3 Engenharia de *bandgap*

Materiais ferroelétricos usualmente consistem de uma microestrutura complexa de domínios com diferentes orientações e são tipicamente isolantes devido ao seu grande *bandgap* (CHOI *et al.*, 2009). Óxidos do tipo perovskita possuem *bandgap* tipicamente entre 3 – 5 eV (GRINBERG *et al.*, 2013), possibilitando apenas a captação de energia com comprimento de onda menor que 400 nm, o que corresponde a cerca de 3,5% do espectro solar (YUAN *et al.*, 2014). Entretanto, a investigação de óxidos complexos com *bandgap* engenheirado pode levar a grandes avanços nesta área (KREISEL, ALEXE e THOMAS, 2012).

A utilização de soluções sólidas ou dopagens é uma estratégia bastante utilizada para a redução do *bandgap*. Nesta abordagem, há a imposição de uma banda de menor energia localizada abaixo da banda de condução através da inserção de elementos aliovalentes na rede cristalina do material (BAK *et al.*, 2002). Cátions de metais de transição diferentes são inseridos nas posições A e/ou B da perovskita, um promovendo a ferroeletricidade e outro promovendo absorção na faixa do visível do espectro eletromagnético (GRINBERG *et al.*, 2013), que

corresponde a 40% do espectro solar e pode aumentar significativamente a eficiência de dispositivos FEPV.

Outra abordagem é a fabricação de um fotoeletrodo em camadas alternadas, onde as camadas são de diferentes materiais, com diferentes *bandgaps* e, conseqüentemente, diferentes regiões de absorção do espectro eletromagnético. De maneira semelhante e inédita, Nechache e colaboradores (2014) fabricaram um dispositivo fotovoltaico multicamadas com o mesmo material, $\text{Bi}_2\text{FeCrO}_6$, com cada camada absorvendo em uma diferente região do espectro eletromagnético. A eficiência deste dispositivo é a maior já reportada para dispositivos fotoferroelétricos, alcançando 8,1% de eficiência de conversão de luz solar em eletricidade.

3.4 Niobato de potássio

O niobato de potássio (KNbO_3 , KN) possui estrutura do tipo perovskita e foi identificado como ferroelétrico por Berndt T. Matthias em 1949 (MATTHIAS, 1949). Este material é paraelétrico com uma estrutura cúbica ($Pm-3m$) acima da temperatura de Curie (435 °C). Na fase cúbica, os íons Nb^{5+} ocupam uma posição centro-simétrica no octaedro NbO_6 e esta fase não apresenta ciclo de histerese ferroelétrica. A constante dielétrica (permissividade relativa, ϵ_r) de monocristais de KN na temperatura de Curie exibem um máximo de ~ 4000 . A medida que a temperatura decresce a partir da temperatura de Curie, KN sofre uma série de transições da fase cúbica para três fases ferroelétricas, tetragonal ($P4mm$) (410 °C), ortorrômbica ($Amm2$) (200 °C), e romboédrica ($R3m$) (−50 °C), conforme pode ser visualizado na Figura 4. Todas estas fases apresentam ciclo de histerese ferroelétrica, apresentadas na Figura 5, onde é possível observar a redução da polarização à medida que a temperatura diminui. A origem da ferroeletricidade é devido ao deslocamento dos cátions Nb^{5+} em relação à sua posição centro-simétrica no octaedro NbO_6 ao longo das direções [100], [110] e [111] nas estruturas tetragonal, ortorrômbica e romboédrica, respectivamente, conforme pode ser visualizado na Figura 6. Esta distorção é devida à hibridização dos orbitais *d* vazios do Nb com os orbitais *p* de oxigênio. ϵ_r de monocristais de KN exibem um máximo

de ~ 2000 na transição de fases tetragonal–ortorrômbica e ~ 1000 à temperatura ambiente (fase ortorrômbica), e a polarização espontânea à temperatura ambiente foi reportada como $41 \pm 2 \mu\text{C cm}^{-2}$ (COHEN, 1992; GÜNTHER, 1977; LIANG *et al.*, 2009; LUISMAN, FETEIRA e REICHMAN, 2011; MATTHIAS e REMEIKA, 1951; SHIRANE *et al.*, 1954).

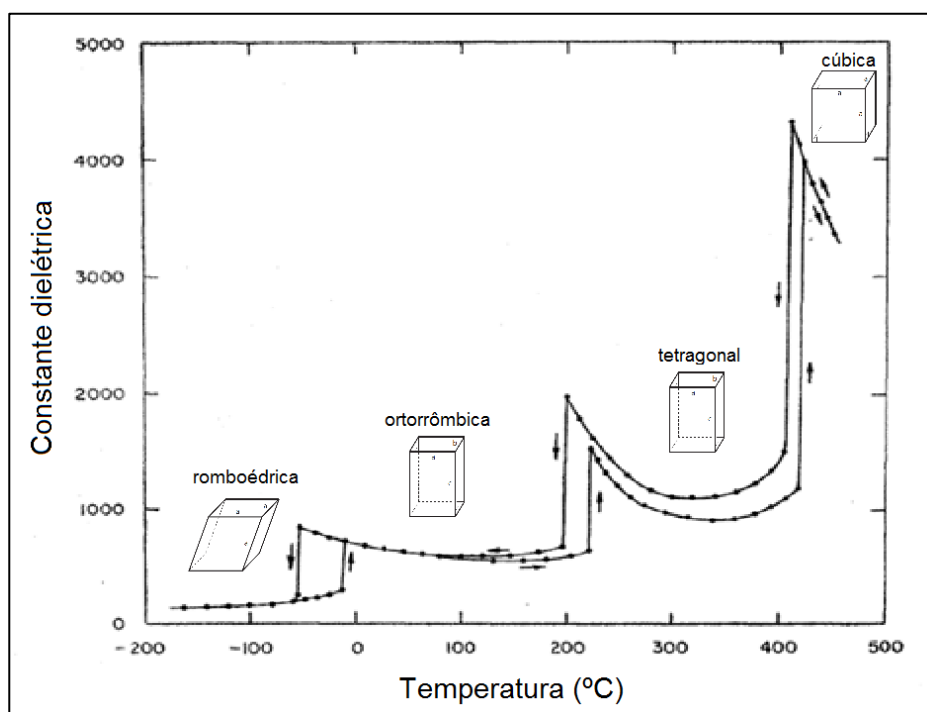


Figura 4 – Constante dielétrica e transições polimórficas do KN (Adaptado de Shirane *et al.*, 1954).

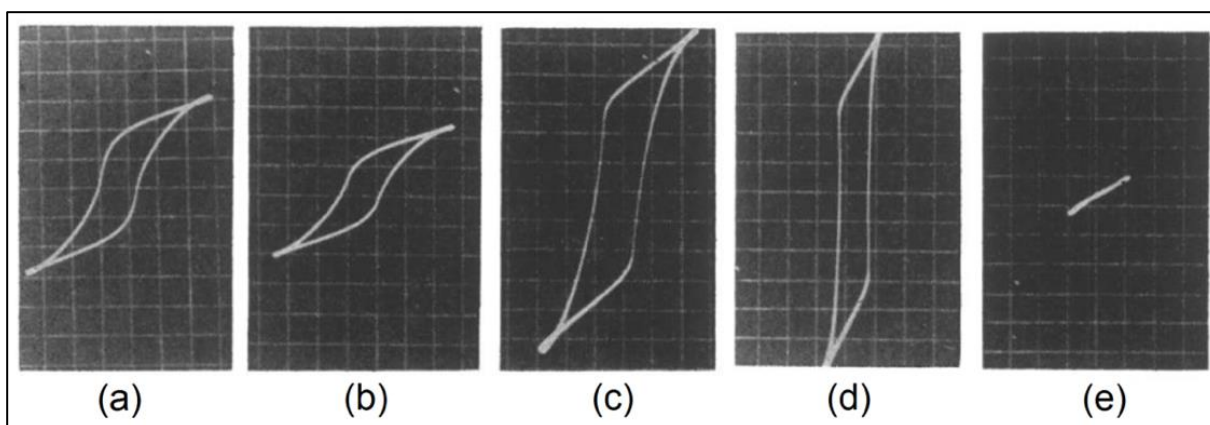


Figura 5 – Ciclos de histerese ferroelétrica e valores de polarização espontânea do KN em: 220 °C, $P_S = 1,33 \times 10^{-6} \text{ C cm}^{-2}$ (a); 237 °C, $P_S = 0,92 \times 10^{-6} \text{ C cm}^{-2}$ (b); 329 °C, $P_S = 3,03 \times 10^{-6} \text{ C cm}^{-2}$ (c); 410 °C, $P_S = 3,78 \times 10^{-6} \text{ C cm}^{-2}$ (d); e 472 °C, o cristal é cúbico (e) (Adaptado de Matthias e Remeika, 1951).

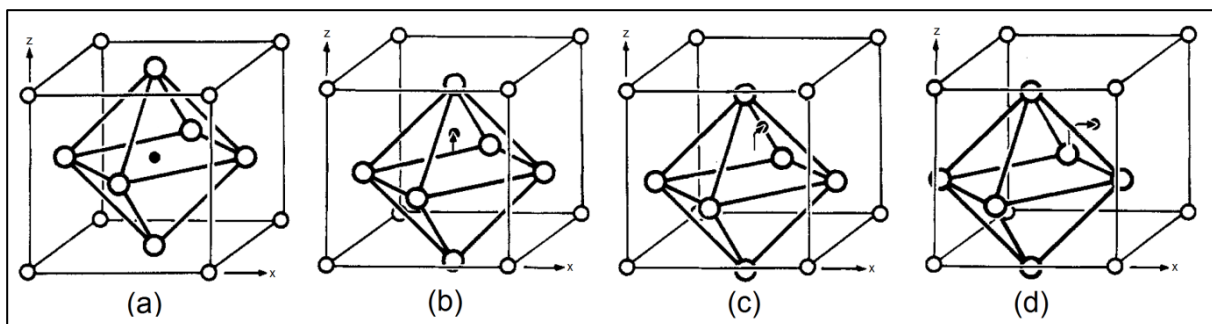


Figura 6 – Distorções atômicas do Nb no centro do octaedro NbO_6 na estrutura KN: fase cúbica (átomo centrosimétrico) (a); fase tetragonal (b); fase ortorrômbica (c) e fase romboédrica (d). Os deslocamentos foram exagerados nas representações, o átomo de Nb em (d), por exemplo, não se desloca para fora do octaedro (Adaptado de Hewat, 1973).

Comparado com monocristais, a preparação de cerâmicas sinterizadas tem mérito comercial, uma vez que sua produção em larga escala é mais fácil e possibilita a flexibilidade de forma (MASUDA, KAKIMOTO e OHSATO, 2004). Entretanto, a síntese de KN através da reação em estado sólido é desafiadora. O diagrama de fases K_2CO_3 ou $\text{K}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5$ pode ser visualizado na Figura 7. Sua obtenção é alcançada em condições bastante específicas. Adicionalmente, as diversas transições de fases e volatilização do potássio abaixo de 800 °C também podem impedir o crescimento de grandes monocristais e a obtenção de um corpo altamente denso após a sinterização. A volatilização de potássio é aumentada pela umidade do ambiente e mesmo em um ambiente com umidade controlada, a perda de potássio aumenta com o aumento da temperatura. Como resultado, a razão estequiométrica K/Nb muda, as vezes criando fases não desejadas (FLÜCKIGER e AREND, 1978; KUMADA *et al.*, 2007; MASUDA, KAKIMOTO e OHSATO, 2004; SHOMRAT *et al.*, 2015).

Muitas alternativas vem sendo investigadas para evitar mudanças na razão K/Nb e para a obtenção de corpos altamente densos. Métodos de síntese alternativos, tais como síntese hidrotermal (HAN *et al.*, 2008) e hidrotermal assistida por micro-ondas (PAULA *et al.*, 2008), precursores poliméricos (SIMÕES *et al.*, 2004), sol-gel (AMINI e SACKS, 1991; CAO *et al.*, 2012b) e co-precipitação (KIM e MATIJEVIĆ, 1991) tem sido empregados com sucesso para a obtenção de KN. Entretanto, a simplicidade da reação em estado sólido sobre os demais métodos de síntese continua encorajando sua utilização e adaptação.

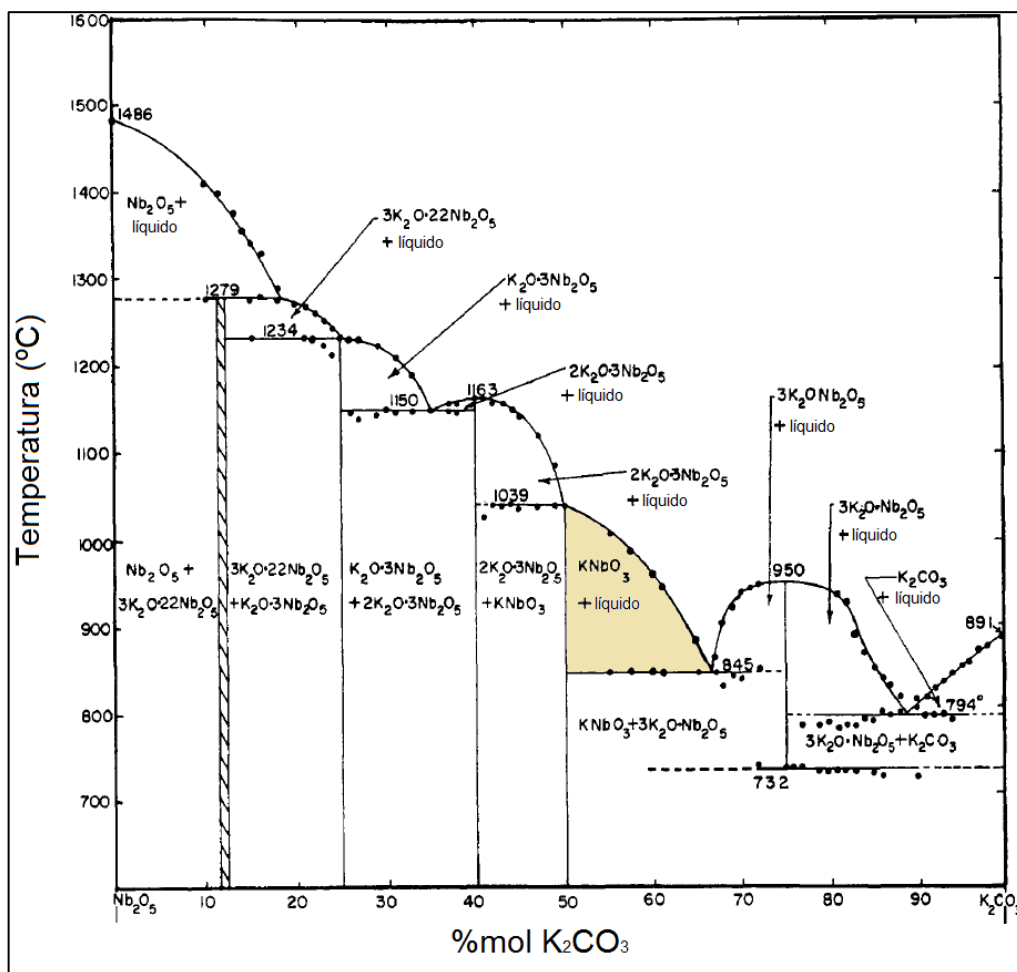


Figura 7 – Diagrama de fases do sistema K_2CO_3 ou K_2O - Nb_2O_5 (Adaptado de Reisman e Holtzberg, 1955).

Precursores de potássio alternativos ao carbonato de potássio na reação em estado sólido, tais como oxalato de potássio (CHAIYO *et al.*, 2011), bicarbonato de potássio (NAGATA *et al.*, 2012), hidróxido de potássio (MUTHURAJAN *et al.*, 2008) vem apresentando bons resultados na obtenção de KN. Adição de excesso de potássio na reação em estado sólido convencional para prevenir desbalanceamento da razão estequiométrica K/Nb também vem sendo investigada (ACKER, KUNGL e HOFFMANN, 2013).

Adicionalmente, embora diversas pesquisas reportem as características morfológicas e estruturais de cerâmicas KN, são poucos os que elucidam suas propriedades elétricas, essenciais para o emprego deste material em células solares. Simões e colaboradores (2004) fabricaram filmes finos de KN utilizando o método dos precursores poliméricos e deposição por *spin-coating* a 600 $^{\circ}\text{C}$.

Medidas elétricas indicaram polarização remanescente de $11 \mu\text{C cm}^{-2}$, campo coercitivo de 63 kV cm^{-1} e polarização espontânea de $70 \mu\text{C cm}^{-2}$. Birol, Damjanovic e Setter (2005) prepararam KN através da reação em estado sólido, com temperatura de calcinação 625°C e sinterização 1035°C . O comportamento da polarização em relação ao campo aplicado (P–E) foi investigada a temperatura ambiente, 50 , 70 , 90 , 100 e 110°C . Curvas P–E características foram obtidas em temperaturas de até 70°C . Acima desta temperatura, houve distorção da curva e aumento do valor de polarização remanescente. Os maiores valores de polarização remanescente foram obtidos a 70°C ($0,14 \text{ C m}^{-2}$), enquanto o campo coercitivo permanece com valores de cerca de $15,5 \text{ kV cm}^{-1}$.

