

FILMES DE DIÓXIDO DE CÉRIO DOPADOS COM SAMÁRIO¹

João Paulo Barcelos de Azevedo²
Josemar de Souza³
Herval Ramos Paes Junior⁴

Resumo

Neste trabalho, filmes de dióxido de cério dopados com samário (SDC), nas concentrações de 0, 10, 20 e 30% at. foram depositados em substrato de silício monocristalino (111) utilizando a técnica spray pirólise. Foi investigada a influência da variação da concentração do dopante e temperatura de tratamento térmico nas propriedades estruturais e elétricas dos filmes. Os filmes obtidos apresentaram-se policristalinos com a orientação de crescimento preferencial (111). A dopagem propiciou a elevação da condutividade elétrica em relação a condutividade do filme intrínseco e a redução dos valores de energia de ativação do processo de condução elétrica. Os filmes dopados com 20% at. de samário e tratados termicamente a 800°C durante 4 horas apresentaram os valores de condutividade elétrica mais elevados e a melhor qualidade cristalina. Os filmes tratados termicamente a 900 e 1000°C apresentaram uma alteração na coloração original após o tratamento térmico indicando interação entre substrato e filme.

Palavras-chave: Dióxido de cério; Spray pirólise; Filmes.

CERIUM DIOXIDE FILMS DOPED WITH SAMARIUM

Abstract

Cerium dioxide films doped with samarium (SDC) in concentrations of 0, 10, 20 and 30% at. were deposited on monocrystalline silicon (111) by spray pyrolysis method. The influence of the doping concentration and heat-treatment temperature in the structural and electrical properties of the films was investigated. The obtained films were polycrystalline with growth preferential orientation (111). The doping propitiated the elevation of the electrical conductivity in relation to the conductivity of the intrinsic film and the reduction of the values of activation energy of the electrical conduction process. The films doped with samarium 20at.% heated at 800 °C for 4 hours presented the higher values of electrical conductivity and the best crystallinity. The films heated at 900 and 1000°C presented a change in the original coloration after the heat-treatment indicating a possible interaction between substrate and film.

Key words: Cerium dioxide; Spray pyrolysis; Thin films.

¹ *Contribuição técnica ao 62º Congresso Anual da ABM – Internacional, 23 a 27 de julho de 2007, Vitória – ES, Brasil.*

² *Engenheiro - Engenharia Metalúrgica e de Materiais.*

³ *MSc. - Engenharia e Ciência dos Materiais, Doutorando do PPGECEM da UENF.*

⁴ *DSc. - Engenharia de Materiais, Professor Associado lotado no Laboratório de Materiais Avançados/CCT/UENF.*

INTRODUÇÃO

Sólidos iônicos condutores de íons de oxigênio têm sido extensivamente estudados devido ao seu potencial para aplicação como sensores de oxigênio, membranas permeáveis ao oxigênio e como eletrólitos para pilhas a combustível de óxido sólido (PaCOS).^[1-3] O dióxido de cério dopado com samário (SDC) possui alto potencial para ser aplicado como eletrólito em pilhas que operam em baixas temperaturas (400-700°),^[4] devido à condutividade iônica do mesmo ser maior que a da zircônia estabilizada com ítrio (ZEI).

Diferentes processos de deposição têm sido empregados para a obtenção de filmes SDC, como: variações do processo CVD, como MOCVD (Metal Organic Chemical Vapor Deposition), Screen Printing, processo Sol-Gel, Spray Pirólise, dentre outras.^[5]

Dentre as técnicas supracitadas, a deposição por Spray Pirólise se destaca pela simplicidade de manuseio do equipamento, baixo custo e o fato de não necessitar da utilização de vácuo na produção dos filmes.

No presente trabalho foram produzidos filmes de dióxido de cério intrínsecos e dopados com samário em diferentes concentrações de dopante utilizando a técnica de deposição spray pirólise, a fim de se investigar a influência da concentração do dopante e da temperatura de tratamento térmico nas propriedades estruturais e elétricas dos mesmos. Portanto, este trabalho tem por objetivo contribuir para o desenvolvimento de eletrólitos a base de ceria na forma de filme para aplicação em PaCOS.

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Os filmes foram depositados em substratos de silício monocristalino (111) utilizando-se a técnica spray pirólise previamente reportada por Viana.^[6] Os substratos utilizados para a deposição dos filmes foram submetidos a uma devida limpeza antes de cada deposição.

