



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

“JÚLIO DE MESQUITA FILHO”

CAMPUS DE GUARATINGUETÁ

REGINA CELIA DE DEUS

**PROPRIEDADES MULTIFUNCIONAIS DE SOLUÇÃO SÓLIDA DE
CeO₂ SUBSTITUÍDA COM LANTÂNIO**

GUARATINGUETÁ

2017

REGINA CELIA DE DEUS

**PROPRIEDADES MULTIFUNCIONAIS DE SOLUÇÃO SÓLIDA DE
CeO₂ SUBSTITUÍDA COM LANTÂNIO**

Tese apresentada à Faculdade de Engenharia do
Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual
Paulista, para a obtenção do título de Doutor em
Engenharia Mecânica na área de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Alexandre Zirpoli Simões
Co-orientador: Prof. Dr. Maurício Algatti

GUARATINGUETÁ

2017

D486p	Deus, Regina Célia de Propriedades multifuncionais de solução de CeO₂ substituída com Lantânio / Regina Celia de Deus – Guaratinguetá, 2017 102 f. : il. Bibliografia: f. 97-102 Tese (doutorado) – Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, 2017. Orientador: Prof. Dr. Alexandre Zirpoli Simões Coorientador: Prof. Dr. Mauricio Algatti 1. Nanoestruturas. 2. Microondas. 3. Óxidos de Cério. 4. Ciência dos Materiais. I. Título CDU 620.1(043)
-------	--

REGINA CELIA DE DEUS

**ESTA TESE FOI JULGADA ADEQUADA PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE
“DOUTOR EM ENGENHARIA MECÂNICA”**

**PROGRAMA: ENGENHARIA MECÂNICA
ÁREA: MATERIAIS**

APROVADA EM SUA FORMA FINAL PELO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO


Prof. Dr. José Antonio Perrella Balestieri
Coordenador

BANCA EXAMINADORA:


Prof. Dr. ALEXANDRE ZIRPOLI SIMÕES
Orientador / UNESP/FEG


Prof. Dr. JOSÉ VITOR CANDIDO DE SOUZA
UNESP/FEG


Prof. Dr. SAULO HENRIQUE PEREIRA
UNESP/FEG


Prof. Dr. FILIBERTO GONZÁLEZ GARCIA
UNIFEI


Prof. Dr. MIGUEL ADOLFO PONCE
Universidade Nacional de Mar Del Plata

Fevereiro / 2017

DADOS CURRICULARES

REGINA CELIA DE DEUS

NASCIMENTO	SÃO PAULO / SP
FILIAÇÃO	Luiz Maria de Deus Maria Aparecida Albano de Deus
1996/2002	Curso de Graduação Licenciatura em Física na Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá da Universidade Estadual Paulista.
2011/2013	Curso de Pós Graduação em Engenharia Mecânica, nível de Mestrado, na Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá da Universidade Estadual Paulista.
2013/2017	Curso de Pós Graduação em Engenharia Mecânica, nível de Doutorado, na Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá da Universidade Estadual Paulista.

Dedico este trabalho ao Amabilíssimo e adorável Jesus, verdadeiro Deus e verdadeiro homem, Filho Unigênito do Pai Eterno e da sempre Virgem Maria. Aos meus pais, Luiz Maria de Deus e Maria Aparecida Albano de Deus, pela educação que me deram, pois esta foi a base perfeita para a construção do meu saber. À minha irmã Angelica Cristina Albano de Deus, grande amiga e companheira. Sem vocês eu não seria nada!

AGRADECIMENTOS

À Deus, que está acima de todas as coisas deste mundo, que ouve e concede os nossos desejos e sonhos. A Nossa Senhora Aparecida pelos 300 anos e Nossa senhora de Fátima pelos 100 anos das aparições, mãe amável que me ama, ensina, guia, sustenta e protege como filha e escrava Vossa.

Ao Professor Alexandre Zirpoli Simões pela orientação, amizade, dedicação, pelas conversas, stress, mas também pelo carinho e delicadeza nos incentivos.

Ao Professor Mauricio Antônio Algatti pela aceitação da co-orientação deste trabalho.

Aos Professores que participaram da qualificação e defesa, colaborando com as correções e críticas.

A Elides Borsaris pela amizade.

Ao Laboratório Interdisciplinar em Cerâmica (LIEC) por ceder as facilidades de utilização das técnicas de caracterização das nanopartículas e filmes.

Ao Laboratório da UNIFEI pelo apoio em medidas elétricas

Aos Bibliotecários da FEG pelo carinho, amizade e dedicação no atendimento.

As Secretárias da Seção de Pós-Graduação pela dedicação no atendimento.

A FEG/UNESP pela qualidade e dedicação no ensino e pesquisa.

Ao Corpo Docente e Técnico da FEG.

Aos colaboradores da limpeza, segurança.

À CAPES, pela bolsa concedida.

Aos Arcanjos Miguel, Rafael e Gabriel, Sta. Teresa de Lisieux, Sta. Faustina Kowalska, Sto. João Bosco, Sto. Pio de Pietrelcina, a Porta do Céu e Estrela da Manhã pela ajuda no discernimento dos sentidos.

O meu muito obrigada!

Este trabalho contou com apoio da seguinte entidade:

CAPES – Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior
através do PROGRAMA DEMANDA SOCIAL (DS)

.

“Águia não sou, meu Senhor. Dela trago, tão
somente, o olhar e também, no coração, a
aspiração do seu voar. Quero em meu posto ficar
a fitar o sol do Amor, passarinho é o que eu sou
nas mãos do meu Senhor”.

Sta. Teresa de Lisieux

DEUS, R. C. **Propriedades multifuncionais de solução sólida de CeO₂ substituída com lantânio.** 2017. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2017.

RESUMO

Filmes espessos de CeO₂ puro e dopado com La foram obtidos pelo processo de Tape Casting e suas propriedades dielétricas, não ôhmicas e resistivas avaliadas. Dentre as composições estudadas, o sistema com 8 mol% em La mostrou-se mais eficaz em reduzir a corrente de fuga com histerese mais simétrica. Para este estudo, as nanopartículas utilizadas para a produção da barbotina foram sintetizadas pelo método HAM, a 100°C por 8 minutos, utilizando o mineralizador KOH. A barbotina foi feita em solvente aquoso, necessitando de ótimo controle das condições do ambiente para que a fita produzida tenha condição de ser estudada. Por outro lado, não há toxicidade e inflamabilidade no filme confeccionado por esse solvente, sendo agradável para o ambiente. As propriedades estruturais, ópticas e elétricas dos filmes obtidos pelo processo de Tape Casting foram estudadas pelos métodos de caracterização de difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura, medidas de área específica de superfície, espectroscopia eletrônica na região do ultravioleta-visível e por medidas tensão-corrente, variando-se o campo elétrico e a frequência. A partir dos resultados obtidos pelos experimentos de laboratório, tendo como base a literatura, foi possível revelar e compreender algumas características do CeO₂ puro e dopado com La.

PALAVRAS-CHAVE: CeO₂, Hidrotermal Micro-ondas, Nanoestruturas.

DEUS, R. C. **Multifunctional properties of solid solution of CeO₂ substituted with lanthanum**, 2017. Thesis (Doctorate in Mechanical Engineering) – Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2017.