Matsumoto e colaboradores (2008) sintetizaram $\text{KNbO}_3 + x \text{ MnCO}_2$ através de reação em estado sólido, com temperaturas de calcinação e sinterização de 600°C e 1000°C , respectivamente. Todas as amostras obtidas apresentaram densidade relativa $\geq 94\%$, muito embora o aumento da quantidade de manganês tenha dificultado a obtenção de corpos cerâmicos densos. Enquanto não foram observadas mudanças na estrutura cristalina e na microestrutura do material, foram observadas mudanças nas propriedades elétricas conforme o conteúdo de manganês. Curvas P–E revelam que quando $x = 0,2\%$ o ciclo de histerese é bem saturado e característico dos materiais ferroelétricos. A medida que aumenta a quantidade de manganês, o ciclo de histerese muda para um looping duplo.

Kakimoto, Masuda e Ohsato (2005) obtiveram $(1-x)\text{KNbO}_3-x\text{LaFeO}_3$ via reação em estado sólido, com temperaturas de calcinação e sinterização de $820 - 850^\circ\text{C}$ e $1020 - 1280^\circ\text{C}$, respectivamente. Foram observadas transições de fases ortorrômbica – tetragonal – cúbica de acordo com o conteúdo de LaFeO_3 , assim como modificação da curva de histerese ferroelétrica. A amostra contendo $0,002\%$ de LaFeO_3 apresentou a curva P–E com melhor saturação e maior polarização remanescente ($18 \mu\text{C cm}^{-2}$) quando comparada às amostras com 0 , $0,001$ e $0,004\%$ de LaFeO_3 . Masuda, Kakimoto e Ohsato (2004) produziram $0,998\text{KNbO}_3-0,002\text{LaFeO}_3 + x \text{ MnO}_2$ através de reação em estado sólido, com temperaturas de calcinação e sinterização de $820 - 850^\circ\text{C}$ e 1060°C , respectivamente. Os autores identificaram alteração na curva de histerese ferroelétrica com a adição de manganês, com redução da polarização remanescente (18 , 2 e $3 \mu\text{C cm}^{-2}$ quando $x = 0$, $0,25$ e $0,50\%$, respectivamente). Este

comportamento foi atribuído à migração dos defeitos causados pela flutuação de valência do manganês nas amostras sintetizadas.

A estrutura cristalina e propriedades elétricas de $(1-x)\text{KNbO}_3-x\text{BiFeO}_3 + 1\% \text{p MnO}$ foram investigadas por Choi e colaboradores (2012). As amostras foram sintetizadas por reação em estado sólido e sinterizadas a 150, 600 e 900 °C (calcinação) e a 1050, 1100 – 1110 °C (sinterização). Observou-se transição de fases ortorrômbica – pseudocúbica com o aumento da quantidade de BiFeO_3 . Curvas de histerese ferroelétrica demonstraram a mudança de formato *looping* duplo para curvas não saturadas com diminuição da polarização remanescente (para niobato de potássio puro em comparação com as composições $x = 0,005$ e $0,01\%$). Este comportamento foi atribuído aos menores tamanhos de grão presentes nas composições com BiFeO_3 .

Luisman, Feteira e Reichmann (2011) sintetizaram $(1-x)\text{KNbO}_3-x\text{BiYbO}_3$ via reação em estado sólido (temperaturas de calcinação e sinterização 700 – 900 °C e 1020 – 1040 °C, respectivamente) e observaram, através de difração de raios-X e espectroscopia Raman, estruturas com fase pseudocúbica quando $x = 0,20$ e $0,30$ &. A redução do *bandgap* do sistema $\text{KNbO}_3\text{--Bi(Yb,Me)O}_3$ (Me = Fe ou Mn) sintetizado via reação em estado sólido (temperaturas de calcinação e sinterização de 500 – 1000 °C e 1070 °C, respectivamente) foi investigado por Pascual-González, Schileo e Feteira (2016). Os autores observaram redução de 1 eV na composição $95\%\text{KNbO}_3\text{--}5\%\text{BiYbO}_3$, enfatizando que a presença de metais de transição não é uma condição necessária para reduzir o *bandgap*, como fora anteriormente sugerido por Grinberg e colaboradores (2013). Os mesmos autores, em trabalho posterior, investigaram a redução do *bandgap* no sistema $\text{KNbO}_3\text{--BiFeO}_3$, também sintetizado via reação no estado sólido. Foi observada redução de 3,66 para 2,75 eV e de 3,25 para 2,25 eV na composição $75\%\text{KNbO}_3\text{--}25\%\text{BiFeO}_3$ em comparação com niobato de potássio puro, para medições de *bandgap* direto e indireto, respectivamente (Pascual-González *et al.*, 2017).

Finalmente, Grinberg e colaboradores (2013) estudaram o sistema $(1-x)\text{KNbO}_3-x\text{Ba(Ni}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$, sintetizado através de reação no estado sólido, com temperatura de calcinação e sinterização de 900 °C e 1050 – 1250 °C, respectivamente. Foi observada transição de fases ortorrômbica – tetragonal –

cúbica quando $0,0 \leq x \leq 0,5$ e redução de *bandgap* de 3,8 eV, do composto puro, para 1,1 – 2,0 eV nas soluções sólidas. Particularmente, a amostra $x = 0,1$ % apresentou polaridade à temperatura ambiente e *bandgap* 1,39 eV. Medidas de corrente de curto circuito e tensão de circuito aberto demonstraram que a amostra $x = 0,1$ % apresenta fotorresposta controlável pela polarização induzida, considerada pelos autores muito maior em comparação com os materiais ferroelétricos clássicos $(\text{Pb,L a})(\text{Zr,T i})\text{O}_3$ e $(\text{Na,K})\text{NbO}_3$. A direção da fotocorrente foi revertida quando o material foi polarizado em direção oposta, comportamento considerado assinatura da separação de cargas excitadas em materiais ferroelétricos (GRINBERG *et al.*, 2013).

4. MANUSCRITO 1

Photovoltaic response in ferroelectric KNbO₃

Carolina Elicker^{a,b,*}, Cristina Pascual-González^b, Mario L. Moreira^a, Sergio S. Cava^a, Antonio Feteira^b

^a*Grupo de Pesquisa em Crescimento de Cristais Avançados e Fotônica, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, Brazil.*

^b*Christian Doppler Laboratory for Advanced Ferroic Oxides, Sheffield Hallam University, Sheffield, United Kingdom.*

Abstract

KNbO₃ ceramics were prepared by the solid-state reaction route and their structural, vibrational and electric characteristics were established. Room-temperature XRD analysis confirmed an orthorhombic crystal symmetry, whereas *in-situ* temperature dependent Raman spectroscopy analysis corroborated three consecutive structural phase transitions, which are responsible for dielectric anomalies in the temperature dependence of the relative permittivity. A direct *bandgap* of ~3.4 eV was estimated from diffuse reflectance measurements. All these results are in broad agreement with literature. Temperature dependence of electric field induced polarization revealed that KNbO₃ ceramic has typical ferroelectric response, with increased spontaneous polarization with increasing temperature. Finally, KNbO₃ ceramics exhibit photovoltaic response with low diode-like behavior.

Keywords: *potassium niobate; photoferroelectrics; ferroelectric photovoltaics.*

* Corresponding author at: Centro de Desenvolvimento Tecnológico, Universidade Federal de Pelotas, Rua Gomes Carneiro no. 1, 96010-610, Pelotas, Brazil. *E-mail* address: carolinaelicker@yahoo.com.br

Introduction

Most technologically important ferroelectric are oxides with a perovskite structure.¹ Perovskite-type oxide materials have interesting electrical and electrochemical properties, which make them great candidates in electronic devices for energy and modern technology.² The identification of potassium niobate (KNbO_3 , KN) as a ferroelectric perovskite was made by B. T. Matthias³ in late 40's and led to increasing interest in this material. Subsequent studies revealed that KN has 4 polymorphs: paraelectric cubic phase above Curie point and ferroelectric tetragonal, orthorhombic and rhombohedral phases below Curie point.⁴⁻⁶ In paraelectric cubic ($Pm-3m$) phase, Nb^{5+} cations occupy centro-symmetric position in NbO_6 octahedron. In tetragonal ($P4mm$), orthorhombic ($Amm2$) and rhombohedral ($R3m$) structures, Nb^{5+} cations are displaced from centro-symmetric position, along $[100]$, $[110]$ e $[111]$ directions, respectively, originating the ferroelectric propertie.⁷ KN has been found useful in many different areas of materials science research. This material exhibits low dielectric constants and large thickness coupling coefficient along certain non-polar directions, being considered advantageous for high frequency transducer applications.⁸ KN also have high electro-optic and nonlinear optical coefficients, attracting great interest for applications in optical waveguides, frequency doublers and holographic storage systems.⁹

Light-to-electricity energy conversion in ferroelectrics was envisioned in late 70's by V. M. Fridkin, who imagined a "photoferroelectric crystal" as a potential solar cell.¹⁰ A ferroelectric material shows reversible spontaneous electric polarization, which allows the separation of photo-excited carriers and produces photovoltages greater than their *bandgaps*, which may enable efficiencies beyond the maximum possible in a conventional *pn* junction solar cell.¹¹ Photovoltaic effect has been studied in ferroelectric materials such as BiFeO_3 ¹²⁻¹⁴ and PZT-based systems.¹⁵⁻¹⁷ This work deals with the synthesis and characterization of undoped ferroelectric potassium niobate, in particular with its photoferroelectric properties.

Materials and Methods

KN was synthesized by solid-state reaction using K_2CO_3 (Sigma-Aldrich, $\geq 99\%$) and Nb_2O_3 (Sigma-Aldrich, 99,9%) as precursor materials. Powders were weighted according required molar ratios and mixed in ball mill with Y-stabilized Zr balls and isopropanol P.A (Sigma-Aldrich). The mixture was dried, sieved and calcined twice in air at 800 °C for 4 h with a heating rate of 5 °C min⁻¹. Finely milled powder was uniaxially-pressed into pellets at with ~150 MPa and the green compacts were sintered in air at 1075 °C for 4 h with a heating rate of 3 °C min⁻¹.

Purity and crystal structure analysis were carried out by X-ray diffraction using a PANalytical™ Empyrean XRD set up with monochromatic $CoK\alpha_1$ radiation operated at 40 kV and 40 mA, in the 20–80 2θ range, step size of 0.013° and 600 s per step. Rietveld refinement was done with X'Pert HighScore Plus® software to determine lattice parameters. As-fired microstructure was investigated using a Scanning Electron Microscopy equipped with field emission gun (Nova Nano 200, FEI), with beam power 15 kV and spot size of 1.5. Long range polarization of KN in a range of temperatures was confirmed by Raman spectroscopy analysis (InVia, Renishaw), using 532 nm solid state laser (100 mW) in back-scattering geometry. Capacitance measurements were carried out with an Agilent LCR meter (model e4980A). *Bandgaps* were estimated by taking the DRUV-Vis spectra using a Shimadzu UV-VIS-NIR Spectrophotometer (model UV-3600 Plus) and using fine $BaSO_4$ powder as non-absorbing standard. Reflectance values were converted into energy (eV) using Wood and Tauc equation. Temperature-dependent electric field induced polarization was measured in an AixACCT TF 2000 equipment under 40 kV cm⁻¹. Finally, ferroelectric photovoltaic devices (FEPV) were built with layout FTO/ferroelectric KN/electrolyte/Carbon/FTO as shown in Figure 1. KN was deposited by casting and carbon was painted directly onto the FTO coated glass. Redox-couple I^-/I_3^- was used as electrolyte. I-V measurements were made under white light (210 – 1500 nm) (Ocean Optics, DH-2000) with a Keysight U2722A Source Measure Unit.

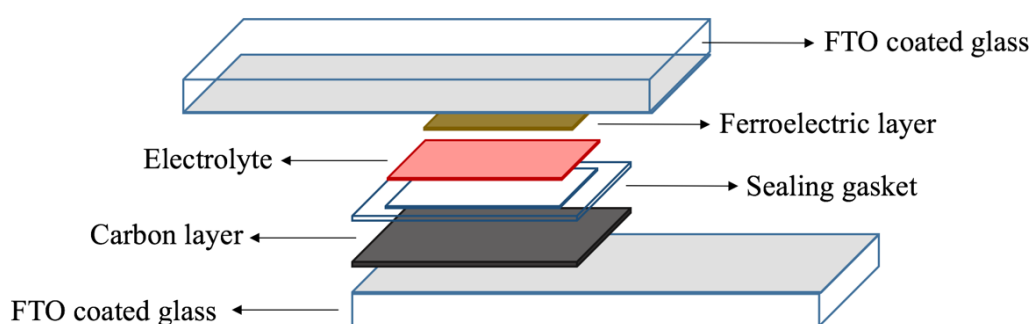


Figure 1 - Schematic drawing of the FEPV device.

Results and discussion

Figure 2 shows the room-temperature XRD data for synthesized KN. The material appears to be a single phase, with orthorhombic symmetry and $Amm2$ space group, as corroborated by the triplet shown in Figure 2(b).

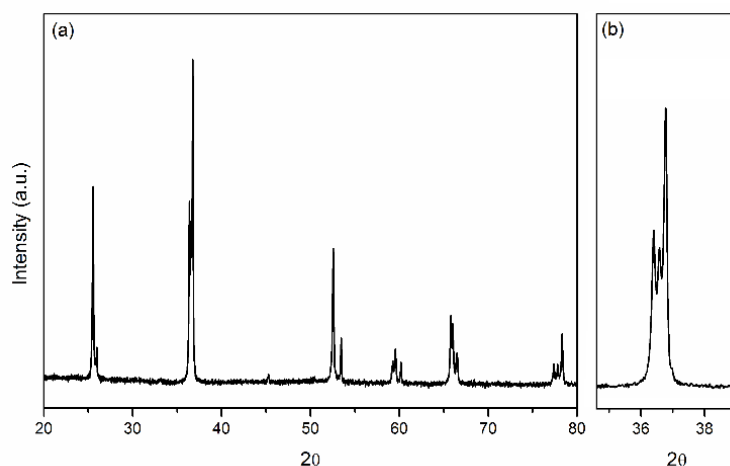


Figure 2 - X-rays diffractogram of synthesized KN (a) and detailed peak at 35 – 38 2θ (b).

Calculated lattice parameters were $a = 3.9707 \text{ \AA}$, $b = 5.6927 \text{ \AA}$ and $c = 5.7132 \text{ \AA}$, which are in broad agreement with ICSD card #190922. Density reached 88% of theoretical density calculated from XRD data. Scanning electron microscopy revealed

a bimodal surface microstructure for KN ceramics, encompassing mainly cube-shaped grains of two distinctive grain sizes, as illustrated in Figure 3.

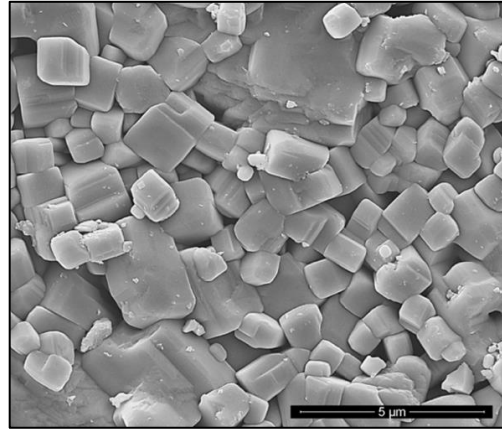


Figure 3 - SEM image of as-fired KN.

Vibrational modes visualized by Raman Spectroscopy in a range of temperatures (Figure 4) were assigned by Shen and co-workers¹⁸ for potassium niobate single crystals. From the group theory analysis, orthorhombic KN should exhibit 12 Raman active optical modes of $4A_1 + 4B_1 + 3B_2 + A_2$ symmetries, which can be separated into translational modes of isolated K^+ and internal modes of the NbO_6 octahedra.¹⁹

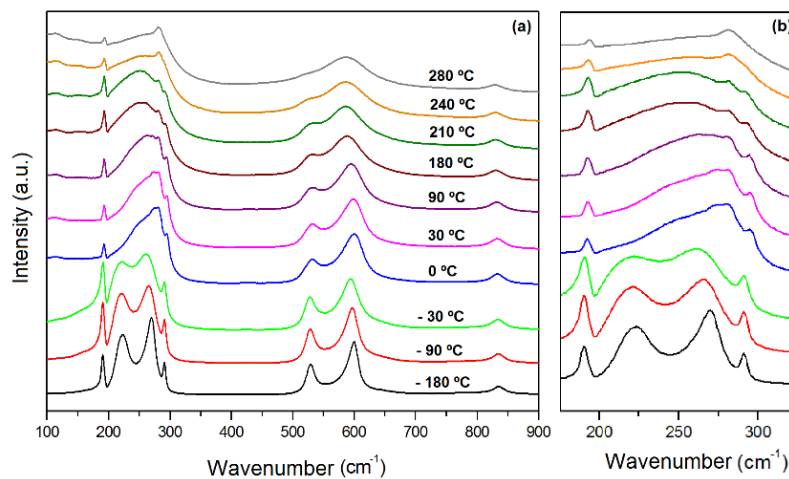


Figure 4 - Temperature dependence of Raman spectras for synthesized KN measured from -180 to 280 °C (a) and detailed spectras at 150 – 350 cm⁻¹ (b).