A solução precursora foi preparada com concentração de 0,025M utilizando nitrato de samário hexahidratado ($\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) e cloreto de cério heptahidratado ($\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), produzidos pela Aldrich com pureza superior a 99,99%, solubilizados em álcool isopropílico e água deionizada na proporção de 3:1, respectivamente. A Tabela 1 mostra os parâmetros de deposição utilizados na produção dos filmes.

Tabela 1 – Parâmetros de deposição utilizados na deposição dos filmes.

Temperatura de substrato (°C)	Concentração da solução (M)	Pressão do gás de arraste (Kgf.cm ⁻²)	Tempo de deposição (min)	Fluxo da solução (mL.min ⁻¹)
500	0,025	1,5	40	2

A caracterização das estruturas cristalinas foi realizada por difração de raios-X (DRX), utilizando o difratômetro de marca SHEIFERT, modelo URD 65. As amostras foram varridas entre 20 e 70° com passo de 0,03° a cada 2s. O tamanho dos cristalitos apresentados para os filmes foi calculado a partir da fórmula de Scherrer:

$$D_{hkl} = k \frac{\lambda}{B_{hkl} \cdot \cos(\theta_{hkl})} \quad \text{Eq. 1}$$

Onde k é uma constante relacionada ao tipo de cristalito apresentado pelo material cujo valor adotado foi de 0,9 conforme encontrado na literatura [2], λ é o comprimento de onda da radiação incidente, B_{hkl} é a largura de pico a meia altura e θ_{hkl} é o ângulo de difração de Bragg.

A caracterização elétrica dos filmes foi realizada pela medida da variação da condutividade elétrica em função da temperatura por meio de dois contatos ôhmicos coplanares, visando a determinação da energia de ativação do processo de condução elétrica.

O tratamento térmico dos filmes foi realizado em atmosfera ambiente, utilizando-se forno mufla EDG modelo EDG3P 3000L, nas temperaturas de 700, 800, 900 e 1000°C durante 4h. O tratamento térmico foi feito visando avaliar sua influência nas propriedades estruturais e elétricas dos filmes.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 1 apresenta os espectros de difração de raios-X para filmes de dióxido de cério intrínsecos e dopados com samário depositados por spray pirólise, tratados termicamente a 800°C durante 4h. Pode-se observar que os filmes depositados nas concentrações de 0, 10, 20 e 30% apresentaram-se policristalinos, com uma estrutura cúbica de face centrada (CFC) do tipo fluorita, conforme os padrões JCPDS 81-0792, 75-0157, 75-0158 e 75-0159, respectivamente. Ainda pode-se observar na Figura 1 que os filmes dopados com 20% at. apresentam o melhor grau de cristalinidade.

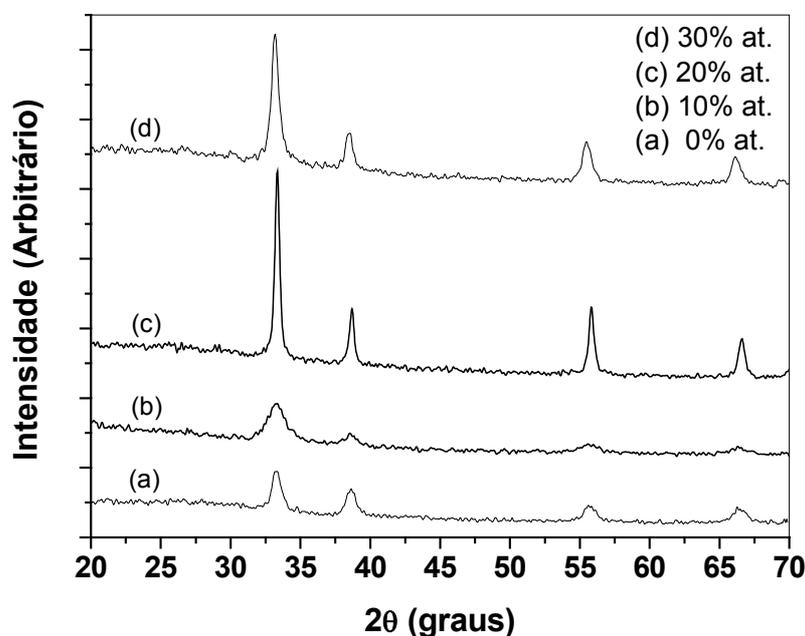


Figura 1 – Difratogramas de raios-X para filmes de SDC tratados termicamente a 800°C durante 4h para concentrações de Sm de 0, 10, 20 e 30% at.