ABSTRACT

Undoped and lanthanum doped CeO₂ were obtained by the Tape Casting process and the dielectric, non-ohmic and resistive memories were evaluated. From all investigated systems, the one which reduces the leakage current with symmetric hystereses was the 8 mol% in La. For this study, the nanoparticles used for the production of the slip were synthesized by the HAM at 100°C for 8 minutes, using KOH mineralizer. The suspension was made in an aqueous solvent, requiring optimal control of environmental conditions that produced the tape has condition to be studied. Moreover, no toxicity and flammability in the film made by this solvent being pleasant to the environment. The structural, optical and electrical of the films obtained by the tape casting process were studied by the methods of characterization of X-ray diffraction, scanning electron microscopy, area measurements specific surface, electronic spectroscopy in the ultraviolet-visible region and measures voltage-current by varying the electric field and frequency. From the results obtained by laboratory experiments, based on the literature, it was possible to reveal and understand some CeO₂ features pure and doped with La.

KEYWORDS: CeO₂, Hydrothermal Microwave, nanostructures.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Estrutura cristalina da rede fluorita cúbica ($Fm3m$) de CeO_2 . Átomos Ce em branco e O em vermelho.....	20
Figura 2-Fluxograma das aplicações dos compostos de cério.....	21
Figura 3-Modelo de estrutura cristalina da solução sólida céria gadolínia	24
Figura 4-(a) sistema hidrotérmico micro-ondas; (b) meio reacional aquecido por micro-ondas; (c) acoplamento da água com as micro-ondas.....	25
Figura 5- Equipamento de processamento contínuo de colagem de folhas cerâmicas.....	26
Figura 6-Curva $E \times J$ típica de um varistor.....	28
Figura 7-Modelo da formação da barreira de potencial no contorno de grão	30
Figura 8- Dentro da teoria de bandas para os elétrons em cristais, uma transição metal-isolante pode ocorrer através de uma mudança na estrutura das bandas que remove a superposição entre as bandas preenchidas e vazias	34
Figura 9-A distinção entre estados estendidos e localizados dos elétrons. Uma função de onda tipo Bloch é ilustrada em a e uma função de onda do estado localizado é ilustrada em b	35
Figura 10- Figura esquemática da largura de banda. Quando os átomos são afastados a largura de banda diminui e a interação elétron-elétron ganha força.....	36
Figura 11- Figura da transição de Anderson. Quando a largura W da desordem excede a largura de banda D , a localização é induzida por desordem	37
Figura 12- Figura da transição de Anderson. Quando a desordem W está presente no sistema a localização se inicia pelas bordas que se movem em direção ao centro da banda à medida que a desordem aumenta	38
Figura 13- Modelos de curva proposta por Mott.....	39
Figura 14- Fluxograma do processo de síntese, processamento e caracterização das nanopartículas de CeO_2 puro e dopado com La utilizando KOH como mineralizador	42
Figura 15- Fotos do HAM e seus principais componentes (A) reator, (B) copo de teflon.....	43
Figura 16- Forno de micro-ondas doméstico: Sistema adaptado para sínteses de materiais cerâmicos.....	44
Figura 17- Fluxograma do processo de obtenção de filmes espessos por Tape Casting.....	45
Figura 18- Pastilhas dos filmes espessos obtidas por Tape Casting seguidas de prensagem (a) à verde, (b) calcinadas $500^\circ C - 3h$ e (c) sinterizadas $1250^\circ C - 1h$	46

Figura 19(a-c)- Equipamento Tape Casting para obtenção de filmes espessos e cerâmicas texturizadas.....	47
Figura 20- Dilatômetro modelo NETZSCH 402E.....	50
Figura 21- Equipamento difratômetro de anodo rotatório RIGAKU RINT2000.....	51
Figura 22- Equipamento TOPCOM modelo SM-300	53
Figura 23- Equipamento analisador de impedância modelo 4192 A LF HP utilizando frequências de 5Hz a 13 MHz	54
Figura 24- Equipamento de tensão pulsada estabilizadora Keithley 237	55
Figura 25- Equipamento Radiant Technology RT 6000 A utilizado para determinação da vida útil em fadiga dos filmes	56
Figura 26- Parâmetros de rede e volume da célula unitária para nanopartículas de $\text{Ce}_{1-3/4}\text{xLa}\text{xO}_2$ ($x = 0; 0,04; 0,08$ e $0,12$)	59
Figura 27- Gráfico de Rietveld mostrando os difratogramas observado-calculado e as posições do pico de Bragg para as nanopartículas de $\text{Ce}_{1-3/4}\text{xLa}\text{xO}_2$ (a) $x = 0$; (b) $x = 0,04$; (c) $x = 0,08$ e (d) $x = 0,12$	62
Figura 28- Curvas de dilatometria para pastilhas de $\text{Ce}_{1-3/4}\text{xLa}\text{xO}_2$ sinterizadas em forno tipo mufla a 1250°C por 1 hora: (a) Retração linear e (b) Taxa de retração linear	63
Figura 29- Difratograma de raios-x das amostras de $\text{Ce}_{1-3/4}\text{xLa}\text{xO}_2$, (a) $x=0$, (b) $x=0,04$, (d) $x=0,08$ e (e) $x=0,12$	66
Figura 30- Espectros obtidos no infravermelho para filmes espessos de CeO_2 sinterizados a 1250°C por 1 hora: (a) Puro; (b) 4,0 mol % em La_{3+} ; (c) 8,0 mol% em La_3 e (d) 12,0 mol % em La_3	67
Figura 31- Espectro na região do ultravioleta para filmes espessos de CeO_2 sinterizados a 1250°C por 1 hora: (a) Puro; (b) 4,0 mol % em La_{3+} ; (c) 8,0 mol% em La_3 e (d) 12,0 mol % em La_3	69
Figura 32- Fitas a verde para filmes espessos de CeO_2 sinterizados a 1250°C por 1 hora: (a) Puro; (b) 4,0 mol % em La_{3+} ; (c) 8,0 mol% em La_3 e (d) 12,0 mol % em La_3	71
Figura 33- MEV para filmes espessos de CeO_2 calcinados a 500°C por 3 horas: (a) Puro; (b) 4,0 mol % em La_{3+} ; (c) 8,0 mol% em La_3 e (d) 12,0 mol % em La_3	72
Figura 34- MEV para filmes espessos de CeO_2 sinterizados a 1250°C por 1 hora, (a) Puro; (b) 4,0 mol % em La_{3+} ; (c) 8,0 mol% em La_3 e (d) 12,0 mol % em La_3	73
Figura 35- Medida da variação de campo elétrico por densidade de corrente para filmes espessos de CeO_2 sinterizados a 1250°C por 1 hora.....	74