At room temperature is possible to observe (i) sharp mixed mode – $A_1(\text{TO})$, $B_1(\text{TO})$, $A_1(\text{LO})$ and $B_1(\text{LO})$ – at 193 cm^{-1} ; (ii) Fano-type interference dip at 199 cm^{-1} and; (iii) sharp mixed mode – $A_1(\text{TO})$ and $A_1(\text{LO})$ – at 294 cm^{-1} , considered as "fingerprints" of long range polarization, *i.e.* ferroelectricity. These characteristic vibrational modes are presented in all measurements, although in temperatures from $240\text{ }^\circ\text{C}$ the mode (iii) appear as a shoulder. Other vibrational modes presented in all measurements were: (iv) $B_1(\text{TO})$ mode at 533 cm^{-1} ; (v) $A_1(\text{TO})$ mode at 600 cm^{-1} and; (vi) $A_1(\text{LO})$ mode at 834 cm^{-1} . While at room-temperature there is a mixed $A_1(\text{TO})$ at 280 cm^{-1} associated to a $B_1(\text{TO})$ shoulder mode at 250 cm^{-1} , between $0 - -30\text{ }^\circ\text{C}$ is possible to verify the rising of two different bands at 220 and 265 cm^{-1} , consistent with the orthorhombic-to-rhombohedral phase transition.²⁰ At temperatures above $30\text{ }^\circ\text{C}$ it is possible to verify the sharpening of the mode at 280 cm^{-1} and the changing of the shoulder at 250 cm^{-1} into a band. Additionally the bands at 533 cm^{-1} and 600 cm^{-1} soften, wich is consistent with the orthorhombic-to-tetragonal phase transition.²⁰

Temperature dependence of relative permittivity of potassium niobate measured at 100 kHz is shown in Figure 5. KN shows two clear dielectric annomalities at $200\text{ }^\circ\text{C}$ and $393\text{ }^\circ\text{C}$, which can be ascribed to tetragonal-to-orthorhombic and tetragonal-to-cubic phase transitions. This behaviour is consistent with previously reported studies, although the phase transitions temperatures are slightly lower than those measured for KN single crystals.^{4,5} This can be attributed to impurities present in starting raw material, in particular less-pure K_2CO_3 .¹⁹

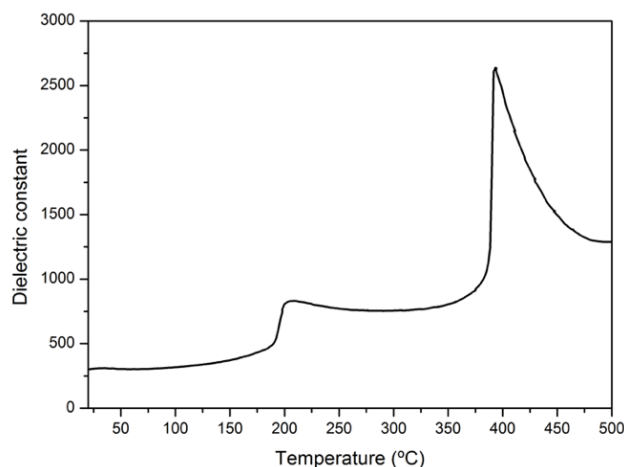


Figure 5 - Temperature dependence of the relative permittivity for synthesized KN.

Temperature dependence of electric field induced polarization is shown in Figure 6, where it is possible to verify that KN ceramics show a typical ferroelectric response, with polarization increasing with temperature.

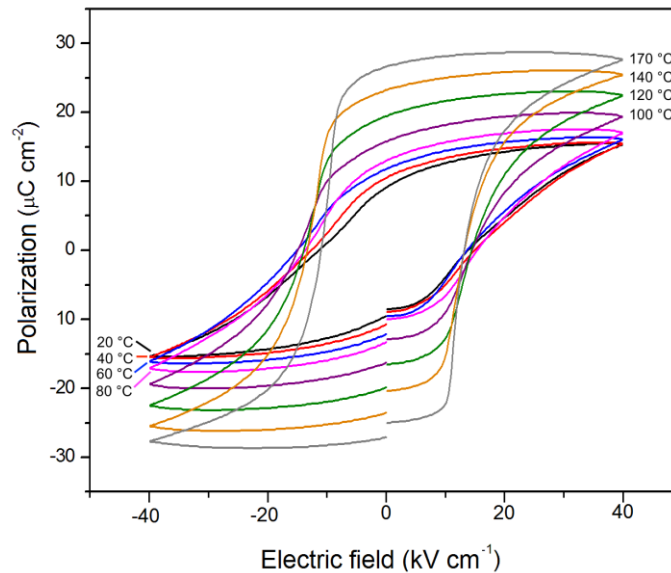


Figure 6 - Temperature dependence of electric field induced polarization for synthesized KN.

This can be explained by the nucleation–limited–switching model proposed by Tagantsev and co-workers.²¹ This model considers the polycrystalline material as an ensemble of microscopic regions having independent switching kinetics, and explains retardation of the switching by a wide distribution of nucleation time at these regions. For each region, domain nucleation can be activated only if the local driving field reaches a certain critical level to effectively surmount the energy potential barrier separating two opposite polarization states. The critical nucleation field differs from region to region; in general, increasing in both external applied field and temperature can facilitate it to be achieved.²²

The *bandgap* of KN ceramic was determined as 3.4 eV using the Tauc plot in Figure 7. This value is in broad agreement with literature.^{19,23-25}

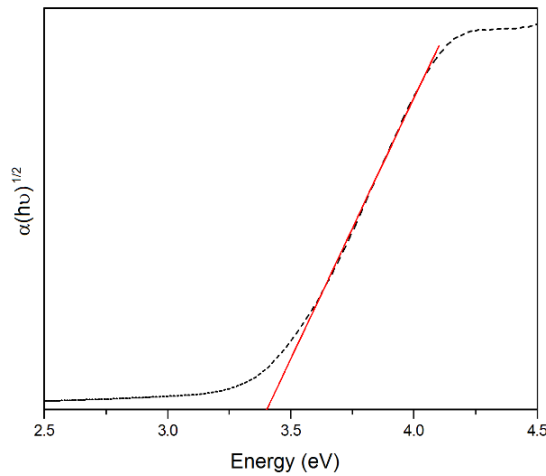


Figure 7 - Tauc plot for synthesized KN.

Current–tension (I–V) curve for KN is shown in Figure 8. The curve can be better explained by taking the *inset* in Figure 8b, which represents the equivalent electric circuit of a solar cell, simulating the behavior of an I–V curve. This circuit is composed by a current source dependent of sunlight radiation (I_0), *pn* junction diode (D), shunt resistance (R_P) and series resistance (R_S). V_{PV} and I_{PV} are the output voltage and current supplied by the FEPV device. The presence of a diode is justified by the non–linear electric behavior of the solar cell,²⁶ while R_P is due to the possible charge recombination and/or trapping, and R_S can be attributed to the resistance of the interfaces ferroelectric/electrodes.²⁷

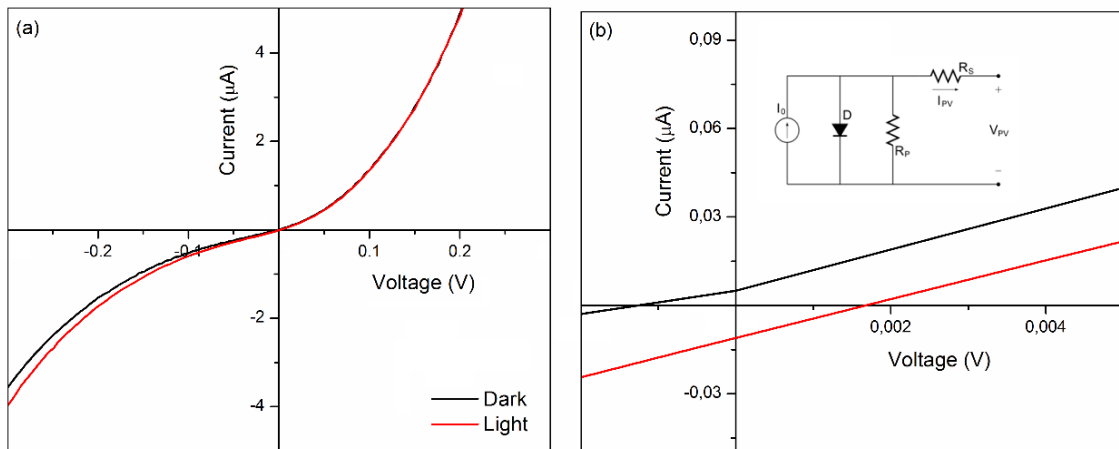


Figure 8 - I–V curve for synthesized KN (a) and detailed curve (b); equivalent electric circuit of the FEPV device (inset).

Typically, a photovoltaic cell behaves as a diode with one shunt resistance when measured under dark conditions, and presents a linear region, which allows the determination of R_P , and a region with exponential growth of the measured current. The photovoltaic cell built with potassium niobate presented low diode-like behavior (Figure 8a), with measured current and voltage 0.02 μA and 0.0018 V, respectively, and a linear behavior on photocurrent region (Figure 8b). Such linear behavior indicates high R_S , indicating that an enhancement in the interfaces ferroelectric/electrodes may lead to an improvement of the FEPV device response.

Conclusions

XRD, SEM, Raman, dielectric constant and *bandgap* results were all in broad agreement with literature. Particularly, temperature dependence of Raman spectra and electric-field induced polarization revealed that KN to be polar in a wide temperature range, essential condition for efficient and practical separation of excited charge carriers in ferroelectric materials. Finally, photoresponse measurement showed that KN ceramic to be a good base material, which upon suitable doping may show improved photovoltaic characteristics.

Acknowledgements

The authors are thankful to CNPq, CAPES and Fapergs for financial support. Carolina Elicker acknowledges CNPq for a SWE Scholarship (process no. 201665/2015–8). Cristina Pascual-González acknowledges Sheffield Hallam University for a VC doctoral scholarship. Antonio Feteira is thankful to CNPq for a Special Visiting Researcher Fellowship. Giorgio Schileo is acknowledged for the reflectance measurements. Cristian D. Fernandes e Luciano T. Gularte are acknowledged for sharing their expertise on I–V measurements. Raman Spectroscopy used in this research were obtained through the Birmingham Science

City: Creating and Characterizing Next Generation Advanced Materials (West Midlands Centre for Advanced Materials Project 1), with support of Advantage West Midlands and partly funded by the European Regional Development Fund.

References

- ¹ Cohen RE. Origin of ferroelectricity in perovskite oxides. *Nature*. 1992;358:136-138.
- ² Mouyane M, Itaalit B, Bernard J, et al. Flash combustion synthesis of electron doped-CaMnO₃ thermoelectric oxides. *Powder Technology*. 2014;264:71-77.
- ³ Matthias BT. New ferroelectric crystals. *Physical Reviews*. 1949;75:1771.
- ⁴ Matthias BT, Remeika JP. Dielectric properties of sodium and potassium niobates. *Physical Reviews*. 1951;82:727-728.
- ⁵ Shirane G, Danner H, Pavlovic A, et al. Phase transitions in ferroelectric KNbO₃. *Physical Reviews*. 1954;93:672-673.
- ⁶ Wood E. Polymorphism in potassium niobate, sodium niobate, and other ABO₃ compounds. *Acta Crystallographica*. 1951;4:353-362.
- ⁷ Luisman L, Feteira A, Reichmann K. Weak-relaxor behaviour in Bi/Yb-doped KNbO₃ ceramics. *Applied Physics Letters*. 2011;99:192901.
- ⁸ Demartin Maeder M, Damjanovic D, Setter N. Lead free piezoelectric materials. *Journal of Electroceramics*. 2004;13:385-392.
- ⁹ Lu C-H, Lo S-Y, Lin H-C. Hydrothermal synthesis of nonlinear optical potassium niobate ceramic powder. *Materials Letters*. 1998;34:172-176.
- ¹⁰ Butler KT, Frost JM, Walsh A. Ferroelectric materials for solar energy conversion: photoferroics revisited. *Energy & Environmental Science*. 2015;8:838-848.
- ¹¹ Grinberg I, West DV, Torres M, et al. Perovskite oxides for visible-light-absorbing ferroelectric and photovoltaic materials. *Nature*. 2013;503:509-512.
- ¹² Alexe M, Hesse D. Tip-enhanced photovoltaic effects in bismuth ferrite. *Nature Communications*. 2011;2:256.
- ¹³ Choi T, Lee S, Choi YJ, et al. Switchable ferroelectric diode and photovoltaic effect in BiFeO₃. *Science*. 2009;324:63-66.

- ¹⁴ Yang SY, Seidel J, Byrnes SJ, et al. Above-*bandgap* voltages from ferroelectric photovoltaic devices. *Nature Nanotechnology*. 2010;5:143-147.
- ¹⁵ Cao D, Wang C, Zheng F, et al. High-efficiency ferroelectric-film solar cells with an n-type Cu₂O cathode bufer layer. *Nano Letters*. 2012;12:2803-2809.
- ¹⁶ Chen B, Zuo Z, Liu Y, et al. Tunable photovoltaic effects in transparent (Pb_{0.97}La_{0.03})(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O₃ thin films. *Applied Physics Letters*. 2012;100:173903.
- ¹⁷ Zheng F, Xu J, Fang L, et al. Separation of the Schottky barrier and polarization effects on the photocurrent of Pt sandwiched Pb(Zr_{0.20}Ti_{0.80})O₃ films. *Applied Physics Letters*. 2008;93:172101.
- ¹⁸ Shen Z, Hu Z, Chong T, et al. Pressure-induced strong mode coupling and phase transitions in KNbO₃. *Physical Review B*. 1995;52:3976-3980.
- ¹⁹ Pascual-Gonzalez C, Schileo G, Murakami S, et al. Continuously controllable optical band gap in orthorhombic ferroelectric KNbO₃-BiFeO₃ ceramics. *Applied Physics Letters*. 2017;110:172902.
- ²⁰ Baier-Saip J, Ramos-Moor E, Cabrera A. Raman study of phase transitions in KNbO₃. *Solid State Communications*. 2005;135:367-372.
- ²¹ Tagantsev AK, Stolichnov I, Setter N. Non-Kolmogorov-Avrami switching kinetics in ferroelectric thin films. *Phys Rev B*. 2002;66:214109.
- ²² Zhou D, Guan Y, Vopson MM, et al. Electric field and temperature scaling of polarization reversal in silicon doped hafnium oxide ferroelectric thin films. *Acta Materialia*. 2015;99:240-246.
- ²³ Grinberg I, West DV, Torres M, et al. Perovskite oxides for visible-light-absorbing ferroelectric and photovoltaic materials. *Nature*. 2013;503:509-512.
- ²⁴ Pascual-Gonzalez C, Schileo G, Feteira A. Band gap narrowing in ferroelectric KNbO₃-Bi(Yb,Me)O₃ (Me = Fe or Mn) ceramics. *Applied Physics Letters*. 2016;109:132902.
- ²⁵ Wiesendanger E. Dielectric, mechanical and optical properties of orthorhombic KNbO₃. *Ferroelectrics*. 1973;6:263-281.
- ²⁶ Liu Y, Hagfeldt A, Xiao XR, et al. Investigation of influence of redox species on the interfacial energetics of a dye-sensitized nanoporous TiO₂ solar cell. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 1998;55:267–281.
- ²⁷ Agnaldo JS, Bastos JBV, Cressoni JC, et al. TiO₂ dye sensitized solar cells. *Revista Brasileira de Ensino de Física*, 2006;28:77-84.

5. MANUSCRITO 2

Bandgap narrowing in KNbO₃–AFeO₃ (A = Bi³⁺ or La³⁺) ceramics and their photoresponse

Carolina Elicker^{a,b,†}, Cristina Pascual-González^b, Luciano T. Gularte^a, Mario L. Moreira^a, Sergio S. Cava^a, Antonio Feteira^b

^a*Grupo de Pesquisa em Crescimento de Cristais Avançados e Fotônica, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, Brazil.*

^b*Christian Doppler Laboratory for Advanced Ferroic Oxides, Sheffield Hallam University, Sheffield, United Kingdom.*

Abstract

Here we present the crystal structure, Raman spectroscopy and *bandgap* determination of (1-x)KNbO₃–xAFE₃ compositions, where A = Bi³⁺ or La³⁺ (x = 0.00; 0.01; 0.02; 0.04; 0.08; 0.16; 0.32). XRD data showed crystal structure to evolve from orthorhombic single phase to tetragonal with increasing x. *Bandgap* was found to be systematically narrowed with increasing x. Long-range polar order was corroborated by Raman spectroscopy for all samples. Photoresponse measurements showed that potassium niobate-based ceramics are promising for photovoltaic applications. Particularly, for both x = 0.32, the I–V curves presented diode-like behavior, with current and voltage of 0.115 μA and 0.075 V (A=Bi) and 0.19 μA and 0.035 V (A=La).

