

## Filmes Finos de CeO<sub>2</sub> Depositados por Spray Pirólise

J. de Souza, H. R. Paes Jr.

Laboratório de Materiais Avançados - LAMAV – CCT/UENF  
Avenida Alberto Lamego 2000, Campos dos Goytacazes, RJ, Brasil, CEP: 28013-602  
e-mail: [josemar@uenf.br](mailto:josemar@uenf.br), [herval@uenf.br](mailto:herval@uenf.br)

### RESUMO

Neste trabalho, filmes finos de óxido de cério foram depositados em substrato de vidro utilizando-se a técnica spray pirólise. CeCl<sub>3</sub>.7H<sub>2</sub>O diluído em água e álcool isopropílico foi utilizado como material precursor. O principal objetivo deste trabalho foi verificar a influência dos parâmetros de deposição nas propriedades desses filmes. Verificou-se que filmes depositados em temperaturas superiores a 400°C, para tempos de até 10 minutos, apresentaram-se livres de trincas, com superfície contínua, densos e com boa aderência ao substrato. As espessuras dos filmes, cujos valores variaram entre 0,3 e 1,0 µm, foram medidas por meio de análises de MEV. Análises por difração de raios-X revelaram que os filmes obtidos apresentam-se policristalinos, com uma estrutura cúbica do tipo fluorita. Os filmes apresentaram pouca variação tanto na condutividade elétrica quanto na energia de ativação do processo de condução elétrica, com o aumento da temperatura de deposição. A energia de ativação média encontrada para os filmes foi de 0.60 ± 0.03 eV.

**Palavras chaves:** Óxido de cério, spray pirólise, filmes finos.

## CeO<sub>2</sub> Thin Films Deposited by Spray Pyrolysis

### ABSTRACT

Cerium dioxide thin films were deposited on glass substrates, using spray pyrolysis technique. CeCl<sub>3</sub>.7H<sub>2</sub>O diluted in water and isopropyl alcohol were used as precursors materials. The influence of the deposition parameters on the film properties was investigated. It was observed that films deposited in temperatures higher than 400°C were free from cracks, with continuous surface, dense and good adherence to the substrate. The film was measured by SEM analyses; the thickness values ranged between 0,3 and 1,0 µm. Analyses by X-rays diffraction (XRD) revealed that the films were polycrystalline with a cubic structure of fluorite type. The dependence of both the electrical conductivity and activation energy of the electrical conduction process on the deposition temperature was small. The activation energy was of 0.60 ± 0.03 eV.

**Keywords:** Cerium dioxide, spray pyrolysis, thin films.

## 1 INTRODUÇÃO

Sólidos iônicos condutores de íons de oxigênio têm sido extensivamente estudados devido ao seu potencial de aplicação como sensores de oxigênio, membranas permeáveis ao oxigênio, bombas de oxigênio e como eletrólitos para pilhas a combustível de óxido sólido (PaCOS) [1-3]. Soluções sólidas a base de óxido de cério são conhecidas como as mais promissoras a serem aplicadas como eletrólito em pilhas para operação em baixas temperaturas (500-600°), devido à condutividade iônica das mesmas serem maior que a da zircônia estabilizada com ítrio (ZEI). Neste trabalho foram produzidos somente filmes de CeO<sub>2</sub> intrínsecos com objetivo de otimizar as propriedades dos mesmos e obter um melhor entendimento do mecanismo de crescimento dos filmes.

Diversas técnicas são utilizadas para a produção de filmes finos de óxido de cério (CeO<sub>2</sub>), como: Pulverização Catódica (Sputtering), Evaporação, Sol-Gel, Spray Pirólise, entre outras [5]. A técnica de spray pirólise foi o método utilizado neste trabalho, pois se trata de um procedimento relativamente simples e de baixo custo quando, comparado a outras técnicas mais sofisticadas, além disso, não é necessário a utilização de vácuo durante a deposição dos filmes [4].

## 2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Os filmes foram depositados utilizando-se a técnica spray pirólise previamente reportada por VIANA e colaboradores [6]. Os substratos utilizados para a deposição dos filmes foram submetidos a uma devida limpeza antes de cada deposição.

Para a preparação da solução precursora na produção de filmes finos de óxido de cério ( $\text{CeO}_2$ ) foi usada uma solução 0,025 M de cloreto de cério heptahidratado ( $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ), com 99,999% de pureza, diluído em água deionizada e álcool isopropílico. A Tabela 1 mostra os parâmetros de deposição utilizados na produção dos filmes.