A Tabela 2 mostra a variação do tamanho dos cristalitos para os filmes depositados em diferentes concentrações de dopagem tratados termicamente a 800°C por 4h. Como os maiores tamanhos de cristalitos foram encontrados para os filmes que apresentam maior perfeição cristalina. Os valores de tamanho de cristalitos obtidos variaram entre 6 e 27 nm e são da mesma ordem dos valores reportados por Jiang^[5] para filmes depositados por CVD.

Tabela 2 – Tamanho de cristalitos para filmes SDC em função da concentração de dopante para amostras tratadas termicamente a 800°C por 4h.

Concentração do dopante [% at.]	0	10	20	30
Tamanho do cristalito [nm] D (111)	12	6	27	16

A Figura 2 mostra o efeito da temperatura de tratamento térmico no grau de cristalinidade dos filmes dopados com 20% at. de samário. Esta figura mostra que os filmes tratados termicamente a 800°C apresentaram uma estrutura com maior grau de perfeição cristalina do que os filmes tratados a 700°C, cujos tamanhos de cristalitos foram, 27 e 9 nm, respectivamente. Todavia, os filmes tratados termicamente a 900 e 1000°C apresentaram uma alteração na coloração original após o tratamento térmico. Os difratogramas destes filmes apresentaram um aspecto amorfo, quando era de se esperar um grau de perfeição cristalina maior em relação aos dos filmes tratados a temperaturas inferiores. Supõe-se que tal fato se deve a uma interação entre substrato e filme.

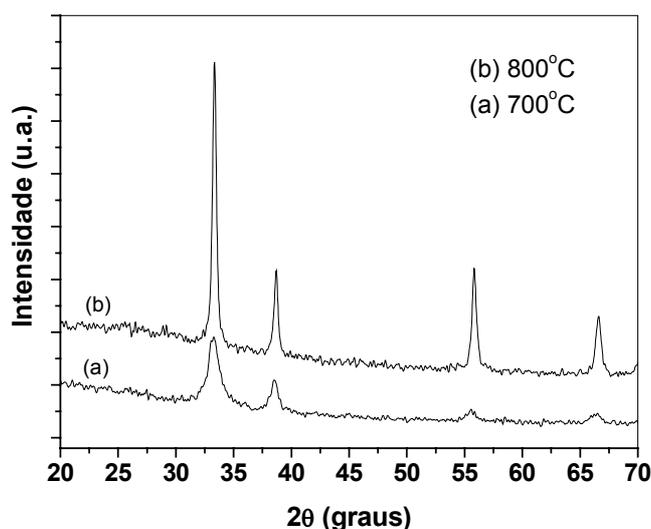


Figura 2 – DRX de filmes de SDC dopados com 20%at tratados termicamente a 800°C e 700°C durante 4h.

A Figura 3 apresenta as curvas de variação da condutividade elétrica com a temperatura de medida para filmes SDC depositados nas concentrações de 0, 10, 20 e 30% at. tratados termicamente a 800°C durante 4 horas. Como pode ser observado na Figura 3 a dopagem com samário propiciou um aumento da condutividade elétrica dos filmes em cerca de três ordens de grandeza, quando comparado com a condutividade do filme intrínseco. Deve-se observar que a condutividade dos filmes tende a aumentar com o aumento da concentração de dopante atingindo seu maior valor para filmes dopados com concentração de 20%.

Para concentrações de 30% os valores da condutividade voltam a diminuir, conforme já relatado na literatura por Huang.^[4]