Figura 36- Medida da variação de campo elétrico por corrente para filmes espessos de CeO ₂ sinterizados a 1250°C por 1 hora.....	74
Figura 37- Capacitância em função da frequência para filmes espessos de CeO ₂ sinterizados a 1250°C por 1 hora.....	76
Figura 38- Permissividade dielétrica em função da frequência para filmes espessos de CeO ₂ sinterizados a 1250°C por 1 hora.....	76
Figura 39- Perda dielétrica em função da frequência para filmes espessos de CeO ₂ sinterizados a 1250°C por 1 hora.....	77
Figura 40- Efeito da concentração de La ₂ O ₃ sobre as propriedades elétricas dos filmes espessos de CeO ₂ sinterizados a 1250°C por 1 hora.....	80
Figura 41- Curvas características $\ln E$ em função de $\ln J$ para o filme espesso de CeO ₂ dopado com 8mol% em La e sinterizados a 1250°C por 1 hora	82
Figura 42- Curva característica de $\ln J/T^2 \times E^{1/2}$ para o filme espesso de CeO ₂ dopado com 8mol% em La e sinterizados a 1250°C por 1 hora	83
Figura 43- Curva característica de $\ln J \times E^{1/2}$ em diferentes temperaturas para o filme espesso de CeO ₂ dopado com 8mol% em La e sinterizados a 1250°C por 1 hora	83
Figura 44- Extrapolação das curvas paralelas para o filme espesso de CeO ₂ dopado com 8mol% em La sinterizados a 1250°C por 1 hora para $E = 0$	84
Figura 45- Diagrama de Nyquist para o sistema Am ₃ a em distintas temperaturas (°C).....	85
Figura 46- Circuito equivalente para um sistema eletrônico	86
Figura 47- Curva de Arrhenius para o sistema Am ₃	87
Figura 48- Diagrama dielétrico de Bode para a capacitância complexa dos filmes espessos de CeO ₂ dopados com lantânio (8 mol%).....	88
Figura 49- Diagrama dielétrico de Bode para a parte real da capacitância complexa dos filmes espessos de CeO ₂ dopados com lantânio (8 mol%)	89
Figura 50- Diagrama dielétrico de Bode para a parte imaginária da capacitância complexa dos filmes espessos de CeO ₂ dopados com lantânio (8 mol%)	89
Figura 51- Diferença de potencia por corrente na Am ₁ , Am ₂ , Am ₃ e Am ₄	90
Figura 52- Resistência à fadiga para filmes de CeO ₂ sinterizados a 1250°C por 1 hora mostrando: (a) Am ₁ , (b) Am ₂ , (c) Am ₃ e (d) Am ₄	91
Figura 53- Características de retenção para os modos HRS e LRS medidas para uma voltagem de 500 mV para filmes de CeO ₂ sinterizados a 1250 °C por 1 hora mostrando: (a) Am ₁ , (b) Am ₂ , (c) Am ₃ e (d) Am ₄	94

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Principais transições metal-isolante	32
Tabela 2- Composição das amostras	46
Tabela 3- Valores de área específica de superfície para cerâmicas obtidas via método químico antes e após moagem	58
Tabela 4- Parâmetros de rede e volume da célula unitária para nanopartículas de Ce1-3/4xLa _x O ₂ (x = 0; 0,04; 0,08 e 0,12)	59
Tabela 5- Parâmetros de rede para algumas fases não estequiométricas do óxido de cério.....	60
Tabela 6- Tamanho médio de cristalito (DRX) de CeO ₂ puro e dopado com KOH e t=8min	60
Tabela 7- Dados de perda de massa e de densidade obtidos para as amostras de Ce1-3/4xLa _x O ₂ sinterizadas em forno tipo mufla a 1250°C por 1 hora.....	65
Tabela 8- Atribuições das bandas de absorção para pós de CeO ₂ sinterizados a 1250°C por 1 hora: (a) Puro; (b) 4,0 mol % em La ³⁺ ; (c) 8,0 mol% em em La ₃ e (d) 12,0 mol % em La ₃ .	67
Tabela 9- Valores de “band gap” para cada amostra.....	69
Tabela 10- Valores das espessuras para as fitas a verde.....	71
Tabela 11- Valor da densidade da corrente para a variação de campo elétrico.....	75
Tabela 12- Valor da corrente para a variação de campo elétrico	75
Tabela 13- Variação na perda dielétrica com o aumento da frequência.....	79
Tabela 14- Efeito da concentração do dopante La ₂ O ₃ nos parâmetros α , Er, If e Vb no sistema CeO ₂ (%molar).....	80
Tabela 15- Valores da altura ϕ_B e da largura da barreira de potencial	84
Tabela 16- Valores de temperatura, resistência do contorno do grão e da capacitância do contorno do grão	86

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	17
1.1 APLICAÇÕES DE NANOESTRUTURAS	17
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	20
2.1 ÓXIDO DE CÉRIO	20
2.2 APLICAÇÕES DO CÉRIO	21
2.3 CARACTERÍSTICAS ELÉTRICAS CeO ₂	22
2.4 DOPAGEM COM LANTÂNIO	22
2.5 SÍNTESE HIDROTÉRMICA-MICRO-ONDAS	24
2.6 TAPE-CASTING	25
2.7 FORMULAÇÃO E ESTABILIZAÇÃO DA BARBOTINA	26
2.8 VARISTORES	27
2.8.1. Base Física da Ação dos Varistores	29
2.8.2 Regra dos Dopantes	30
2.9 MEMÓRIA RESISTIVA DE ACESSO ALEATÓRIA	31
2.9.1 MIT – Transição Metal Isolante	31
2.10 EFEITO MOTT	38
2.11 ReRAM	40
3 OBJETIVOS	41
3.1 OBJETIVO GERAL	41
3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	41
4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	42
4.1 SÍNTESE HIDROTÉRMICA ASSISTIDA POR MICRO-ONDAS	42
4.1.1 Processo de síntese HAM para nanopartículas de Ce _{1-3/4x} La _x O ₂	42
4.1.2 Preparação, síntese e obtenção das nanopartículas de Ce _{1-(3/4)x} La _x O ₂	42
4.2 TAPE-CASTING	44
4.2.1 Processo de Tape-Casting para obtenção de filmes espessos de CeO ₂ puro e dopado	44
4.2.2 Preparação das barbotinas de CeO ₂ puras e dopadas, e obtenção dos filmes espessos	45
4.3 COMPACTAÇÃO E SINTERIZAÇÃO DAS CERÂMICAS	49
5 MÉTODOS UTILIZADOS PARA CARACTERIZAÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS E DOS FILMES ESPESOS	50
5.1 DILATOMETRIA	50

5.2 DENSIDADE DE ARQUIMEDES	50
5.3 ANÁLISE POR DIFRATOMETRIA DE RAIOS X.....	51
5.4 REFINAMENTO RIETVELD	51
5.5 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO ULTRAVIOLETA- VISÍVEL	52
5.6 ESPECTROSCOPIA DE ESPALHAMENTO RAMAN.....	52
5.7 MEDIDAS DE ÁREA ESPECÍFICA DE SUPERFÍCIE (BET).....	52
5.8 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)	53
5.9 MEDIDAS ELÉTRICAS.....	53
5.9.1 Espectroscopia de impedância complexa.....	53
5.9.2 Medidas dielétricas.....	54
5.9.3 Determinação da vida útil em fadiga.....	56
6. RESULTADOS E DISCUSSÃO	58
6.1 MEDIDAS DE ÁREA ESPECÍFICA DE SUPERFÍCIE	58
6.2. MEDIDAS DE DENSIDADES	64
6.3 RESULTADOS DE ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO ULTRAVIOLETA VISÍVEL	68
6.4 MEDIDAS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DOS FILMES ESPessos OBTIDOS TAPE CASTING.	71
6.5 RESULTADOS DE CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA DAS AMOSTRAS SINTERIZADAS OBTIDAS VIA TAPE-CASTING.....	74
6.6 MEDIDAS NÃO-ÔHMICAS	80
6.7 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA.....	85
CONCLUSÃO.....	96
REFERÊNCIAS	97

1 INTRODUÇÃO

1.1 APLICAÇÕES DE NANOESTRUTURAS

Nos últimos anos, partículas nanocristalinas de óxido de cério (CeO_2) foram amplamente estudadas devido a sua utilização como absorventes UV e filtros, sensores de gás, catalisadores heterogêneos, entre outros. O CeO_2 tem um alto potencial para remoção de poluentes resultantes de combustão, remoção de matérias orgânicas de águas residuais e atualmente é um dos componentes das células a combustível de óxido sólido (PENG PANICH *et. al.*, 2002). O CeO_2 puro e dopado pode ser um candidato promissor como componente de sensores de gás. Portanto, o cério é escolhido como um material sensor ativo para a detecção de oxigênio devido a sua exclusiva habilidade de ganhar ou perder esse elemento em resposta à concentração desse gás na atmosfera, o que causa uma grande vantagem para aplicações em catálises e também em células combustíveis a base de óxidos (COMINI, *et. al.*, 2000; COMINI, *et. al.*, 2002; RANGEL, *et. al.*, 2012).