Keywords: *KNbO₃–based ceramics; KNbO₃–BiFeO₃; KNbO₃–LaFeO₃; bandgap narrowing; photoferroelectrics; ferroelectric photovoltaics.*

[†] Corresponding author at: Centro de Desenvolvimento Tecnológico, Universidade Federal de Pelotas, Rua Gomes Carneiro no. 1, 96010-610, Pelotas, Brazil. *E-mail* address: carolinaelicker@yahoo.com.br

Introduction

Ferroelectric materials that possess light sensitivity are called photoferroelectrics. Bulk photovoltaic effect in polycrystalline photoferroelectric materials is possible due to the crystal polarity of these materials, which creates microscopic electric fields across ferroelectric domains, allowing the separation of photogenerated excitons into free charges, and segregating the transport of the free charges to reduce recombination rates.¹ To be used in photovoltaic devices, however, photoferroelectrics should be able to absorb as much as sunlight as possible to have a reasonably large photocurrent.² With *bandgap* values of typically 3 eV or higher, most of the ferroelectric ceramics absorb in the UV range. Thus, being able to tailor their *bandgap* to get a maximum absorption around 1.5 eV, around the maximum of the solar spectrum, is therefore the ultimate goal.³ Successful *bandgap* narrowing can be achieved with doping and/or solid solutions, with the imposition of a band with lower energy below conduction band by inserting aliovalent ions into crystal lattice of the material.⁴

Bandgap engineering of ferroelectric potassium niobate (KN) is being studied by several researchers. Pascual-González and co-workers⁵ determined that the *bandgap* of $\text{KNbO}_3\text{--Bi(Yb,Me)O}_3$ (Me = Fe or Mn) narrowed by 1 eV in 95% $\text{KNbO}_3\text{--}5\%\text{BiYbO}_3$. Later, the same authors found a reduction from 3.25 to 2.25 eV in 75% $\text{KNbO}_3\text{--}25\%\text{BiFeO}_3$, compared to pure KNbO_3 .⁶ Grinberg and co-workers⁷ studied the system $(1-x)\text{KNbO}_3\text{--}x\text{Ba}(\text{Ni}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ and observed narrowing by more than 2 eV, from 3.8 eV to the range of 1.1 – 2.0 eV depending on the composition of the KNbO_3 -based solid solutions. Particularly, sample $x = 0.1$ showed polarity at room temperature and *bandgap* 1.39 eV. Short-circuit current and open circuit voltages of ferroelectric photovoltaic (FEPV) devices built with this sample revealed photoresponse controlled by induced polarization.⁷

This work presents the synthesis of potassium niobate-based ceramics, the characterization of the crystal structure by X-rays diffraction combined with Raman spectroscopy as well as the characterization of the band structure by diffuse reflectance UV-Vis spectroscopy, and their application as a light harvester in ferroelectric photovoltaic devices (FEPV).

Materials and methods

Pure KNbO_3 , $(1-x)\text{KNbO}_3-x\text{BiFeO}_3$ (KNBF) and $(1-x)\text{KNbO}_3-x\text{LaFeO}_3$ (KNLF), where $x = 0.01; 0.02; 0.04; 0.08; 0.16; 0.32$, were synthesized by solid-state reaction using K_2CO_3 , Nb_2O_5 , Fe_2O_3 and Bi_2O_3 or La_2O_3 (Sigma-Aldrich, purity $\geq 99.00\%$, 99.90% , 99.99% , 99.99% and 99.99% , respectively) as precursor materials. Powders were weighted according required molar ratios and mixed using a ball mill with Y-stabilized Zr balls and isopropanol P.A (Sigma-Aldrich). The mixtures were dried, sieved and calcined twice in air at 800°C for 4 h with a heating rate of 5°C min^{-1} . Finely milled powders were uniaxially-pressed into pellets at with ~ 150 MPa and the green compacts were sintered in air at 1075°C (KN), 1085°C (KNBF) and 1100°C (KNLF ceramics) for 4 h with a heating rate of 3°C min^{-1} .

Purity and crystal structure analysis were carried out by X-ray diffraction using PANalytical™ Empyrean XRD set up with monocromatic $\text{CoK}\alpha_1$ radiation operated at 40 kV and 40 mA, in the $20-80^\circ 2\theta$ range, step size of 0.013° and 600 s per step. Long-range polarization of synthesized ceramics was confirmed by Raman spectroscopy (InVia, Renishaw), using 532 nm solid state laser (100 mW) in back-scattering geometry. *Bandgaps* were estimated by taking the DRUV-Vis spectra using a Shimadzu UV-VIS-NIR Spectrophotometer (model UV-3600 Plus) and using fine BaSO_4 powder as non-absorbing standard. Reflectance values were converted into energy (eV) using Wood and Tauc equation. Finally, ferroelectric photovoltaic (FEPV) devices were built with layout FTO/ferroelectric/electrolyte/Carbon/FTO as described elsewhere.⁸ I-V measurements were made under white light (210–1500 nm) (Ocean Optics, DH-2000) with a Keysight U2722A Source Measure Unit.

Results and discussion

Figure 1(a,c) shows the room-temperature XRD data for synthesized ceramics. Pure KN appears to be single phase, with orthorhombic symmetry

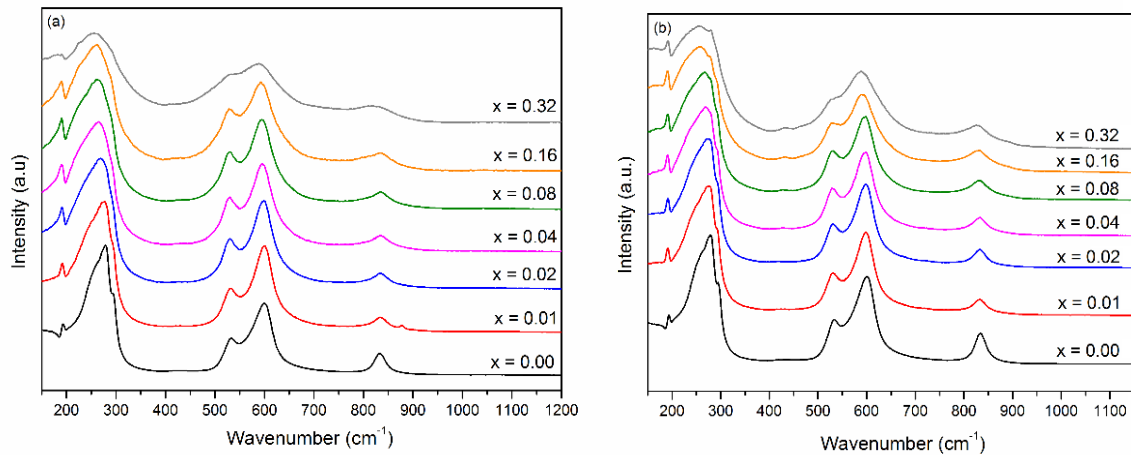


Figure 2 – Raman spectras for KNBF (a) and KNLF (b) ceramics.

Vibrational modes visualized by Raman Spectroscopy were assigned by Shen and co-workers¹¹ for potassium niobate single crystals. Within the detection limits of the equipment, it is possible to observe, in low- to mid- wavenumber region of pure KN spectra: (i) sharp mixed mode – $A_1(\text{TO})$, $B_1(\text{TO})$, $A_1(\text{LO})$ and $B_1(\text{LO})$ – at 193 cm^{-1} ; (ii) Fano-type interference dip at 199 cm^{-1} and; (iii) broad $B_1(\text{TO})$ mode centered at 250 cm^{-1} ; (iv) $B_1(\text{TO})$ at 275 cm^{-1} ; (v) sharp mixed mode – $A_1(\text{TO})$ and $A_1(\text{LO})$ – at 294 cm^{-1} . Modes (i), (ii) and (v) are considered as "fingerprints" of long range polarization, *i.e.* ferroelectricity. In the high wavenumber region is possible to observe (vi) $B_1(\text{TO})$ mode at 533 cm^{-1} ; (vii) $A_1(\text{TO})$ mode at 600 cm^{-1} and; (viii) $A_1(\text{LO})$ mode at 834 cm^{-1} . KNBF ceramics present a broadening of the modes with increasing x , which can be associated with the increasing of lattice disorder, as well as the rising and broadening of one unidentified shoulder associated to the sharp mixed mode at 193 cm^{-1} . This new mode can be associated with A–O vibrations, in particular, with nanometric clusters rich in Bi^+/La^+ cations.⁶ In KNLF ceramics when $x = 0.04$ it is possible to verify the sharpening of a mode at $\sim 280 \text{ cm}^{-1}$, characteristic mode of tetragonal polymorph.¹² For both KNBF and KNLF ceramics, the peak centered at 250 cm^{-1} shifts towards lower wavenumbers when increasing x , which is also consistent with orthorhombic–tetragonal phase transition.¹²

The *bandgaps* of synthesized ceramics were determined using the Tauc plots in Figure 3.

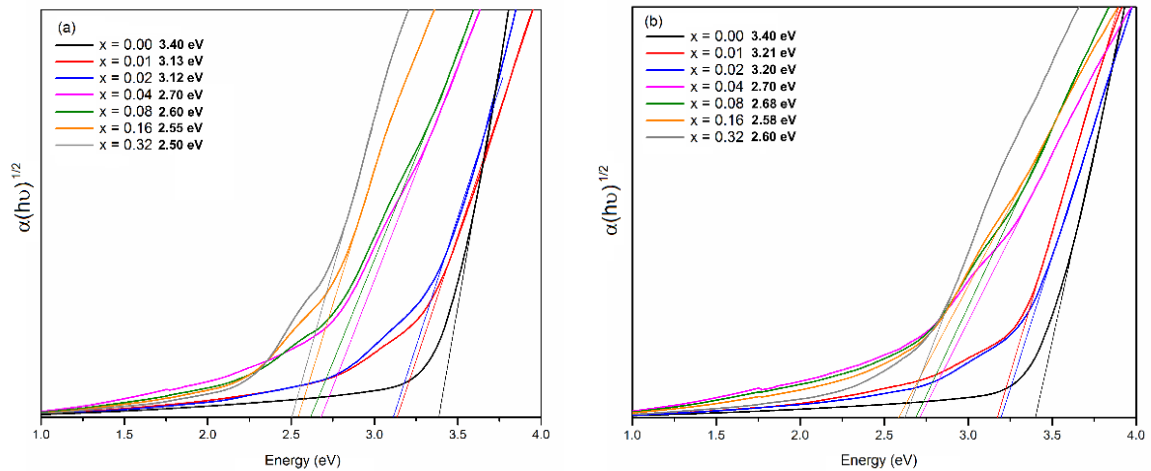


Figure 3 – Tauc plots for KNBF (a) and KNLF (b) ceramics.

Pure potassium niobate presented *bandgap* of ~ 3.4 eV. The *bandgap* narrows continuously, for both KNBF and KNLF ceramics when increasing x , reaching 2.5 eV for KNBF $x = 0.32$ (*i.e.* reduction of 26.5 %), 2.6 eV for KNLF $x = 0.32$ (*i.e.* reduction of 23.5 %). All ceramics show Urbach tails, which is expected for any material with disorder, as well as a shoulder that increases with increasing x . This can be associated with charge-transfer excitations and *gap* defects states, probably related to oxygen vacancies.¹³ Interestingly, the lone-pair of electrons brought by Bi^{3+} appear to have limited effect on the bandgap narrowing behaviour.

Ferroelectric photovoltaic devices were built with samples $x = 0.16$ and 0.32 . Current-tension (I – V) curves obtained under dark and white light are shown in Figure 4. Typically, a photovoltaic cell behaves as a diode with one shunt resistance (R_P) when measured under dark conditions; presents a linear region, which allows the determination of R_P , and a region with exponential growth of the measured current.⁸ While R_P can exist due to charge recombination and/or trapping, the series resistance (R_S) can be attributed to the resistance of the interfaces ferroelectric/electrodes.¹⁴

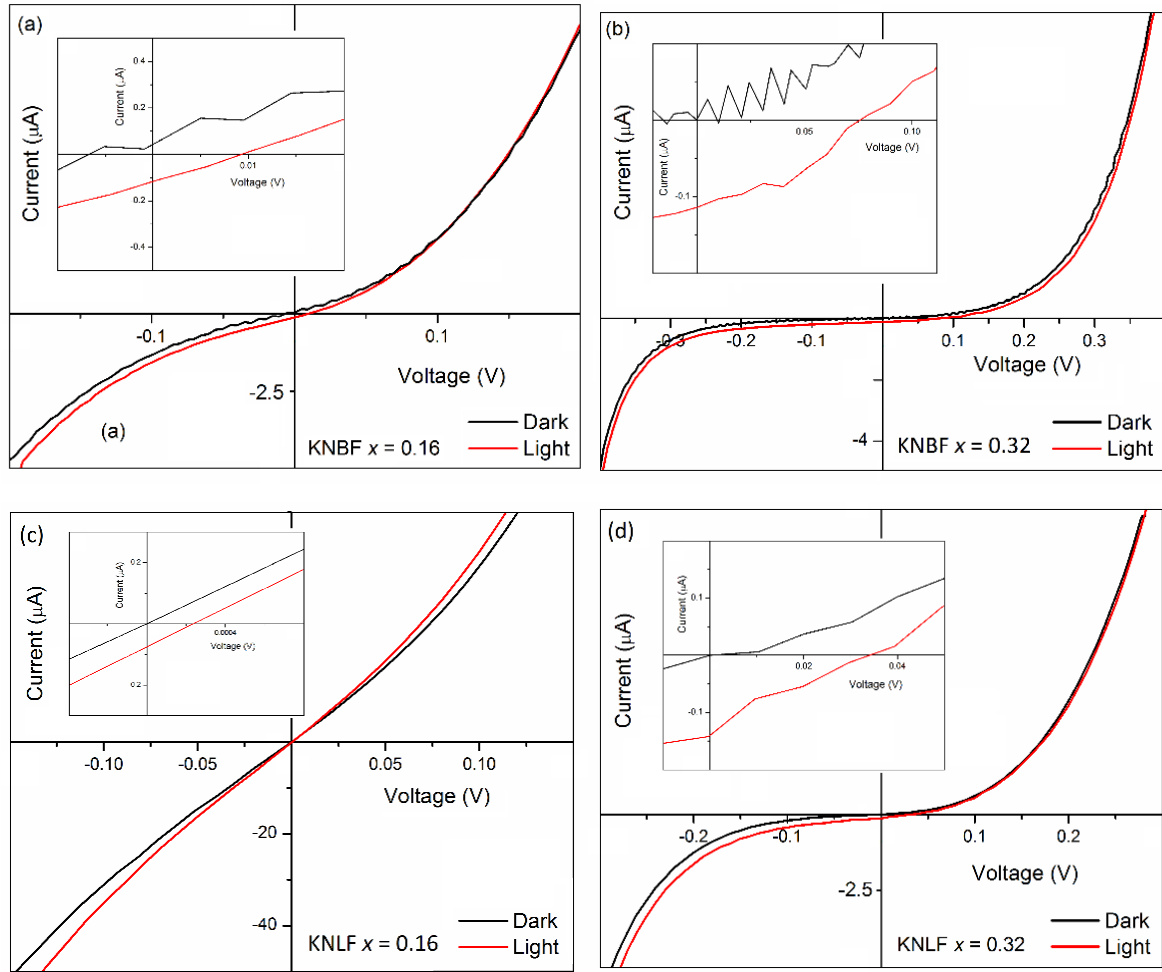


Figure 4 – I–V curve for KNBF $x = 0.16$ (a), KNBF $x = 0.32$ (b), KNLF $x = 0.16$ (c) and KNLF $x = 0.32$ (d). *Insets* in each figure show detailed curves.

KNBF $x = 0.16$ presented low diode-like behavior (Figure 4a) and low open circuit voltage, 0.009 V, being limited to a linear behavior in photocurrent region (Figure 4a, *inset*). Measured short circuit current was 0.12 μA . KNLF $x = 0.16$ (Figure 4c) appear to have a linear dependence current/tension. Measured short circuit current and open circuit voltage were 0.08 μA and 0.00022 V, respectively. Such linear behavior presented by both $x = 0.16$ indicates low R_p and high R_s , indicating that an enhancement in the interfaces ferroelectric/electrodes may lead to an improvement of the FEPV device response. Particularly, for both $x = 0.32$ (Figure 4b,d), the I–V curves presented expected diode-like behavior, with low open circuit voltages and linear behavior in photocurrent region (Figure 4b,d, *inset*). Measured short circuit current and open circuit voltage were 0.115 μA and 0.075 V for KNBF and 0.19 μA and 0.035 V for KNLF. The changing on the shape of the I–V curves

when increasing x can be related to the presence of the tetragonal phase. This subject, however, needs further investigation.