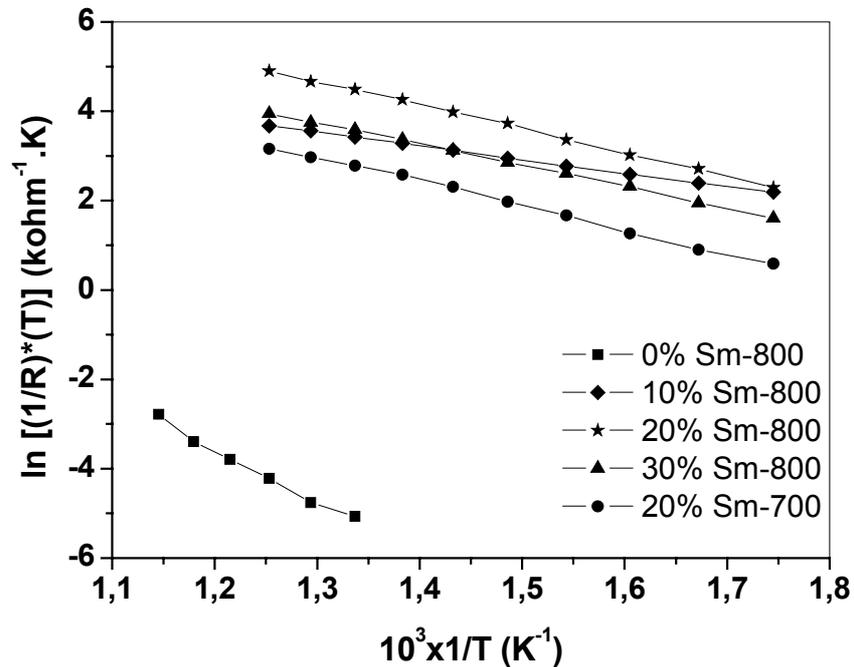


Figura 3 – Variação da condutividade elétrica com a temperatura de medida para filmes SDC tratados termicamente a 800°C por 4h em função da concentração de dopante.

Conforme pode ser observado na Figura 4 o tratamento térmico realizado para os filmes de SDC a 700°C por 4h resultou na diminuição da condutividade elétrica em aproximadamente cinco vezes quando comparado com os valores obtidos para filmes tratados termicamente a 800 °C também por 4h. Tal resultado pode estar ligado ao fato de que temperaturas de tratamento superiores são capazes de fornecer maior quantidade de energia para o rearranjo dos átomos, que se deslocam para sítios de menor energia, gerando uma estrutura final com melhor grau de perfeição cristalina. O aumento do grau de perfeição cristalina induz o aumento do processo de condução elétrica, tendo em vista que os defeitos na rede dificultam a mobilidade dos portadores de carga elétrica. A energia de ativação apresentou uma variação insignificante para as diferentes temperaturas de tratamento térmico (700 e 800°C). Como já mencionado anteriormente as amostras que foram submetidas ao tratamento térmico nas temperaturas de 900 e 1000°C apresentaram alterações de coloração, evidenciando algum tipo de interação entre o substrato e filme, não permitindo a realização da caracterização elétrica.

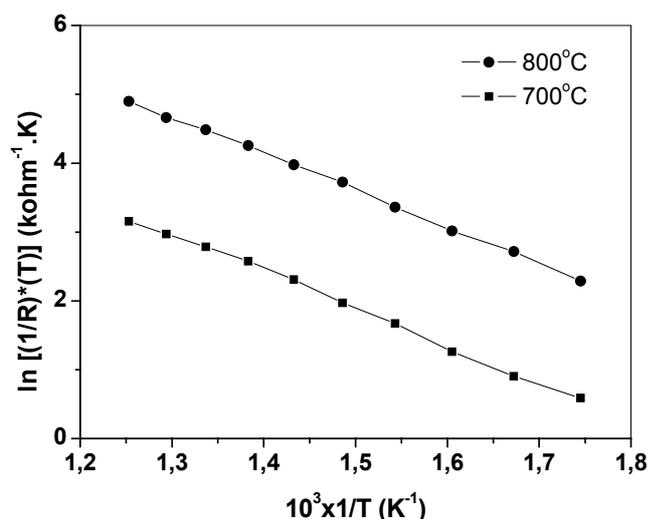


Figura 4 – Variação da condutividade elétrica em função da temperatura de medida para os filmes de SDC dopados com 20% at. tratados termicamente a 700 e 800°C por 4h.

A Tabela 3 apresenta os Valores de energia de ativação média para o processo de condução de filmes SDC tratados termicamente a 800°C durante 4h em função da concentração de dopante. Conforme pode ser observado ocorre uma redução no valor da energia de ativação do processo de condução após a introdução do dopante.

Tabela 3. Valores de energia de ativação média para o processo de condução de filmes SDC.