No campo dos sensores de gás oxigênio, por exemplo, a Céria se destaca principalmente por possuir baixa energia de ativação, o que facilita a condutividade iônica em altas temperaturas ($600^\circ\text{C} - 800^\circ\text{C}$) (ANDERSSON; SIMAK; SKORODUMOVA, 2006), e por possuir também uma ótima mobilidade de oxigênio, o que gera uma resposta rápida com relação à concentração desse gás no ambiente (GUPTA, 2009).

Testes em laboratórios demonstram que a utilização dos nanomateriais pode tornar os dispositivos mais rápidos, sensíveis e ainda com um consumo menor de energia, tornando-os essenciais em uma época em que o desempenho e, principalmente, o consumo de energia dos dispositivos é cada vez mais crítico (WANG, 2004; JIANG, *et. al.*, 2005; ARNOLD, *et. al.*, 2003).

Para o processo de preparação dos pós de Céria, diversas técnicas de síntese vêm sendo utilizadas, como precipitação, precursor polimérico, método de fluxo, e micro-ondas-hidrotermal. Dentre esses, um método interessante e que se destaca é o hidrotermal assistido por micro-ondas, pois não apenas tem um tempo de tratamento reduzido e necessita de baixas temperaturas, mas também possibilita controlar as propriedades morfológicas e estruturais (SANTOS; LIMA; RICCARDI, 2008).

Pós de céria dopados com lantânio ($\text{Ce}_{0,8}\text{La}_{0,2}\text{O}_{1,9}$) foram obtidos pela técnica de coprecipitação e posteriormente depositados na forma de filmes pela técnica de *tape-casting*,

fazendo uso de ácido poliacrílico (PAA – 5.000 g/mol) como dispersante eletrostático, polietilenoglicol (PEG – 400 g/mol) como plastificante, álcool polivinílico (PVA – 13.000 g/mol) como ligante, demonstrando um pH ideal da barbotina entre 9 – 10, e uma energia de ativação de cristalização em torno de 360 kJ/mol (FU, Y.P. *et al.*, 2009). Já filmes dopados com gadolínio ($\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_{1,9}$) obtidos pelos mesmos métodos apresentaram energia de ativação de cristalização em torno de 105 kJ/mol (FU; LIU; HU, 2009). Ânodos para células combustíveis do estado sólido, a base de cerâmicas compostas de Cu-CeO₂-YSZ (zircônia estabilizada com ítria), foram obtidos pelo método de *tape-casting* (SARIBOGA, V., 2016) enquanto (ZHAO, R. *et al.*, 2016) fez uso da rota hidrotermal para obtenção de nanotubos de céria dopados com itérbio (Yb) e európio (Eu) utilizados como camada auxiliar na fotoconversão de células solares, as quais apresentaram eficiência de 8,67%.

Nesse contexto, nosso grupo pôde realizar estudos a fim de aperfeiçoar a síntese do sistema constituído de CeO₂, para posterior formulação da barbotina a ser depositada por *tape-casting*, por meio da investigação da influência dos agentes mineralizadores (NaOH, KOH ou NH₄OH), bem como o tempo de síntese (1, 2, 4 ou 8 min), na cinética de crescimento das nanopartículas de céria, as quais apresentaram estrutura cristalina cúbica, do tipo fluorita (grupo espacial *Fm3m*), de acordo com os resultados de raios X, além de boa dispersão e distribuição homogênea, observadas nas imagens de MEV, quando sintetizadas a 100 °C com auxílio do hidróxido de Potássio (KOH), por 8 minutos. Dessa forma, partiu-se dos pós obtidos por meio dessas condições (KOH, 100 °C, 8 min) para a formulação das barbotinas de céria pura e dopadas com La (DEUS, R.C. *et al.*, 2013; DEUS, R.C. *et al.*, 2014).

A colagem de folhas (*tape-casting*) tem sido utilizada para a fabricação de peças cerâmicas planas, relativamente finas (de 10 - 1000 µm) (SHANEFIELD, D.J., 1995; MISTLER, R.E. 1998; MISTLER, R.E. 2000) com áreas superficiais grandes e elevado rendimento para aplicações relacionadas à indústria eletrônica. Este processo permite obtenção de amplas faixas de espessuras com camadas auto-suportáveis finas, além de não apresentar restrições fundamentais a respeito do uso de sistemas solvente/ligante, podendo ser utilizado como um processo contínuo para manufatura de grandes quantidades de filmes suaves ou como rota descontínua, de laboratório, para aplicações de alto custo-benefício, sem necessidade de orientação estrutural. Em se tratando da colagem de folhas cerâmicas a partir de óxidos nanocristalinas por *tape-casting*, essa promete várias vantagens comparadas às cerâmicas tradicionais, apesar de sua obtenção ser mais difícil devido a menor densidade à verde, sendo difíceis de sinterizar em corpos cerâmicos densos (HERLE, V.H., 1998).

Um dos desafios principais da técnica consiste em formular uma suspensão de composição adequada, uma vez que várias formas de falhas podem surgir durante a secagem, sendo necessário o entendimento dos mecanismos de estabilização e das características reológicas da barbotina. Geralmente, a suspensão tem uma carga sólida > 40% vol. para evitar encolhimento da rede cristalina durante a secagem (LINDQUIST, K., 1996; YU, H.J., 1999; XIE, Z.P., 2002)

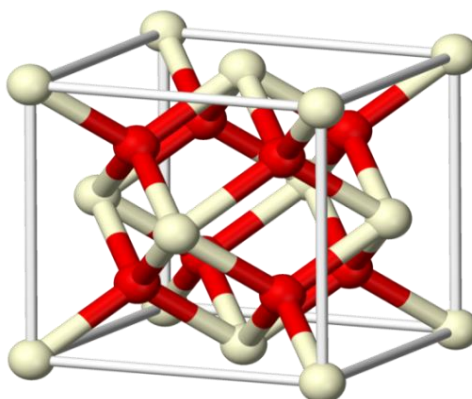
Uma vez que a aplicação de óxidos semicondutores como memórias resistivas (ReRAM), baseadas no *switch resistivo*, não necessita da propriedade de orientação, ou texturização, além da existência de poucos trabalhos relacionados à utilização de céria com este objetivo (DOU, C. *et al.*, 2012) a técnica de *tape-casting* será utilizada de forma pioneira para a obtenção de filmes cerâmicos de óxido de cério (CeO₂) puro e dopados com lantânio (La), com enfoque em propriedades multifuncionais voltados para aplicação em memórias resistivas não-voláteis, propriedades não ôhmicas, capacitores de multicamadas, permitindo sua obtenção em grande escala, por intermédio de um método de baixo custo, atendendo às demandas industriais.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 ÓXIDO DE CÉRIO

O íon cérico é um poderoso agente oxidante, mas quando associado com o oxigênio, um agente ligante fortemente coordenado, ele é completamente estabilizado tornando-se óxido de cério, Ce^{4+}O_2 . Esta é a forma do cério mais utilizada. Cério é o membro mais abundante da série dos elementos conhecidos como lantanídeos ou terras raras. Suas propriedades químicas proporcionam muitos usos tecnológicos. Ele é caracterizado quimicamente como tendo dois estados de valência: Ce^{4+} denominado cérico e Ce^{3+} denominado ceroso (CERIUM, 1995). O óxido de cério possui a estrutura tipo fluorita, CaF_2 , com grupo espacial $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$, com quatro átomos de cério e oito oxigênios por célula unitária, (Átomos Ce em branco e O em vermelho) com mostra a figura 1 (SKORODUMOVA, 2001).