Conclusions

It was demonstrated that the *bandgap* of KNBF and KNLF can be systematically narrowed via replacement of K and Nb by Bi and La/Fe, respectively, without losing long-range polar order. I–V measurements revealed that samples KNBF and KNLF $x = 0.32$ have diode-like behavior expected for solar cells. Thus, KNBF and KNLF ceramics appear to be promising for photovoltaic applications and require in-depth investigation.

Acknowledgements

The authors are thankful to CNPq, CAPES and Fapergs for financial support. Carolina Elicker acknowledges CNPq for a SWE Scholarship (process no. 201665/2015–8). Cristina Pascual-González acknowledges Sheffield Hallam University for a VC doctoral scholarship. Antonio Feteira is thankful to CNPq for a Special Visiting Researcher Fellowship. Giorgio Schileo is acknowledged for the reflectance measurements. Cristian D. Fernandes is acknowledged for sharing his expertise on I–V measurements.

References

- ¹ Butler KT, Frost JM, Walsh A, Ferroelectric materials for solar energy conversion: photoferroics revisited. *Energy & Environmental Science* 2012;8:838-848.
- ² Yuan Y, Xiao Z, Yang B, et al., Arising applications of ferroelectric materials in photovoltaic devices. *Journal of Materials Chemistry A*. 2014;17:6027-6041.

- ³ Paillard C, Bai X, Infante IC, et al., Photovoltaics with ferroelectrics: current status and beyond. *Advanced Materials* 2016;26:5153-5168.
- ⁴ Bak T, Nowotny J, Rekas M, et al., Photo-electrochemical hydrogen generation from water using solar energy. Materials-related aspects. *International Journal of Hydrogen Energy* 2002;10:991-1022.
- ⁵ Pascual-Gonzalez C, Schileo G, Feteira A, Band gap narrowing in ferroelectric $\text{KNbO}_3\text{-Bi(Yb, Me)O}_3$ (Me = Fe or Mn) ceramics. *Applied Physics Letters* 2016;13:132902.
- ⁶ Pascual-Gonzalez C, Schileo G, Murakami S, et al., Continuously controllable optical band gap in orthorhombic ferroelectric $\text{KNbO}_3\text{-BiFeO}_3$ ceramics. *Applied Physics Letters* 2017;17:172902.
- ⁷ Grinberg I, West DV, Torres M, et al., Perovskite oxides for visible-light-absorbing ferroelectric and photovoltaic materials. *Nature*. 2013;503:509-512.
- ⁸ Elicker C, Pascual-González C, Moreira ML, et al., Photovoltaic response in ferroelectric KNbO_3 . 2017; *Unpublished results*.
- ⁹ Lennox RC, Taylor DD, Stimpson LJV, et al., PZT-like structural phase transitions in the $\text{BiFeO}_3\text{-KNbO}_3$ solid solution. *Dalton Transactions* 2015;44:10608-10613.
- ¹⁰ Kakimoto KI, Masuda I, Ohsato H, Lead-free KNbO_3 piezoceramics synthesized by pressure-less sintering. *Journal of the European Ceramic Society*, 2005;25:2719-2722.
- ¹¹ Shen Z, Hu Z, Chong T, et al., Pressure-induced strong mode coupling and phase transitions in KNbO_3 . *Physical Reviews B* 1995;52:3976-3980.
- ¹² Baier-Saip J, Ramos-Moor E, Cabrera A, Raman study of phase transitions in KNbO_3 . *Solid State Communications* 2005;135:367-372.
- ¹³ Burkert F, Kreisel J, Kuntscher CA, Optical spectroscopy study on the photo-response in multiferroic BiFeO_3 . *Applied Physics Letters* 2016;109:182903.
- ¹⁴ Agnaldo JS, Bastos JBV, Cressoni JC, et al., TiO_2 dye sensitized solar cells. *Revista Brasileira de Ensino de Física* 2006;28:77-84.

6. MANUSCRITO 3

***Bandgap* narrowing in $\text{KNbO}_3\text{-AMnO}_3$ ($A = \text{Bi}^{3+}$ or La^{3+}) ceramics and their photoresponse**

Carolina Elicker^{a,b,‡}, Cristina Pascual-González^b, Cristian D. Fernandes^a, Mario Lucio Moreira^a, Sergio S. Cava^a, Antonio Feteira^b

^aGrupo de Pesquisa em Crescimento de Cristais Avançados e Fotônica, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, Brazil.

^bChristian Doppler Laboratory for Advanced Ferroic Oxides, Sheffield Hallam University, Sheffield, United Kingdom.

Abstract

Here we present the crystal structure, Raman spectroscopy and *bandgap* determination of $(1-x)\text{KNbO}_3\text{-}x\text{AMnO}_3$ ($A = \text{Bi}^{3+}$ or La^{3+}) ($x = 0.00; 0.01; 0.02; 0.04; 0.08; 0.16$) compositions. For KNBM, XRD data showed an evolution of the crystal symmetry from orthorhombic for undoped KNbO_3 to pseudocubic increasing x , whereas for KNLM at higher x contents orthorhombic and tetragonal phases coexist. Long-range polar order was confirmed by Raman spectroscopy for all samples and *bandgap* was found to be systematically narrowed with increasing. Photoresponse measurements showed that potassium niobate-based ceramics are promising for photovoltaic applications. Particularly, KNBM $x = 0.08$ presented expected diode-like behavior, with good diode performance in the photocurrent region and measured short circuit current and open circuit voltage $0.6 \mu\text{A}$ and 0.16 V respectively, being considered the most promising performance concerning short circuit current and open circuit voltage values among all evaluated samples.

[‡] Corresponding author at: Centro de Desenvolvimento Tecnológico, Universidade Federal de Pelotas, Rua Gomes Carneiro no. 1, 96010-610, Pelotas, Brazil. *E-mail* address: carolinaelicker@yahoo.com.br

Keywords: *KNbO₃-based ceramics; bandgap narrowing; photoferroelectrics; ferroelectric photovoltaics.*

Introduction

Perovskites have general ABX_3 ($X = \text{oxygen, carbon, nitrogen, or halogen}$) formula.¹ Perovskite-type oxide materials with a general formula of ABO_3 have received much attention, due to their interesting physical properties, including electrical, electrochemical, superconducting and magnetic properties. These exceptional properties make them great candidates in various novel electronic devices for energy and modern technology.² Ferroelectrics have recently attracted attention as a candidate class of materials for use in photovoltaic devices.³ They usually consist of a complex microstructure of domains with different orientations of the polarization and are typically highly insulating because of large *bandgaps*, however, bulk photocurrent can be induced by high-energy light illumination even in good insulators.⁴ The wide *bandgap* of typical ferroelectric perovskites (3 – 5 eV) is due to the fundamental characteristics of the metal–oxygen A–O and B–O bonds,³ and can be narrowed with the imposition of a band with lower energy below conduction band by inserting aliovalent ions into crystal lattice of the material.⁵

Potassium niobate (KN) was found to be a promising ferroelectric material for photovoltaic applications.⁶ On the other hand, its high *bandgap* value (3.2 – 3.8 eV) corresponds essentially to UV range of electromagnetic spectra. Hence it is crucial to develop ferroelectric materials with reduced *bandgap*.⁷ Grinberg and co-workers³ studied the system $(1-x)\text{KNbO}_3-x\text{Ba}(\text{Ni}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ and reported reduction from 3.8 to 1.39 eV for $x = 0.1$, without losing the long-range polarization. Yu and co-workers⁸ studied the system $(1-x)\text{KNbO}_3-x\text{Ba}(\text{Co}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ and noticed *bandgaps* as low as 2.4 eV for $x = 0.5$. Nevertheless, they observed weakening of long-range ferroelectric order with increasing x . Pascual-González and co-workers⁹ observed reduction from 3.25 to 2.25 eV measuring the indirect *bandgap* of 75%KNbO₃–25%BiFeO₃. The same authors determined that the *bandgap* of KNbO₃–Bi(Yb,Me)O₃ (Me = Fe or Mn) narrowed by 1 eV for 95%KNbO₃–5%BiYbO₃,

ascertaining that the presence of transition metals is not a necessary condition to reduce the *bandgap*.¹⁰ The $(1-x)\text{KNbO}_3-x\text{AFeO}_3$ ($\text{A} = \text{Bi}^{3+}$ or La^{3+}) systems presented *bandgap* narrowing to 2.6 eV for $0.68\text{KNbO}_3-0.32\text{LaFeO}_3$.¹¹

This work presents the synthesis of $(1-x)\text{KNbO}_3-x\text{BiMnO}_3$ (KNBM) and $(1-x)\text{KNbO}_3-x\text{LaMnO}_3$ (KNLM) ceramics, the characterization of the crystal structure by X-rays diffraction combined with Raman spectroscopy; the characterization of the band structure by diffuse reflectance UV and Vis spectroscopy; as well as their application as a light harvester in photovoltaic devices.

Materials and methods

Pure KNbO_3 , $(1-x)\text{KNbO}_3-x\text{BiMnO}_3$ (KNBM) and $(1-x)\text{KNbO}_3-x\text{LaMnO}_3$ (KNLM), where $x = 0.01; 0.02; 0.04; 0.08; 0.16$, were synthesized by solid-state reaction using K_2CO_3 , Nb_2O_3 , Fe_2O_3 and Bi_2O_3 or MnO (Sigma-Aldrich, purity $\geq 99.00\%$, 99.90% , 99.99% , 99.99% and 99.99% , respectively) as precursor materials. Powders were weighted according required molar ratios and mixed in ball mill with Y-stabilized Zr balls and isopropanol P.A (Sigma-Aldrich). The mixtures were dried, sieved and calcined twice in air at 800°C for 4 h with a heating rate of 5°C min^{-1} . Finely milled powders were uniaxially-pressed into pellets at ~ 150 MPa and the green compacts were sintered in air at 1075°C (KN), 1085°C (KNBM) and 1100°C (KNLM ceramics) for 4 h with a heating rate of 3°C min^{-1} .

Crystal structure were carried out by X-ray diffraction using PANalytical™ Empyrean XRD set up with monochromatic $\text{CoK}\alpha_1$ radiation operated at 40 kV and 40 mA, in the $20-80^\circ 2\theta$ range, step size of 0.013° and 600 s per step. Long-range polarization of synthesized ceramics was confirmed by Raman spectroscopy (InVia, Renishaw), using 532 nm solid state laser (100 mW) in back-scattering geometry. *Bandgaps* were estimated by taking the DRUV-Vis spectra in a Shimadzu UV-VIS-NIR Spectrophotometer (model UV-3600 Plus) and using fine BaSO_4 powder as non-absorbing standard. Reflectance values were converted into energy (eV) using Wood and Tauc equation. Finally, ferroelectric photovoltaic devices were built with layout FTO/ferroelectric/electrolyte/Carbon/FTO as described elsewhere.⁷ I-V

measurements were made under white light (210–1500 nm) (Ocean Optics, DH-2000) with a Keysight U2722A Source Measure Unit.

Results and discussion

Figure 1(a,c) shows the room-temperature XRD data for synthesized ceramics. Pure KN appear to be single phase, with orthorhombic symmetry described by the $Amm2$ space group. The typical splitting expected for a perovskite with orthorhombic crystal symmetry is clearly evident in undoped KN.

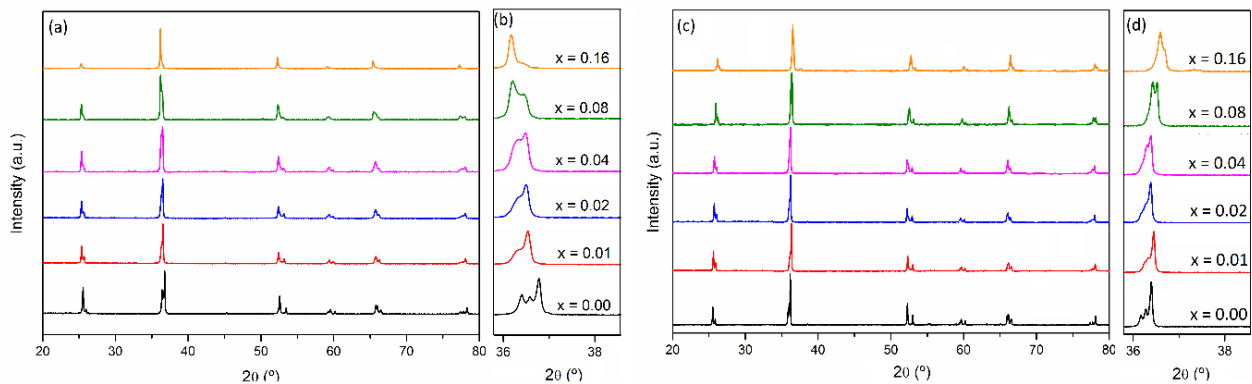


Figure 1 - X-rays diffractogram of KNBM and KNLM ceramics (a,c) and triplet (b,d).

KNBM and KNLM up to $x = 0.04$ appear to be single phase with orthorhombic symmetry, but within the detection limits of the equipment, the expected peak splitting is not clearly evident, as shown in Figure 1(b,d). KNBM $x \geq 0.08$ presented orthorhombic and pseudocubic polymorphs. For all KNBM samples, peaks shift toward lower 2θ angles, indicating increasing of the unit cell volume, which cannot simply be explained by Mn^{3+} in a low spin state. Hence, either Mn^{3+} is present in a high spin state, giving rise Jahn-Teller effect, and/or Mn^{2+} is present. For KNLM $x = 0.08$ a secondary tetragonal phase is present while KNLM $x = 0.16$ appear to be tetragonal.

Raman spectroscopy data shown in Figure 2 provide strong evidence of crystal symmetries presumed from XRD data, where it is possible to observe the typical spectral features exhibited by KN polymorphs, which can also confirm the occurrence of long-range polarization on the synthesized samples.

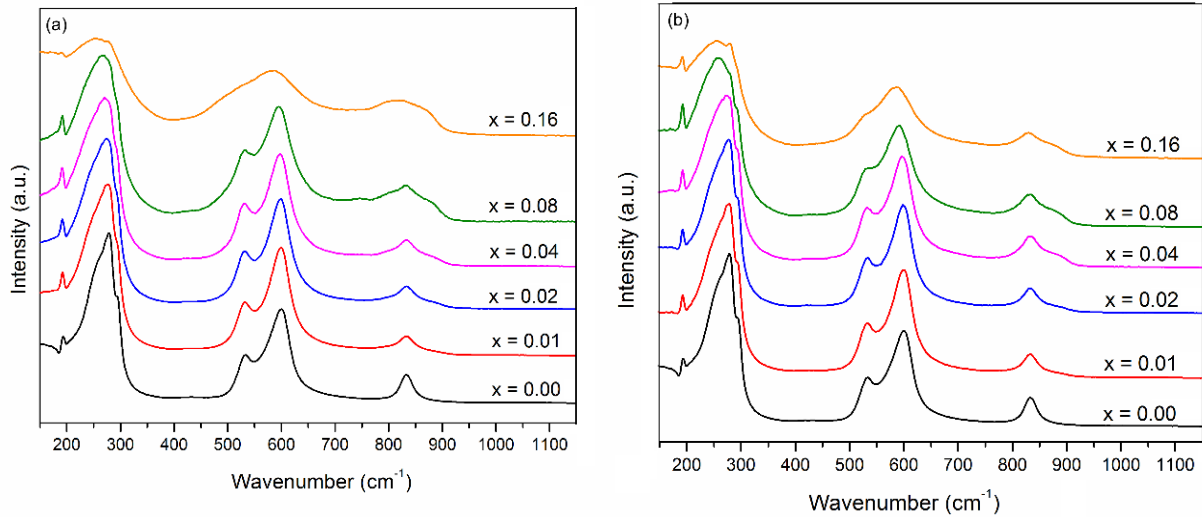


Figure 2 - Raman spectras for KNBM (A) and KNLM (B) ceramics.