Concentração de Sm [% at.]	0	10	20	30
Energia de ativação média	1,02	0,26	0,45	0,41

A Figura 5 mostra a variação da energia de ativação do processo de condução elétrica em função do tamanho médio dos cristalitos para filmes tratados termicamente a 800°C por 4h. Com base nesta figura e na Tabela 2 percebe-se que valor da energia de ativação decresce quando o tamanho de cristalito decresce. Rupp e col.^[7] que depositaram filmes de óxido de cério dopados com gadolínio utilizando a técnica spray pirólise também descreveram este tipo de comportamento.

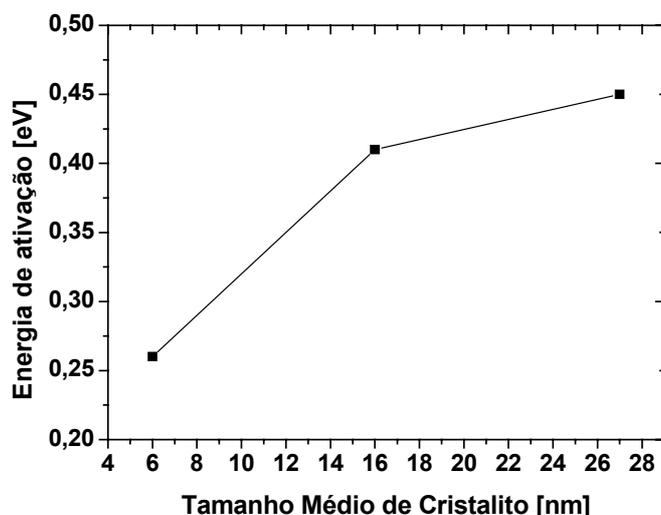


Figura 5 – Variação da energia de ativação do processo de condução elétrica em função do tamanho médio de cristalito, para filmes dopados com 10, 20 e 30% at. de samário tratados termicamente a 800°C por 4h.

CONCLUSÃO

Todos os filmes produzidos apresentaram-se policristalinos com uma estrutura cúbica do tipo fluorita com a orientação preferencial de crescimento (111). As propriedades elétricas dos filmes SDC são significativamente influenciadas pela adição do samário como dopante. A condutividade elétrica dos filmes dopados foi elevada em três ordens de grandeza quando comparada com a do filme intrínseco e o valor da energia de ativação do processo de condução diminuiu acentuadamente para os filmes dopados.

O tratamento térmico na temperatura de 800°C mostrou-se eficaz na formação de uma estrutura com melhor grau de perfeição cristalina assim como proporcionou melhora na condutividade elétrica dos filmes dopados.

Por último, permite concluir que a técnica spray pirólise é um método versátil para produção de filmes SDC com potencial para aplicação como eletrólitos em pilhas tipo PaCOS e sensores de gás.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq (Projeto PaCOS-TI, aprovado no edital 018 do CT-Energia/CNPq 504.694/2004-9), FAPERJ e TECNORTE pelo apoio financeiro.

REFERÊNCIAS

- 1 BUENO, M. R., et al., "Optical and structural characterization of r.f. sputtered CeO₂ thin films", *Journal of Materials Science*, v. 32, 1861 – 1865, 1997.
- 2 ELIDRISSI, B., et al., "Structural and optical properties of CeO₂ thin films prepared by spray pyrolysis", *Thin Solid Films*, v. 379, pp. 23 – 27, 2000.
- 3 PEREDNIS, D., et al., "Solid oxide fuel cells with electrolytes prepared via spray pyrolysis", *Solid State Ionics*, v. 166, 229 – 239, mes 2004.
- 4 HUANG, W., et. al., "Properties of sol-gel prepared Ce_{1-x}Sm_xO_{2-x/2} solid electrolytes". *Solid State Ionics* v. 100 p. 23 – 27, 1997.
- 5 JIANG, Y. et. al., "Deposition of Sm₂O₃ doped CeO₂ thin films from Ce(DPM)₄ and Sm(DPM)₃ (DPM=2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptanedionato) by aerosol-assisted metal-organic chemical vapor deposition". *Thin Solid Films*, v. 510, p. 88-94, 2006.
- 6 VIANA, C. C. B., et al., "Estudo da degradação da intensidade de fotoluminescência de filmes finos de óxido de alumínio dopados com cério", *Cerâmica*, v.51, no.317, p.24-29, Mar 2005.
- 7 RUPP, J. L. M., et al., "Microstructures and electrical conductivity of nanocrystalline ceria-based thin films". *Solid State Ionics*, v. 177, p. 2513 – 2518, 2006.