Figura 1- Estrutura cristalina da rede fluorita cúbica ($\text{Fm}\bar{3}\text{m}$) de CeO_2 . Átomos Ce em branco e O em vermelho.



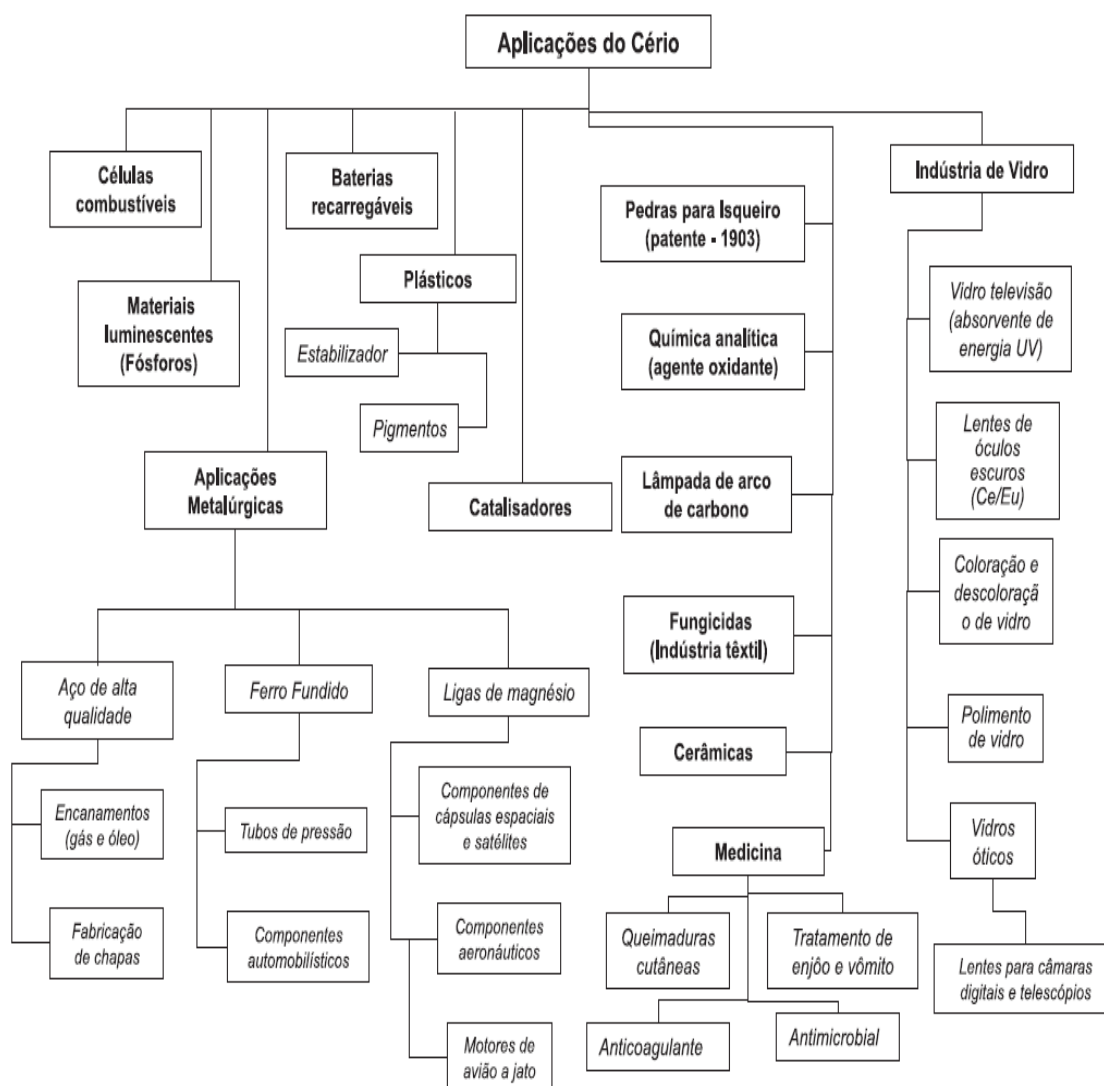
Fonte: (SKORODUMOVA, 2001)

O óxido de cério mais estável é o dióxido de cério, CeO_2 , também chamado céria (CERIUM, 1995). É conhecido por diferir bastante da sua composição estequiométrica em temperaturas elevadas e em pressões parciais reduzidas de oxigênio, para produzir um semicondutor tipo N com deficiência em oxigênio. Em uma série de experimentos com Difração de raios x e estudos termodinâmicos foi mostrado que a céria em estado reduzido retém sua estrutura fluorita cubica intacta ao longo de muitas composições a temperaturas elevadas (TULLER, 1979).

2.2 APLICAÇÕES DO CÉRIO

Ao longo das duas ultimas décadas, materiais a base de Oxido de Cério (CeO_2) têm sido extensivamente estudados e empregados em varias aplicações incluindo condutores iônicos, capacitores de armazenagem de oxigênio, catalisadores, bloqueadores de UV, e materiais para polimento (ZHOU; HUEBNER; ANDERSON, 2003), conforme ilustra a Figura 2.

Figura 2-Fluxograma das aplicações dos compostos de cério

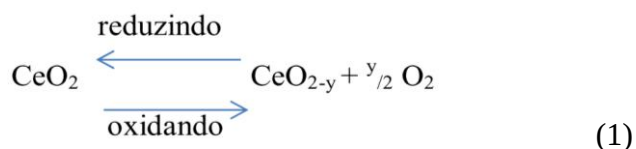


Fonte: (MARTINS. 2007)

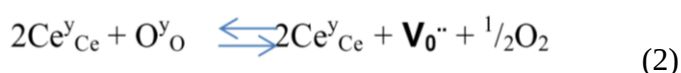
2.3 CARACTERÍSTICAS ELÉTRICAS CeO₂

O óxido de cério (CeO₂) estequiométrico é um óxido metálico de transição, isolante elétrico, com configuração eletrônica Ce4f⁰ vazia localizada dentro de um grande “band gap” de 6.0 eV. A remoção do oxigênio, ou em outras palavras, a criação de vacâncias de oxigênio aniônicas V_O^{••} como a predominância de defeitos pontuais leva a um desvio da estequiometria ideal (CeO_{2-y}, com Y>0), o que corresponde a redução iônica de Ce⁴⁺ para Ce³⁺ e logo para a formação de estados eletrônicos Ce4f¹ ocupados na “band gap” (PFAU; SCHIERBAUM; GOPEL, 2003).