**Tabela 1:** Parâmetros de deposição utilizados para a deposição dos filmes de  $\text{CeO}_2$

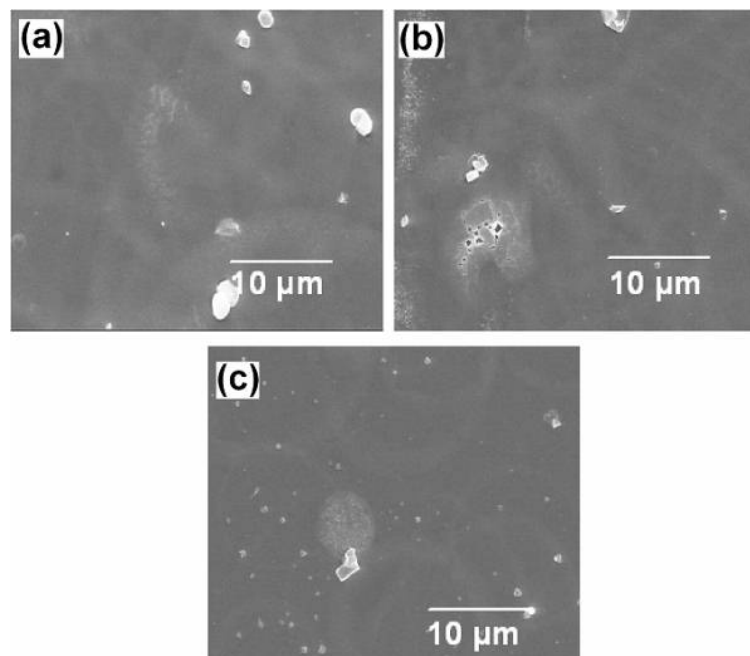
Temperatura de substrato ( $^{\circ}\text{C}$ )	Concentração da solução (M)	Pressão do gás de arraste ( $\text{Kgf.cm}^{-2}$ )	Tempo de deposição (min)	Fluxo da solução ( $\text{mL.min}^{-1}$ )
400 a 500	0,025	1,5	10 a 30	2

A caracterização das estruturas cristalinas foi realizada por difração de raios-X, utilizando o difratômetro de marca SHEIFERT, modelo URD 65. As amostras foram varridas entre  $20$  e  $70^{\circ}$  com uma velocidade de varredura de  $0,25^{\circ}/\text{min}$  e passo de  $0,02^{\circ}$ . Na caracterização morfológica foi utilizado o microscópio eletrônico de varredura (MEV) de marca Zeiss, modelo DSM 962.

A medida de condutância elétrica dos filmes foi realizada pela variação da condutividade elétrica em função da temperatura por meio de dois contatos ôhmicos coplanares, (para um melhor contato eletrodo/filme foi utilizado uma solução de prata condutora) visando a determinação da energia de ativação do processo de condução elétrica.

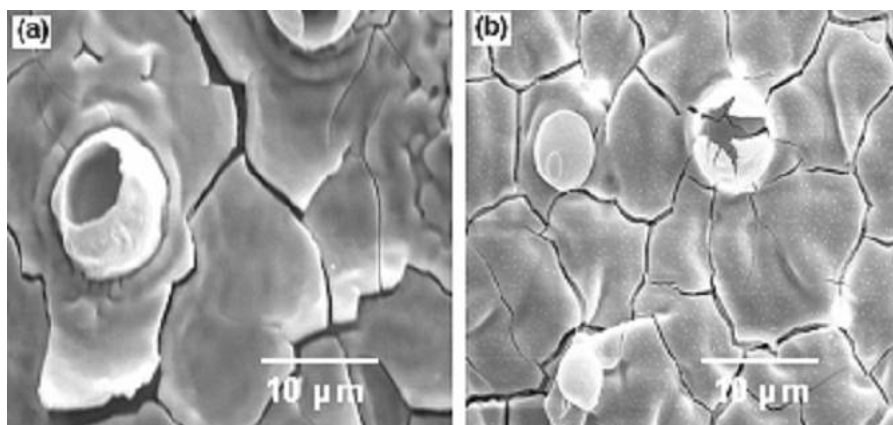
## 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

As micrografias obtidas por MEV apresentadas na Figura 1 mostram que os filmes depositados em temperaturas superiores a  $400^{\circ}\text{C}$  durante dez minutos apresentaram-se livres de trincas com superfícies contínuas.