Vibrational modes visualized by Raman Spectroscopy were assigned by Shen and co-workers¹² for potassium niobate single crystals. It is possible to observe for pure KN spectra: (i) sharp mixed mode – $A_1(\text{TO})$, $B_1(\text{TO})$, $A_1(\text{LO})$ and $B_1(\text{LO})$ – at 193 cm^{-1} ; (ii) Fano-type interference dip at 199 cm^{-1} and; (iii) broad $B_1(\text{TO})$ mode centered at 250 cm^{-1} ; (iv) $B_1(\text{TO})$ at 275 cm^{-1} ; (v) sharp mixed mode – $A_1(\text{TO})$ and $A_1(\text{LO})$ – at 294 cm^{-1} ; (vi) $B_1(\text{TO})$ mode at 533 cm^{-1} ; (vii) $A_1(\text{TO})$ mode at 600 cm^{-1} and; (viii) $A_1(\text{LO})$ mode at 834 cm^{-1} . Modes (i), (ii) and (v) are considered as "fingerprints" of long range polarization, *i.e.* ferroelectricity. It is possible to observe a broadening of the modes with increasing x , especially for KNBM ceramics, which can be associated with the increasing of lattice disorder. This pronounced broadening is particularly clear for KNBM $x = 0.16$, resembling mainly the spectra of cubic polymorph, although it is still possible to identify the sharp mixed mode at 193 cm^{-1} and a sharp mode at $\sim 280 \text{ cm}^{-1}$, characteristic mode of tetragonal polymorph.¹³ A rising and broadening of one unidentified shoulder associated to the sharp mixed mode at

193 cm^{-1} can be visualized in KNBM and KNLM ceramics and was already observed for other KN-based solid solutions^{9,11}. This mode can be associated with A–O vibrations, in particular, with nanometric clusters rich in A^+ cations.⁹ The rising of the mode at $\sim 280\text{ cm}^{-1}$ is also visible for samples KNLM $x \geq 0.08$. For both KNBM and KNLM ceramics, the peak centered at 250 cm^{-1} shifts towards lower wavenumbers when increasing x , which is also consistent with orthorhombic–tetragonal phase transition.¹³

The *bandgaps* of synthesized ceramics were determined using the Tauc plots in Figure 3.

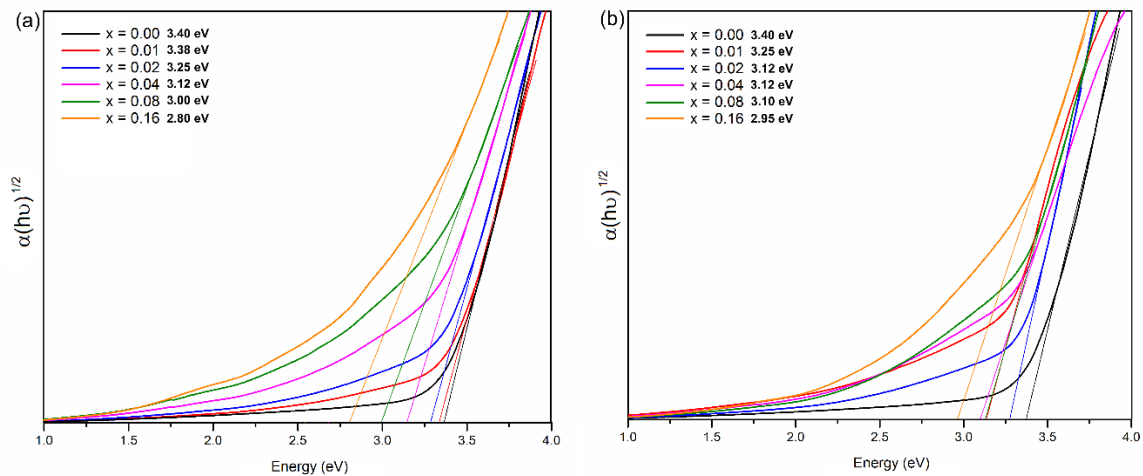


Figure 3 - Tauc plots for KNBM (A) and KNLM (B) ceramics.

Pure potassium niobate presented *bandgap* of $\sim 3.4\text{ eV}$. *Bandgap* narrows continuously with increasing x for both KNBM and KNLM ceramics, reaching 2.80 eV for KNBM $x = 0.16$ and 2.95 eV for KNLM $x = 0.16$. All ceramics show Urbach tails, which is expected for any material with disorder, as well as a shoulder that increases with increasing x , which can be associated with charge–transfer excitations and *gap* defects states probably related to oxygen vacancies.¹⁴

Ferroelectric photovoltaic devices were built with samples $x = 0.08$ and 0.16 . Current–tension (I – V) curves obtained under dark and white light are shown in Figure 4.

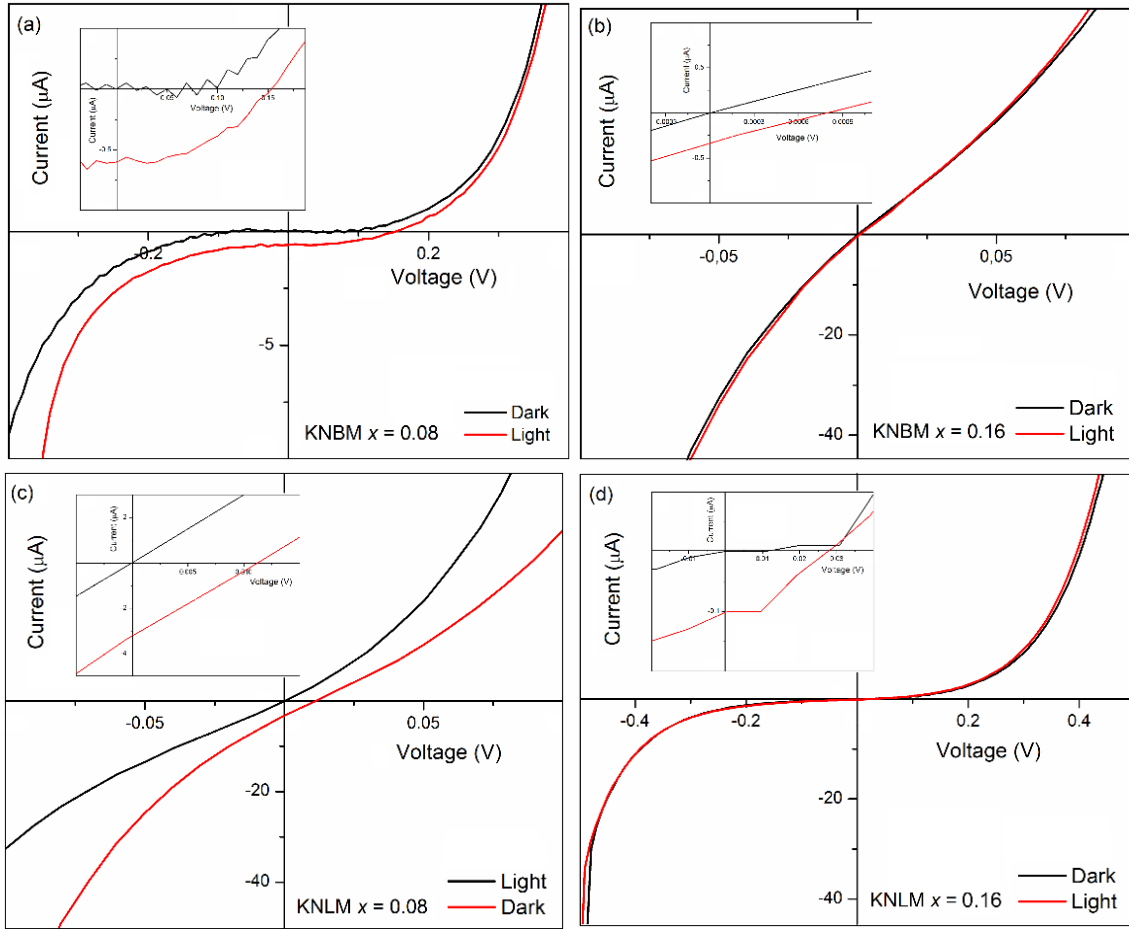


Figure 4 - I-V curve for KNBM $x = 0.08$ (A), KNBM $x = 0.16$ (B), KNLM $x = 0.08$ (C) and KNLM $x = 0.16$ (D). Insets in each figure show detailed curves.

KNBM $x = 0.16$ and KNLM $x = 0.08$ presented linear behavior (Figure 4b,c) with high series resistance (R_S) and low shunt resistance (R_P). Measured open circuit voltages and short circuit currents were $0.35 \mu\text{A}$ and 0.0008 V for KNBM and $3.2 \mu\text{A}$ and 0.011 V for KNLM. KNLM $x = 0.16$ presented diode-like behavior with low open circuit voltage (0.028 V), being limited to a linear behavior in photocurrent region (Figure 4d, *inset*). Measured short circuit current was $0.1 \mu\text{A}$. Such linear behavior indicates low R_P and high R_S . Once R_S in PV devices are normally attributed to the resistance of the interfaces ferroelectric/electrodes, an enhancement in the interfaces ferroelectric/electrodes may lead to an improvement of the FEPV device response. Particularly, KNBM $x = 0.08$ (Figure 4a) presented expected diode-like behavior, with good diode performance in the photocurrent region (Figure 4a, *inset*). Measured short circuit current and open circuit voltage were $0.6 \mu\text{A}$ and 0.16 V respectively,

being considered the best performance concerning short circuit current and open circuit voltage values among all evaluated samples, including previous reports with similar compositions.^{3,6,11} In an earlier report it was proposed that the changing on the shape of the I–V curves when increasing x can be related to the presence of a tetragonal secondary crystallographic phase.¹¹ Here, it is possible to observe that sample KNBM $x = 0.08$, with mixed orthorhombic–tetragonal crystal structure results in a better I–V performance than KNLM $x = 0.16$, which appear to be pure tetragonal. Thus, a material with mixed mixed orthorhombic–tetragonal crystal structures seem to be ideal for application as a FEPV device. In the other hand, the improved response of KNBM $x = 0.08$ compared to KNLM $x = 0.16$ can be related to the presence of bismuth into KN crystal lattice. Once this behavior is for now merely speculative, this subject obviously needs further investigation.

Conclusions

It was demonstrated that the *bandgap* of KNBM and KNLM can be systematically narrowed via replacement of K and Nb by Bi and La/Mn, respectively, without losing the long–range polarization characteristic. I–V measurements revealed that samples KNBM $x = 0.08$ and KNLM $x = 0.16$ have diode–like behavior expected for solar cells. Particularly, KNBM $x = 0.08$ presented expected diode–like behavior with good diode performance in the photocurrent region and measured short circuit current and open circuit voltage. Thus, KNBM and KNLM ceramics are considered promising for photovoltaic applications and require in–depth investigation.

Acknowledgements

The authors are thankful to CNPq, CAPES and Fapergs for financial support. Carolina Elicker acknowledges CNPq for a SWE Scholarship (process no. 201665/2015–8). Cristina Pascual-González acknowledges Sheffield Hallam

University for a VC doctoral scholarship. Antonio Feteira is thankful to CNPq for a Special Visiting Researcher Fellowship. Giorgio Schileo is acknowledged for the reflectance measurements. Luciano T. Gularte is acknowledged for sharing his expertise on I–V measurements.

References

- ¹ Kim HS, Im SH, Park NG. Organolead halide perovskite: new horizons in solar cell research. *Journal Phys Chem C*. 2014;118(11):5615-5625.
- ² Mouyane M, Itaalit B, Bernard J, et al. Flash combustion synthesis of electron doped-CaMnO₃ thermoelectric oxides. *Powder Technol*. 2014;264:71-77.
- ³ Grinberg I, West DV, Torres M, et al. Perovskite oxides for visible-light-absorbing ferroelectric and photovoltaic materials. *Nature*. 2013;503(7477):509-512.
- ⁴ Choi T, Lee S, Choi YJ, et al. Switchable ferroelectric diode and photovoltaic effect in BiFeO₃. *Science*. 2009;324(5923):63-66.
- ⁵ Bak T, Nowotny J, Rekas M, Sorrell CC. Photo-electrochemical hydrogen generation from water using solar energy. Materials-related aspects. *Int J Hydrog Energy*. 2002;27(10):991-1022.
- ⁶ Elicker C, Pascual-González C, Moreira ML, et al. Photovoltaic response in ferroelectric KNbO₃. *Mat Res*. 2017;Unpublished results.
- ⁷ Yuan Y, Xiao Z, Yang B, et al. Arising applications of ferroelectric materials in photovoltaic devices. *Journal of Materials Chemistry A*. 2014;2(17):6027-6041.
- ⁸ Yu L, Jia J, Yi G, et al. *Bandgap* tuning of [KNbO₃]_{1-x}[BaCo_{1/2}Nb_{1/2}O_{3-δ}]_x ferroelectrics. *Mater Lett*. 2016;184:166-168.
- ⁹ Pascual-Gonzalez C, Schileo G, Murakami S, et al. Continuously controllable optical band gap in orthorhombic ferroelectric KNbO₃-BiFeO₃ ceramics. *Appl Phys Lett*. 2017;110(17):1.
- ¹⁰ Pascual-Gonzalez C, Schileo G, Feteira A. Band gap narrowing in ferroelectric KNbO₃-Bi (Yb,Me)O₃ (Me = Fe or Mn) ceramics. *Appl Phys Lett*. 2016;109(13):5.

- ¹¹ Elicker C, Pascual-González C, Gularte LT, et al. *Bandgap* narrowing in $\text{KNbO}_3\text{--AFeO}_3$ ($\text{A} = \text{Bi}^{3+}$ or La^{3+}) ceramics and their photoresponse. J Eur Ceram Soc. 2017;Unpublished results.
- ¹² Shen Z, Hu Z, Chong T, et al. Pressure-induced strong mode coupling and phase transitions in KNbO_3 . Physical Review B. 1995;52(6):4.
- ¹³ Baier-Saip J, Ramos-Moor E, Cabrera A. Raman study of phase transitions in KNbO_3 . Solid State Communications. 2005;135(6):6.
- ¹⁴ Burkert F, Kreisel J, Kuntscher CA. Optical spectroscopy study on the photo-response in multiferroic BiFeO_3 . Applied Physics Letters. 2016;109(8):182903.

7. CONCLUSÕES GERAIS

Foi possível sintetizar com sucesso os compostos $(1-x)\text{KNbO}_3-x\text{ABO}_3$, onde $A = \text{Bi}$ ou La , $B = \text{Fe}$ ou Mn e $x = 0; 0,01; 0,02; 0,04; 0,08; 0,16; 0,32$, via solução sólida e caracterizar suas propriedades morfológicas e estruturais. Investigou-se o efeito da inserção dos íons Bi^{3+} ou La^{3+} e Fe^{3+} ou Mn^{3+} na distorção da rede cristalina e na polarização do KNbO_3 , além do efeito destes íons na redução do *bandgap* do KNbO_3 .

De maneira geral, foram observadas alterações na rede cristalina do KNbO_3 com o aumento de x em todas as composições. O *bandgap* das composições mostrou-se continuamente reduzido com aumento de x em todas as composições, alcançando redução máxima de 0,9 eV na composição $\text{KNBF } x = 0,32$. Foi também confirmada a manutenção da ordem de polarização de longo alcance (ferroeletricidade) em todas as amostras sintetizadas.

O potencial dos compostos KNbO_3 ; KNBF e $\text{KNLF } x = 0,16; 0,32$ e KNBM e $\text{KNLM } x = 0,08; 0,16$ em dispositivos ferroelétricos fotovoltaicos foi estudada. Observou-se clara alteração no comportamento da curva $I-V$ do KNbO_3 em comparação com suas soluções sólidas. Particularmente, as amostras KNBF e $\text{KNLF } x = 0,32$, $\text{KNBM } x = 0,08$ e $\text{KNLM } x = 0,16$ apresentaram comportamento diodo esperado de células solares. A amostra $\text{KNBM } x = 0,08$ demonstrou a melhor combinação de resultados de corrente e tensão, 0,6 μA e 0,16 V, respectivamente. Os resultados de corrente-tensão encontrados neste trabalho apresentaram valores superiores a diversos resultados reportados na literatura para compostos e dispositivos semelhantes.

8. TRABALHOS FUTUROS

- Realizar as medidas fotovoltaicas com auxílio de simulador solar;
- Investigar e comparar o potencial fotovoltaico das diferentes formas alotrópicas puras do niobato de potássio: romboédrica, ortorrômbica, tetragonal e cúbica;
- Otimizar o layout das células fotoferroelétricas investigando diferentes eletrodos;
- Investigar o potencial fotovoltaico após polarização das células fotoferroelétricas.