A perda de oxigênio e a redução de Ce⁴⁺ para Ce³⁺ é acompanhada pela criação de uma vacância de oxigênio, como mostrado abaixo (SCHUBERT; DARGUSCH; RAITANO; CHAN, 2006).



A céria nominalmente pura é um condutor eletrônico. Entretanto, em razão das impurezas provenientes dos processos de síntese normalmente utilizados, acaba se tornando um condutor iônico extrínseco, apesar dos baixos valores de condutividade. Segundo a notação de Kroger e Vink, usualmente utilizada para a descrição da formação de imperfeições na estrutura cristalina por meio de equações, a reação de redução da céria pode ser escrita como:



Essa reação de redução traz como consequência aumento na concentração de elétrons e, portanto, da condutividade eletrônica (TADOKORO; MUCCILLO, 2007).

2.4 DOPAGEM COM LANTÂNIO

O óxido de lantânio (La₂O₃) apresenta estrutura cúbica do tipo fluorita, assim como o óxido de cério (CeO₂). Os parâmetros de rede dos óxidos de lantânio são de 5,395 Å (CASALI, 2000), no entanto a forma mais estável deste óxido é La₆O₁₁, sendo neste caso a estrutura cúbica do tipo C, onde 25% dos sítios aniônicos são vacâncias ordenadas.

Para que algumas características de um material possam ser alteradas, se tornando mais interessantes para certos tipos de aplicações, é muito comum fazer a adição, de forma controlada, de algumas impurezas no material a ser estudado. No caso do óxido de cério, para a formação de vacâncias de oxigênio, é muito comum introduzir átomos de lantânio, substitucionalmente, em sua estrutura cristalina, sendo a equação dessa inserção mostrada a seguir:

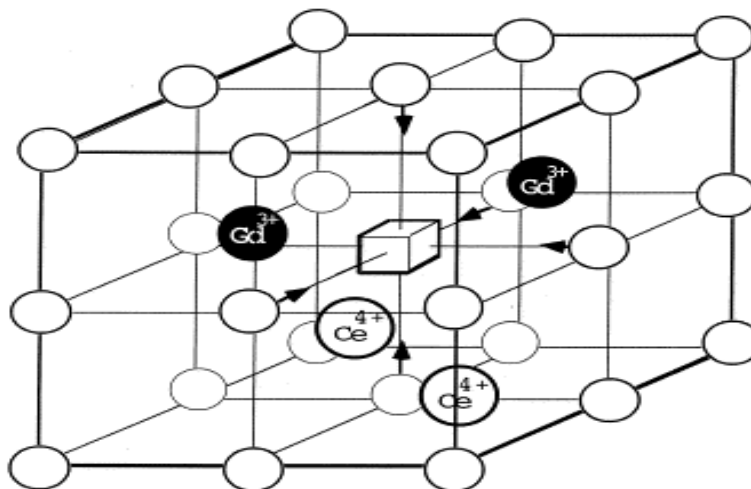


Segundo a notação de Kröger e Vink (WAHAB, 2005) La'_{Ce} representa a substituição do íon Ce^{4+} por um íon La^{3+} , $\text{O}^{\text{x}}_{\text{O}}$ representa o íon oxigênio na sua posição normal na rede cristalina, e V_{O} é a vacância de oxigênio duplamente ionizada (DEUS, 2013).

A introdução de dopantes, tal como o lantânio (La^{3+}), gera distúrbios na rede cristalina, ocasionando a redução da intensidade dos picos de difração, alteração no tamanho de cristalitos, variando entre 2,9 e 5,10 nm, além do acréscimo do número de vacâncias de oxigênio, observado pelo aumento da razão entre a área das bandas em 570 e 460 cm^{-1} oriundas da espectroscopia Raman. Vale ressaltar que o limite de solubilidade do sistema cério-lantânio não fora ultrapassado devido à dopagem, uma vez que seu valor, em peso molar, é de 25% segundo (ANJANA, P.S. 2010), e o máximo utilizado nesse estudo foi de 12%.

A estrutura abaixo, Figura 3, do óxido de cério-gadolínia, descreve de forma similar o sistema do óxido de cério-lantânio, uma vez que o estado de valência dos dopantes é o mesmo (+3). Os círculos pequenos representam os íons oxigênio, os íons Gd^{3+} e Ce^{4+} ocupam o centro de oito pequenos cubos, de forma alternada. O quadrado mostrado na posição de corpo centrado do cubo grande representa uma vacância de oxigênio. O deslocamento dos íons O^{2-} da posição ideal na estrutura fluorita é representado pelas setas (INABA, 1999).

Figura 3-Modelo de estrutura cristalina da solução sólida céria gadolínica



Fonte: (INABA, 1999)

2.5 SÍNTESE HIDROTÉRMICA-MICRO-ONDAS

A síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas foi uma modificação desenvolvida por Komarneni a partir do método de síntese hidrotérmica convencional.

O método de síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas possui vantagens sobre o método de síntese hidrotérmica convencional na cristalização de diferentes fases. A principal vantagem da introdução de micro-ondas ao sistema é a extrema rapidez da cinética para a síntese (KOMARNENI, 2003).

A adição das micro-ondas durante a síntese hidrotérmica foi inicialmente utilizada em reações de dissolução na análise de materiais inorgânicos, como rochas, solos e sedimentos. O uso das micro-ondas na síntese hidrotérmica, em geral, apenas aumenta a cinética de reação, e não produz novos produtos (KOMARNENI; LI; RUSTUM, 1994).

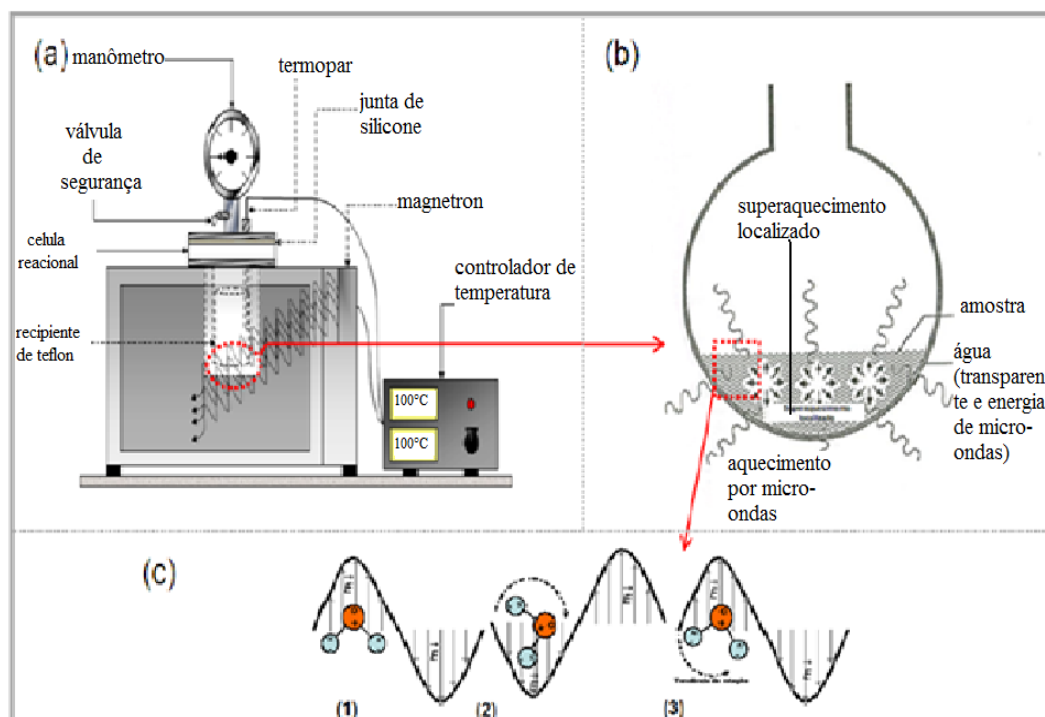
Essa técnica é bastante interessante não apenas pelo tempo do processo ou pelas temperaturas utilizadas, mas também pela possibilidade de conseguir pós com propriedades controladas mesmo começando com soluções bastante concentradas.