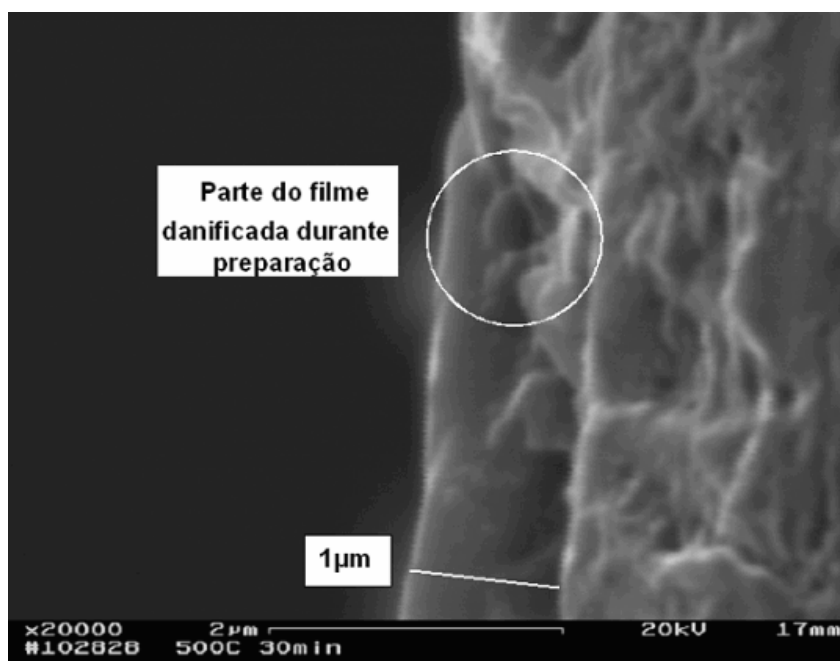
**Figura 1:** Micrografias de MEV de filmes finos de  $\text{CeO}_2$  depositados por spray pirólise a (a)  $400^{\circ}\text{C}$ , (b)  $450^{\circ}\text{C}$  e (c)  $500^{\circ}\text{C}$  durante 10 minutos. Os filmes foram depositados com uma concentração de 0,025M de  $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ .

Contudo, filmes depositados durante um maior intervalo de tempo apresentaram trincas. Pode-se observar na Figura 2 que o número de trincas tende a aumentar com respectivo aumento do tempo de deposição. Este fato pode estar relacionado a tensões internas que tendem a aumentar com o aumento da espessura dos filmes, conforme relatado por ELIDRISSI e colaboradores [2], que observaram que filmes depositados com soluções precursoras de altas concentrações, conseqüentemente mais espessos, passavam a apresentar trincas.



**Figura 2:** Micrografias de filmes finos de  $\text{CeO}_2$  depositados a  $500^\circ\text{C}$  durante (a) 20 e (b) 30 minutos. Para filmes depositados com uma concentração de  $0,025\text{ M}$  de  $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ .

As espessuras dos filmes foram avaliadas por MEV, através da micrografia da secção transversal. Para um filme depositado a  $500^\circ\text{C}$  durante trinta minutos o valor de espessura encontrado foi de  $1,0\ \mu\text{m}$  conforme apresentado na Figura 3. Para filmes depositados nesta temperatura durante 10 minutos a espessura pode ser estimada em  $0,3\ \mu\text{m}$ .

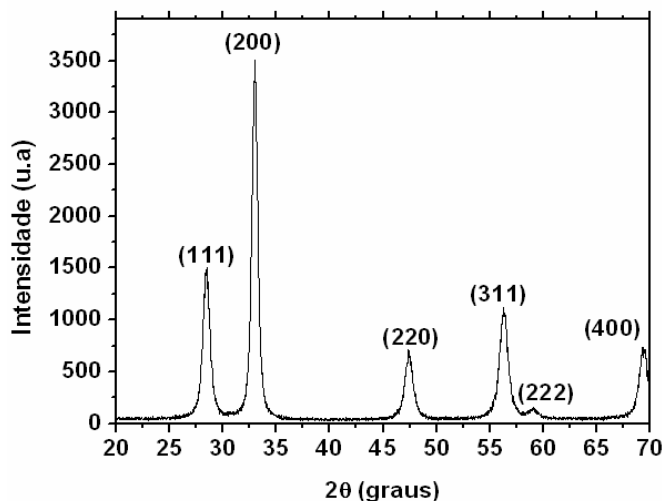


**Figura 3:** Micrografia da secção transversal de um filme de  $\text{CeO}_2$  depositado a  $500^\circ\text{C}$  durante 30 minutos com uma concentração de  $0,025\text{ M}$  de  $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ .

Deve-se observar que o filme analisado na Figura 3 apresenta um aspecto denso, característica que é imprescindível para aplicação destes filmes como eletrólito em PaCOS, diferindo dos resultados apresentados por ELIDRISSI e colaboradores [2], que encontraram filmes porosos quando utilizaram cloreto de cério heptahidratado ( $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) como material precursor. Quando de interesse, filmes porosos também podem