Referências

- ACKER, J.; KUNGL, H.; HOFFMANN, M. J. Sintering and microstructure of potassium niobate ceramics with stoichiometric composition and with potassium- or niobium excess. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 33, n. 11, p. 2127-2139, 2013.
- AGNALDO, J. S.; BASTOS, J. B. V.; CRESSONI, J. C.; VISWANATHAN, G. M. TiO_2 dye sensitized solar cells. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 28, p. 77-84, 2006.
- ALEXE, M.; HESSE, D. Tip-enhanced photovoltaic effects in bismuth ferrite. **Nature Communications**, 2, 256, 2011.
- AMINI, M. M.; SACKS, M. D. Synthesis of potassium niobate from metal alkoxides. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 74, n. 1, p. 53-59, 1991.
- BAIER-SAIP, J. A.; RAMOS-MOOR, E.; CABRERA, A. L. Raman study of phase transitions in KNbO_3 . **Solid State Communications**, v. 135, n. 6, p. 367-372, 2005.
- BAK, T.; NOWOTNY, J.; REKAS, M.; SORRELL, C. C. Photo-electrochemical hydrogen generation from water using solar energy. Materials-related aspects. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 27, n. 10, p. 991-1022, 2002.
- BATRA, I. P.; WURFEL, P.; SILVERMAN, B. D. Phase transition, stability, and depolarization field in ferroelectric thin films. **Physical Review B**, v. 8, n. 7, p. 3257-3265, 1973.
- BIROL, H.; DAMJANOVIC, D.; SETTER, N. Preparation and characterization of KNbO_3 ceramics. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 88, n. 7, p. 1754-1759, 2005.
- BRODY, P. S. Large polarization-dependent photovoltages in ceramic $\text{BaTiO}_3 + 5 \text{ wt.}\% \text{ CaTiO}_3$. **Solid State Communications**, v. 12, n. 7, p. 673-676, 1973.
- BURKERT, F.; KREISEL, J.; KUNTSCHER, C. A. Optical spectroscopy study on the photo-response in multiferroic BiFeO_3 . **Applied Physics Letters**, v. 109, n. 8, p. 182903, 2016.

BUTLER, K. T.; FROST, J. M.; WALSH, A. Ferroelectric materials for solar energy conversion: photoferroics revisited. **Energy & Environmental Science**, v. 8, n. 3, p. 838-848, 2015.

CAO, D.; WANG, C.; ZHENG, F.; DONG, W.; FANG, L.; SHEN, M. High-efficiency ferroelectric-film solar cells with an n-type Cu_2O cathode bufer layer. **Nano Letters**, v. 12, p. 2803-2809, 2012a.

CAO, Y.; ZHU, K.; QIU, J.; PANG, X.; JI, H. Sol-gel processing and characterization of potassium niobate nano-powders by an EDTA/citrate complexing method. **Solid State Sciences**, v. 14, n. 5, p. 655-660, 2012b.

CHAIYO, N.; RUANGPHANIT, A.; MUANGHLUA, R.; NIEMCHAROEN, S.; BOONCHOM, B.; VITTAYAKORN, N. Synthesis of potassium niobate (KNbO_3) nano-powder by a modified solid-state reaction. **Journal of Materials Science**, v. 46, n. 6, p. 1585-1590, 2011.

CHEN, B.; ZUO, Z.; LIU, Y.; ZHAN, Q. -F.; XIE, Y.; YANG, H., DAI, G.; LI, Z.; XU, G.; LI, R. -W. Tunable photovoltaic effects in transparent $(\text{Pb}_{0.97}\text{La}_{0.03})(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ thin films. **Applied Physics Letters**, v. 100, p. 173903, 2012.

CHIGUERU, T. **Atlas Solarimétrico do Brasil - banco de dados terrestres**, Editora Universitária da UFPE, Recife, 2000. Disponível em: <http://www.cresesb.cepel.br/publicacoes/download/Atlas_Solarimetrico_do_Brasil_2000.pdf>. Acessado em: 07 abr. 2016.

CHOI, J. H.; KIM, J. S.; HONG, S. B.; CHAE, K. W.; CHEON, C. I. Crystal Structure and Piezoelectric Properties of KNbO_3 - BiFeO_3 Ceramics. **Journal of the Korean Physical Society**, v. 61, n. 6, p. 956-960, 2012.

CHOI, T.; LEE, S.; CHOI, Y. J.; KIRYUKHIN, V.; CHEONG, S. -W. Switchable ferroelectric diode and photovoltaic effect in BiFeO_3 . **Science**, v. 324, n. 5923, p. 63-66, 2009.

COHEN, R. E. Origin of ferroelectricity in perovskite oxides. **Nature**, v. 358, n. 6382, p. 136-138, 1992.

CPRM - Serviço Geológico do Brasil. 2015. Disponível em: <<http://www.cprm.gov.br>>. Acessado em: 07 abr. 2016.

DEMARTIN MAEDER, M.; DAMJANOVIC, D.; SETTER, N. Lead free piezoelectric materials. **Journal of Electroceramics**, n. 13, p. 385-392, 2004.

ELICKER, C.; PASCUAL-GONZÁLEZ, C.; GULARTE, L. T.; MOREIRA, M. L.; CAVA, S. S.; FETEIRA, A. *Bandgap* narrowing in $\text{KNbO}_3\text{--AFeO}_3$ ($\text{A} = \text{Bi}^{3+}$ or La^{3+}) ceramics and their photoresponse. **Journal of the European Ceramic Society**, 2017. *Unpublished results*.

ELICKER, C.; PASCUAL-GONZÁLEZ, C.; MOREIRA, M. L.; CAVA, S. S.; FETEIRA, A. Photovoltaic response in ferroelectric KNbO_3 . **Materials Research**, 2017. *Unpublished results*.

FLÜCKIGER, U.; AREND, H. Preparation of pure, doped and reduced KNbO_3 single crystals. **Journal of Crystal Growth**, v. 43, n. 4, p. 406-4016, 1978.

FRIDKIN, V. M. Bulk Photovoltaic Effect in Noncentrosymmetric Crystals. **Physical Properties of Crystals**, v. 46, n. 4, p. 722-726, 2001.

GRÄTZEL, M. Photoelectrochemical cells. **Nature**, v. 414, p. 338-343, 2001.

GRINBERG, I.; WEST, D. V.; TORRES, M.; GOU, G.; STEIN, D. M.; WU, L.; CHEN, G.; GALLO, E. M.; AKBASHEV, A. R.; DAVIES, P. K.; SPANIER, J. E. Perovskite oxides for visible-light-absorbing ferroelectric and photovoltaic materials. **Nature**, v. 503, n. 7477, p. 509-512, 2013.

GÜNTHER, P. Spontaneous polarization and pyroelectric effect in KNbO_3 . **Journal of Applied Physics**, v. 48, n. 8, p. 3475-3477, 1977.

HAN, X.; ZHANG, D.; ZHONG, Z.; YANG, F.; WEI, N.; ZHENG, K.; LI, Z.; GAO, Y. Theoretical and experimental study of hydrothermal synthesis of KNbO_3 . **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 69, n. 1, p. 193-198, 2008.

HEWAT, A. W. Cubic-tetragonal-orthorhombic-rhombohedral ferroelectric transitions in perovskite potassium niobate: neutron powder profile refinement of the structures. **Journal of Physics C: Solid State Physics**, v. 6, n. 16, p. 2559-2572, 1973.

ICHIKI, M.; KOBAYASHI, T.; MAEDA, R.; MORIKAWA, Y.; NAKADA, T.; NONAKA, K. Photovoltaic properties of $(\text{Pb},\text{La})(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ films with different crystallographic orientations, **Applied Physics Letters**, v. 87, n. 22, p. 222903, 2005.

KAKIMOTO, K. -I.; MASUDA, I.; OHSATO, H. Lead-free KNbO_3 piezoceramics synthesized by pressure-less sintering. **Journal of European Ceramic Society**, v. 25, n. 12, p. 2719-2722, 2005.

KIM, H. -S.; IM, S. H.; PARK, N. -G. Organolead halide perovskite: new horizons in solar cell research. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 118, n. 11, p. 5615-5625, 2014.

KIM, M. J.; MATIJEVIĆ, E. Preparation and characterization of uniform submicrometer metal niobate particles: Part II. Magnesium niobate and potassium niobate. **Journal of Materials Research**, v. 7, n. 4, p. 912-918, 1991.

KOMATSU, R.; MASUDA, N.; UEDA, M.; ITOH, H. (2014). KNbO_3 plate crystal grown by micro-pulling-down method from stoichiometric melt. **Journal of Crystal Growth**, v. 401, p. 772-776, 2014.

KREISEL, J.; ALEXE, M.; THOMAS, P. A. A photoferroelectric material is more than the sum of its parts. **Nature Materials**, v. 11, n. 4, p. 260, 2012.

KUMADA, N.; KYODA, T.; YONESAKI, Y.; TAKEI, T.; KINOMURA, N. Preparation of KNbO_3 by hydrothermal reaction. **Materials Research Bulletin**, v. 42, n. 10, p. 1856-1862, 2007.

LENNOX, R. C.; TAYLOR, D. D.; STIMPSON, L. J. V.; STENNING, G. B.; JURA, M.; PRICE, M. C.; RODRIGUEZ, E. E.; ARNOLD, D. C. PZT-like structural phase transitions in the BiFeO_3 – KNbO_3 solid solution. **Dalton Transactions**, v. 44, p. 10608-10613, 2015.

LIANG, L.; LI, Y. L.; CHEN, L. Q.; HU, S. Y.; LU, G. H. A thermodynamic free energy function for potassium niobate. **Applied Physics Letters**, v. 94, n. 7, p. 72904-72906, 2009.

LIMA, A. R. F. **Efeito de metais de transição sobre a polarização espontânea na estrutura cristalina de nanopós da família tungstênio bronze**. 2011. 233f. Dissertação (Mestrado em Química), Programa de Pós-Graduação em Química Aplicada, Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, 2011.

LIU, Y.; HAGFELDT, A.; XIAO, X. R.; LINDQUIST, S. E. Investigation of influence of redox species on the interfacial energetics of a dye-sensitized nanoporous TiO_2 solar cell. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 55, p. 267–281, 1998.

LOPEZ, R. A. **Energia solar para produção de eletricidade**. São Paulo: Artliber Editora, 2012.

LU, C. -H.; LO, S. -Y.; LIN, H. -C. Hydrothermal synthesis of nonlinear optical potassium niobate ceramic powder. **Materials Letters**, n. 34, p. 172-176, 1998.

LUISMAN, L.; FETEIRA, A.; REICHMAN, K. Weak-relaxor behavior in Bi/Yb-doped KNbO₃ ceramics. **Applied Physics Letters**, v. 99, n. 19, p. 192901-192903, 2011.

MASUDA, I.; KAKIMOTO, K.-I.; OHSATO, H. Ferroelectric Property and Crystal Structure of KNbO₃ Based Ceramics, **Journal of Electroceramics** v. 13, p. 555–559, 2004.

MATSUMOTO, K.; HIRUMA, Y.; NAGATA, H.; TAKENAKA, T. Electric-field-induced strain in Mn-doped KNbO₃ ferroelectric ceramics. **Ceramics International**, v. 34, n. 4, p. 787-791, 2008.

MATTHIAS, B. T. New ferroelectric crystals. **Physical Reviews**, v. 75, n. 11, p. 1771, 1949.

MATTHIAS, B. T.; REMEIK, J. P. Dielectric properties of sodium and potassium niobates. **Physical Review**, v. 82, n. 5, p. 727-728, 1951.

MEHTA, R. R.; SILVERMAN, B. D.; JACOBS, J. T. Depolarization field in thin ferroelectric films. **Journal of Applied Physics**, v. 44, n. 8, p. 3379-3383, 1973.

MOUYANE, M.; ITAALIT, B.; BERNARD, J.; HOUIVET, D.; NOUDEM, J. G. Flash combustion synthesis of electron doped-CaMnO₃ thermoelectric oxides. **Powder Technology**, v. 264, p. 71-77, 2014.

MUTHURAJAN, H.; KUMAR, H. H.; SAMUEL, V.; GUPTA, U. N.; RAVI, V. Novel hydroxide precursors to prepare NaNbO₃ and KNbO₃. **Ceramics International**, v. 34, n. 3, p. 671-673, 2008.

NAGATA, H.; SATO, S.; HIRUMA, Y.; TAKENAKA, T. Fabrication of Dense KNbO₃ Ceramics Derived from KHCO₃ as a Starting Material. **Applied Physics Express**, v. 5, n. 1, p. 11502, 2012.

NAHIME, B. O. **Síntese e caracterização estrutural de filmes finos $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$** . 2007. 61 f. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais), Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais, Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira, 2007.

NECHACHE, R.; HARNAGEA, C.; LI, S.; CARDENAS, L.; HUANG, W.; CHAKRABARTTY, J.; ROSEI, F. Bandgap tuning of multiferroic oxide solar cells, **Nature Photonics**, v. 9, n. 1, p. 61-67, 2015.

PAILLARD, C.; BAI, X.; INFANTE, I. C.; GUENNOU, M.; GENESTE, G.; ALEXE, M.; KREISEL, J.; DKHIL, B. Photovoltaics with ferroelectrics: current status and beyond. **Advanced Materials**, v. 26, p. 5153-68, 2016.

PASCUAL-GONZÁLEZ, C.; SCHILEO, G.; FETEIRA, A. Band gap narrowing in ferroelectric $\text{KNbO}_3\text{-Bi(Yb,Me)O}_3$ (Me = Fe or Mn) ceramics. **Applied Physics Letters**, v. 109, n. 13, p. 132902, 2016.

PASCUAL-GONZÁLEZ, C.; SCHILEO, G.; MURAKAMI, S.; KHESRO, A.; WANG, D.; REANEY, I. M.; FETEIRA, A. Continuously controllable optical band gap in orthorhombic ferroelectric $\text{KNbO}_3\text{-BiFeO}_3$ ceramics. **Applied Physics Letters**, v. 110, p. 172902, 2017.

PAULA, A. J.; PARRA, R.; ZAGHETE, M. A.; VARELA, J. A. Synthesis of KNbO_3 nanostructures by a microwave assisted hydrothermal method. **Materials Letters**, v. 62, n. 17, p. 2581-2584, 2008.

PEREIRA, E. B.; MARTINS, F. R.; ABREU, S. L.; RÜTHER, R. **Atlas Brasileiro de Energia Solar**, INPE, São José dos Campos, 2006. Disponível em: <http://ftp.cptec.inpe.br/labren/publ/livros/brazil_solar_atlas_R1.pdf>. Acessado em: 07 abr. 2016.

QIN, M.; YAO, K.; LIANG, Y. C. High efficient photovoltaics in nanoscaled ferroelectric thin films. **Applied Physics Letters**, v. 93, n. 12, p. 122904, 2008.

QIN, M.; YAO, K.; LIANG, Y. C.; SHANNIGRAHI, S. Thickness effects on photoinduced current in ferroelectric $(\text{Pb}_{0.97}\text{La}_{0.03})(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ thin films. **Journal of Applied Physics**, v. 101, n. 1, p. 014104, 2007.

REISMAN, A.; HOLTZBERG, F. Phase equilibria in the system $\text{K}_2\text{CO}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$ by the method of Differential Thermal Analysis. **Journal of the American Chemical Society**, v. 77, n. 8, p. 2115-2119, 1955.

SAGADEVAN, S. Recent trends on nanostructures based solar energy applications: a review. **Reviews on Advanced Materials Science**, v. 34, p. 44-61, 2013.

SATEL-LIGHT. **European Database for Daylight and Solar Radiation**.
<http://www.satel-light.com>, 2015.

SHEN, Z. X.; HU, Z. P.; CHONG, T. C.; BEH, C. Y.; TANG, S. H.; KUOK, M. H. Pressure-induced strong mode coupling and phase transitions in KNbO_3 . **Physical Review B**, v. 52, n. 6, p. 3976-3980, 1995.

SHIRANE, G.; DANNER, H.; PAVLOVIC, A.; PEPINSKY, R. Phase Transitions in Ferroelectric KNbO_3 . **Physical Review**, v. 93, n. 4, 672-673, 1954.

SHOMRAT, N.; BALTIANSKI, S.; RANDALL, C. A.; TSUR, Y. Flash sintering of potassium-niobate, **Journal of the European Ceramic Society** v. 35, n. 7, p. 2209–2213, 2015.

SIMÕES, A. Z.; RIES, A.; RICCARDI, C. S.; GONZALEZ, A. H.; ZAGHETE, M. A.; STOJANOVIC, B. D.; CILENSE, M.; VARELA, J. A. Potassium niobate thin films prepared through polymeric precursor method. **Materials Letters**, v. 58, n. 20, p. 2537-2540, 2004.

TAGANTSEV, A. K.; STOLICHNOV, SETTER, N. Non-Kolmogorov-Avrami switching kinetics in ferroelectric thin films, **Phys. Rev. B** 66 (2002) 214109.

WIESENDANGER, E. Dielectric, mechanical and optical properties of orthorhombic KNbO_3 . **Ferroelectrics**, v. 6, n. 1, p. 263-281, 1973.

WOOD, E. A. Polymorphism in potassium niobate, sodium niobate, and other ABO_3 compounds. **Acta Crystallographica**, v. 4, n. 4, p. 353-362, 1951.

YANG, S. Y.; SEIDEL, J.; BYRNES, S.J., SHAFER, P., YANG, C.H., ROSSELL, M.D., YU, P., CHU, Y.H., SCOTT, J.F., AGER, J.W. AND MARTIN, L.W., Above-bandgap voltages from ferroelectric photovoltaic devices. **Nature nanotechnology**, v. 5, n. 2, p.143-147, 2010.