Comparada a outros métodos, a síntese hidrotérmica é reconhecida como ideal para a precipitação de pós-cerâmicos com pequeno tamanho de partícula, morfologia uniforme e alta cristalinidade em um único passo experimental, utilizando baixas temperaturas e pressões (FASOL, 1998; YU, 2004; LIEBER, 1998; ZHU, 2002; TENNE, 1992), vide Figura 4.

Uma característica importante da síntese por micro-ondas é a pequena variação de temperatura no meio reacional (gradiente térmico), já que o aquecimento da solução e

processamento dos materiais é direto e homogêneo, proporcionando uma nucleação homogênea e crescimento uniforme das partículas (SCZANCOSK, 2009; KINGSTON, 1988).

Figura 4-(a) sistema hidrotérmico micro-ondas; (b) meio reacional aquecido por micro-ondas; (c) acoplamento da água com as micro-ondas



Fonte: (TRANQUILIN, 2008; KINGSTON, 1988)

2.6 TAPE-CASTING

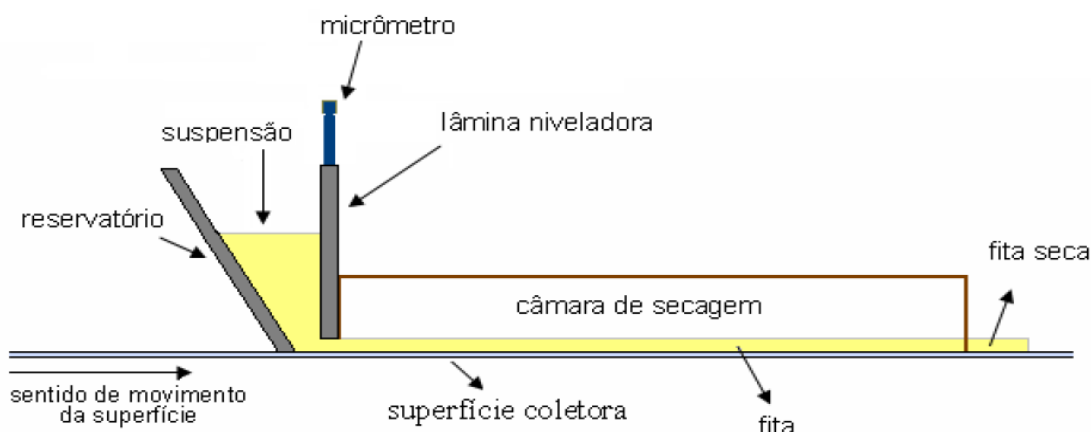
O tape casting, conhecido também como colagem de folhas, é uma técnica utilizada para a fabricação de peças cerâmicas planas, finas, com áreas superficiais grandes (HOTZA, 1997).

Atualmente, existem varias aplicações para as peças criadas por esse método, principalmente na área da eletrônica, como por exemplo, memórias resistivas. O processo consiste basicamente na preparação de uma barbotina de um pó cerâmico, e na colagem dessa barbotina sobre uma superfície. Para a formação da barbotina, são adicionados solventes, dispersantes, ligantes e plastificantes (HOTZA, 1997).

Após serem atingidos os parâmetros desejados para a formação da barbotina, essa é depositada em um reservatório do equipamento. No fundo desse reservatório, há a presença de uma lamina niveladora (*doctor blade*) que é ajustada por um micrometro, que limita a

passagem do fluido, vide Figura 5. Um filme coletor que se move em velocidade controlada recebe a barbotina e a leva para a câmara de secagem, que é utilizada para acelerar o processo de secagem da fita recém-formada, com fluxo de ar e temperatura também controlados (DIAS; SOUZA, 2008).

Figura 5- Equipamento de processamento contínuo de colagem de folhas cerâmicas



Fonte: (DIAS; SOUZA, 2008).

Atualmente, meio ambiente e saúde são assuntos bastante tratados na sociedade, fazendo com que o processo de tape-casting venha a receber atenção especial com relação a novos métodos usando água como solvente.

Apesar dos solventes orgânicos terem baixo ponto de ebulição e evitarem a hidratação dos pós cerâmicos, eles são prejudiciais ao meio ambiente por serem tóxicos e inflamáveis. Assim, as vantagens em utilizar solvente aquoso para a formação da barbotina, seriam o fato de ser incombustível, não tóxico e ter baixo custo (YUPING; DONGLIANG; GREIL, 2000).

Por outro lado, a maior diferença entre utilizar solvente orgânico e solvente aquoso, é a sensibilidade às perturbações no processo de Tape Casting. Com o solvente orgânico, é mais fácil de conseguir fitas à verde uniformes. Já com o solvente aquoso, é necessário um excelente controle de todas as variáveis para a estabilização da barbotina e consequente produção de uma boa fita (HOTZA; GREIL, 1995).

2.7 FORMULAÇÃO E ESTABILIZAÇÃO DA BARBOTINA

As características físico-químicas e reológicas de uma barbotina são naturalmente determinadas pelas propriedades de seus constituintes, tais como a matriz cerâmica, o

solvente, dispersantes, ligantes e plastificantes, bem como das interações entre sí. Quanto aos parâmetros de maior importância que devem ser controlados num pó cerâmico usado na colagem de folhas são o tamanho médio das partículas, bem como sua distribuição de tamanhos, sua área superficial além do nível de impurezas (HOTZA, 1997).

A estabilidade de uma determinada suspensão quanto à sua floculação, ou coagulação, é determinada pelas forças de atração de repulsão entre as partículas, o que depende de suas características físico-químicas, bem como da interface partícula-solvente. Essa estabilidade é atingida quando as forças repulsivas sobrepõem-se às forças atrativas, o que é conseguido através do uso de defloculantes, ou dispersantes, responsáveis por elevar a magnitude da repulsão. A força de atração está sempre presente, devido à presença das forças fracas do tipo *Wan der Waals*. Já a interação repulsiva é basicamente produzida por dois mecanismos diferentes: a repulsão eletrostática, originada em função da dupla camada elétrica em torno de cada partícula, ou a estabilização estérica, devido à adição de polímeros de cadeias longas que são adsorvidos sobre a superfície das partículas (HOTZA, 1997).