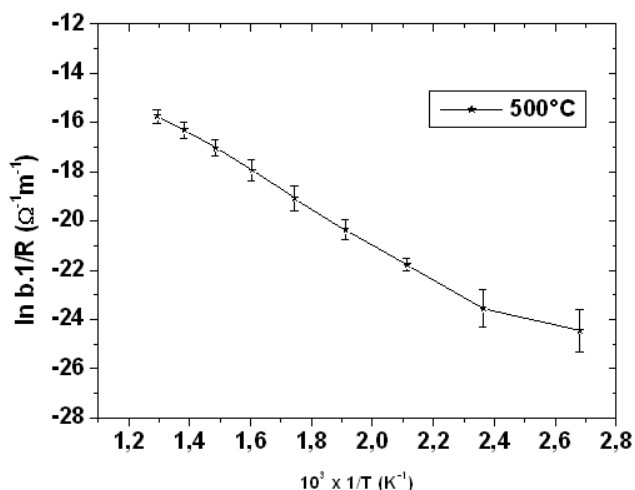
ser obtidos, bastando para isso controlar a taxa de deposição (espessura/tempo de deposição) dos filmes. Por exemplo, isso, possivelmente, pode ser conseguido aumentando-se o fluxo e/ou a concentração da solução precursora.

O difratograma apresentado na Figura 4 mostra que os filmes apresentam-se policristalinos. O parâmetro de rede ( $a$ ) dos filmes foi determinado a partir da equação:  $a = d_{hkl} \cdot (h^2 + k^2 + l^2)^{1/2}$ , uma vez que o material possui uma estrutura cristalina de simetria cúbica. No qual  $d_{hkl}$  representa o espaçamento interplanar, em função dos índices de Miller ( $h, k, l$ ), cujo o valor foi determinado a partir da Lei de Bragg. O valor do parâmetro de rede encontrado para os filmes foi de 0,542 nm, o qual está em bom acordo com os valores encontrados na literatura [1, 2].



**Figura 4:** Difratograma obtido por DRX de um filme fino de CeO<sub>2</sub> depositado por spray pirólise a 500°C com uma concentração de 0,025 M de CeCl<sub>3</sub>.7H<sub>2</sub>O.

A condutividade elétrica dos filmes foi pouco afetada pela temperatura de deposição, para filmes depositados entre 300 e 500 °C. A Figura 5 apresenta a curva da variação da condutividade elétrica com a temperatura de medida para filmes depositados a 500° durante 10 min. Neste caso, a energia de ativação média encontrada foi de 0,64 eV. Na faixa de temperatura de deposição investigada a energia de ativação do processo de condução elétrica apresentou valor médio de  $0,67 \pm 0,03$  eV, portanto apresentou uma pequena variação.



**Figura 5:** Curva da condutividade elétrica versus o inverso da temperatura de medida para filmes de CeO<sub>2</sub> depositados por spray pirólise durante 10 min.

#### 4 CONCLUSÕES

Todos os filmes produzidos apresentaram-se policristalinos com uma estrutura cúbica do tipo fluorita, filmes depositados em temperatura superiores a 400°C durante até 10 min apresentaram-se livres de trincas. Porém, aqueles depositados durante um maior intervalo de tempo tendem a apresentar trincas, que aumentam com o tempo de deposição. Este fato pode estar relacionado a tensões internas que tendem a aumentar com o aumento da espessura dos filmes. Os filmes apresentaram pouca variação, tanto na condutividade elétrica quanto na energia de ativação do processo de condução elétrica, com o aumento da temperatura de deposição. As propriedades dos filmes são fortemente afetadas pelos parâmetros de deposição. Assim sendo, é possível obter filmes com diferentes características e propriedades variando apenas as condições de síntese dos mesmos, o que faz da técnica spray pirólise um método versátil para produção de filmes com diversas possibilidades de aplicações.

#### 5 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.

#### 6 BIBLIOGRAFIA

- [1] BUENO, M.R., *et al.*, “Optical and Structural Characterization of r.f. Sputtered CeO<sub>2</sub> Thin Films”, *Journal of Materials Science*, v. 32, pp. 1861 – 1865, 1997.
- [2] ELIDRISSI, B., *et al.*, “Structural and Optical Properties of CeO<sub>2</sub> Thin Films Prepared by Spray Pyrolysis”, *Thin Solid Films*, v. 379, pp. 23 – 27, 2000.
- [3] PEREDNIS, D., *et al.*, “Solid Oxide Fuel with Electrolytes Prepared via Spray Pyrolysis”, *Solid State Ionics*, v. 166, pp. 229 – 239, 2004.
- [4] REGRAGUI, M., *et al.*, “Preparation and Characterization of Pyrolytic Spray Deposited Electrochromic Tungsten Trioxide Films”, *Thin Solid Films*, v. 358, pp. 40 – 45, 2000.
- [5] SKOFIC, I.K., *et al.*, “CeO<sub>2</sub> Thin Films by sol-gel Deposition and Annealed in Air or Argon”, *Thin Solid Films*, v. 422, pp. 170 – 175, 2002.
- [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, pp. 24-29, 2005.