YU, L.; JIA, J.; YI, G.; SHAN, Y.; HAN, M. Bandgap tuning of $[\text{KNbO}_3]_{1-x}[\text{BaCo}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_{3-\delta}]_x$ ferroelectrics. **Materials Letters**, v. 184, p. 166-168, 2016.

YUAN, Y.; XIAO, Z.; YANG, B.; HUANG, J. Arising applications of ferroelectric materials in photovoltaic devices. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 2, n. 17, p. 6027-6041, 2014.

ZHANG, J.; SU, X.; SHEN, M.; DAI, Z.; ZHANG, L.; HE, X.; CHENG, W.; CAO, M.; ZOU, G. Enlarging photovoltaic effect: combination of classic photoelectric and ferroelectric photovoltaic effects. **Scientific Reports**, v. 3, 2109, 2013.

ZHENG, F., XU, J., FANG, L., SHEN, M., & WU, X. (2008). Separation of the Schottky barrier and polarization effects on the photocurrent of Pt sandwiched $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.20}\text{Ti}_{0.80})\text{O}_3$ films. **Applied Physics Letters**, v. 93, n. 17, p. 172101, 2008.

ZHOU, D.; GUAN, Y.; VOPSON, M. M.; XU, J.; LIANG, H.; CAO, F.; DONG, X.; MUELLER, J.; SCHENK, T.; SCHROEDER, U. Electric field and temperature scaling of polarization reversal in silicon doped hafnium oxide ferroelectric thin films. **Acta Materialia**, v. 99, p. 240-246, 2015.

Anexos

Anexo A – Microscopia Eletrônica de Varredura das cerâmicas sinterizadas

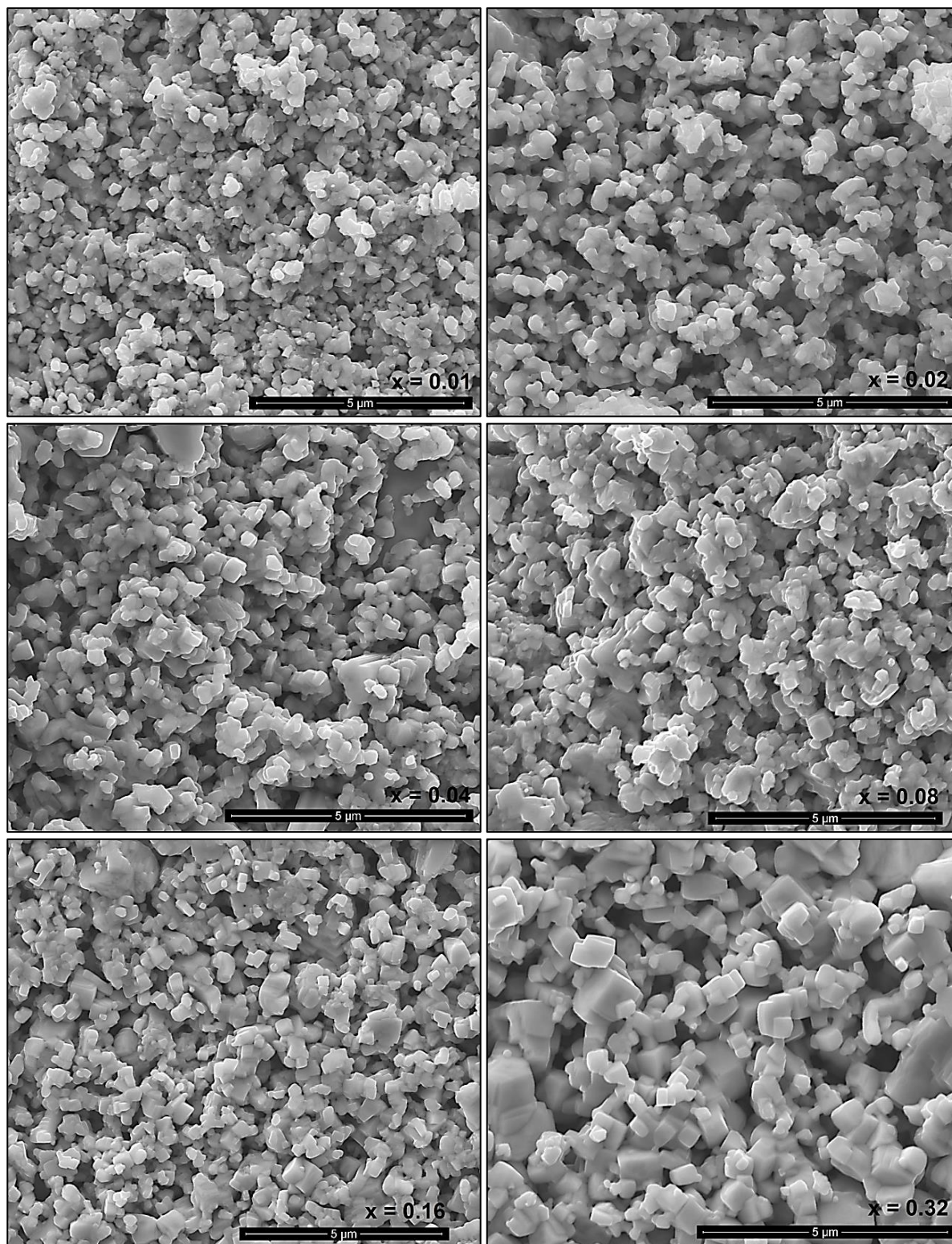


Figura 8 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura das amostras $(1-x)\text{KNbO}_3-x\text{BiFeO}_3$

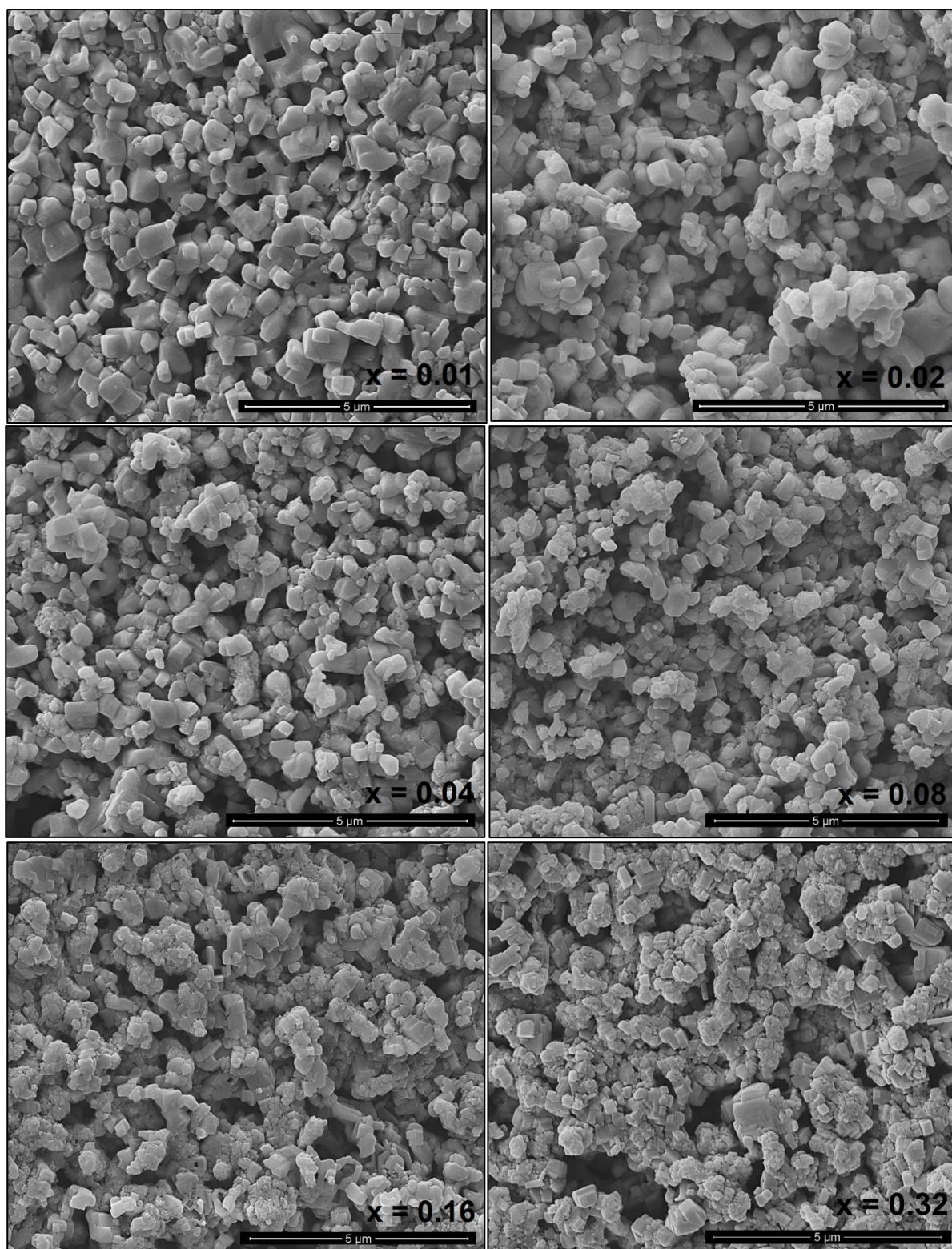


Figura 9 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura das amostras $(1-x)\text{KNbO}_3-x\text{LaFeO}_3$

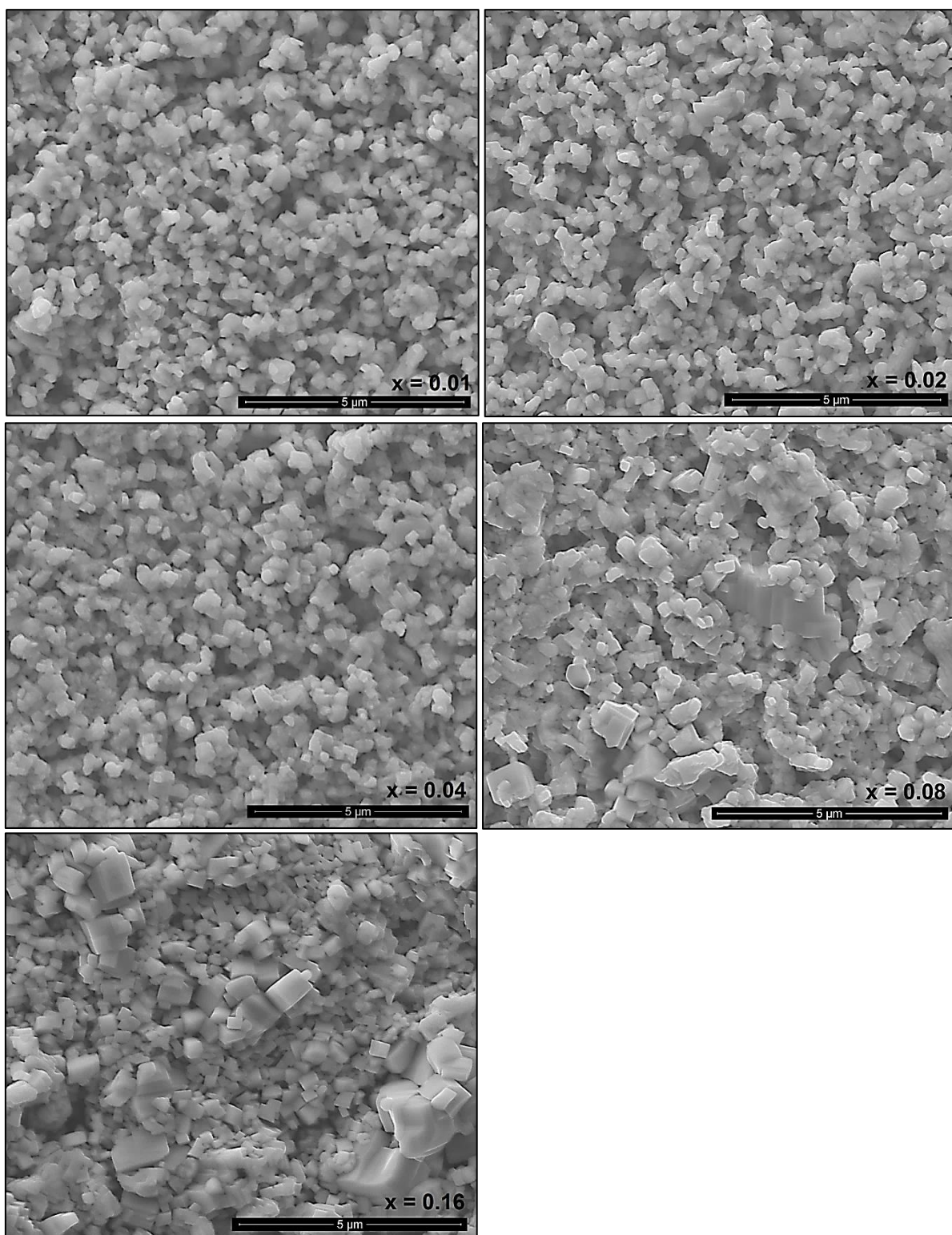


Figura 10 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura das amostras $(1-x)\text{KNbO}_3-x\text{BiMnO}_3$

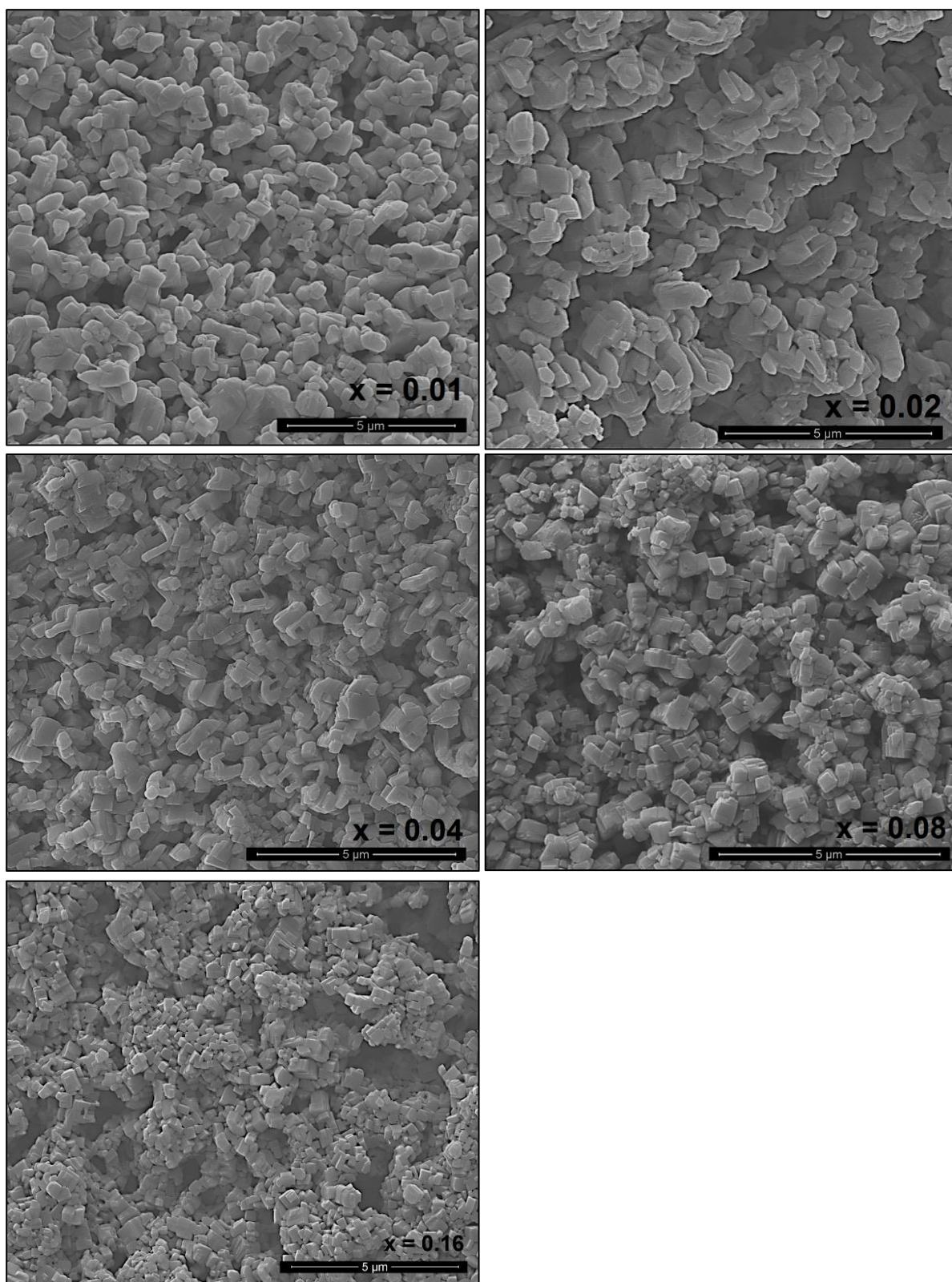


Figura 11 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura das amostras $(1-x)\text{KNbO}_3-x\text{LaMnO}_3$