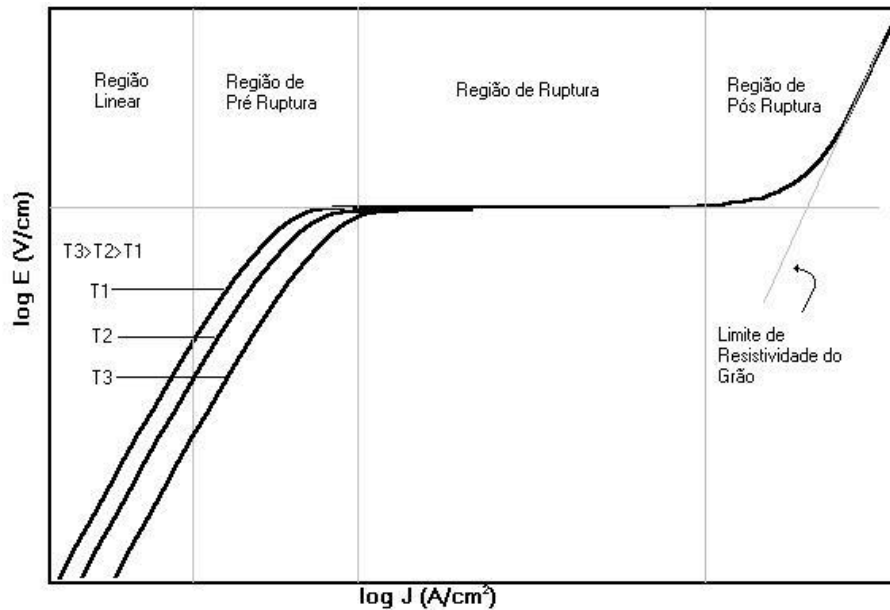
A barreira energética entre as partículas deve ser suficientemente alta a fim de manter a suspensão num estado de metaestabilidade eletrostática, de forma que as partículas não se aproximem tanto, atingindo um valor mínimo energético de maior estabilidade, o qual daria origem à floculação ou coagulação, responsável por danificar a reologia da barbotina. Fatores controláveis que influenciam nesse processo são: valor do potencial zeta, concentração de íons na solução além do tamanho de partículas (HOGG, R. 1987). Quanto à estabilização estérica, a separação das partículas é conseguida por meio da tendência das cadeias poliméricas de se ordenarem paralelamente, e seu sucesso depende das características da superfície da partícula, da configuração do polímero adsorvido bem como a espessura da camada formada (MIKESKA, K. 1984). A eficácia da estabilização estérica é elevada com a utilização de polímeros de massa molecular superior a 10.000 g/mol. (NAPPER, D.H. 1983).

2.8 VARISTORES

O varistor (resistor variável) cerâmico é tecnologicamente importante por sua alta característica elétrica não linear, figura 6 (CLARKE, 1999). Há muito interesse na utilização de varistores para proteção de aparelhos contra sobrevoltagem. Há estudos para a produção de varistores conectores de pino (CPV) (PUYANE, 1995). Funcionalmente, os varistores podem ser comparados aos diodos de Zener e são normalmente utilizados em paralelo em circuitos para protege-los de variações de voltagem. Em uso normal, eles estão

sujeitos a uma voltagem abaixo da voltagem de ruptura e passando somente a corrente de fuga. A ruptura é reversível com baixa ou nenhuma histerese, figura 6.

Figura 6-Curva E x J típica de um varistor



Fonte: (PHILIPP; LEVINSON, 1977)

Na região anterior à de pré-ruptura, o varistor tem comportamento ôhmico, e a corrente de fuga depende da temperatura. Na região após ruptura, dois regimes podem ser identificados: um altamente não linear e o outro (em alta voltagem), quando o material torna-se ôhmico novamente. No regime não linear, a relação entre a corrente e a voltagem é expressa em:

$$I \propto V^{\alpha} \quad (4)$$

Sendo α o coeficiente de não linearidade. A região de não linearidade pode ser muito larga, com um expoente de 30 a 80 para muitos varistores comerciais. Desta forma, a corrente pode variar por várias ordens de magnitude com somente algumas pequenas mudanças de voltagem (figura 6). Em contraste com a região de pré-ruptura, o regime não linear é pouco afetado pela temperatura (CLARKE, 1999).

A alta densidade da cerâmica é fundamental para obtenção da propriedade varistora, uma vez que, os fenômenos envolvidos que garantem a condição para uma boa propriedade varistora, ocorrem na região de contornos de grãos do material (BUENO, 2000).

A aplicação destas cerâmicas como varistor de baixa ou alta tensão está diretamente associada à quantidade de barreiras efetivas formadas. A barreira potencial existente na região de contorno de grão, formada pelos dopantes, é dependente da quantidade de defeitos induzidos por estes. A tensão nominal de um varistor é proporcional à quantidade destas barreiras (BUENO, 2000).

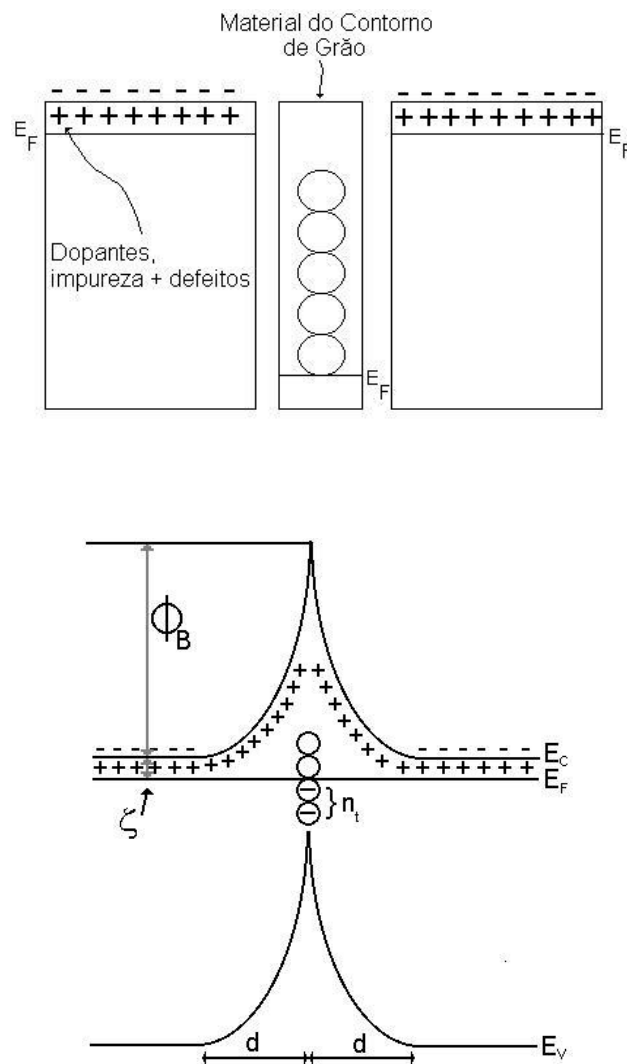
2.8.1. Base Física da Ação dos Varistores

A base das características do varistor é o transporte de elétrons pelos limites do contorno de grão dependendo da voltagem. A teoria usualmente utilizada descreve o transporte da maioria dos portadores de carga (elétrons) através do limite do contorno de grão, utilizando o modelo de dupla barreira de Schottky (DSB), que é adequado para descrever as características varistoras e sua dependência da temperatura, como também certas características das regiões de pré e pós-ruptura de acordo com o modelo da figura 6 (CLARKE, 1999).

A limitação do modelo de Dupla Barreira de Schottky é tentar descrever o transporte de elétron através de um contorno de grão, visto que, varistores são materiais policristalinos contendo um grande número de contornos de grão. Para entender a ação do varistor quanto às características de corrente-voltagem é necessário levar em consideração a existência de uma barreira eletrônica no contorno de grão (CLARKE, 1999).

A origem da barreira pode ser entendida a partir do experimento realizado por Pike (1994), que considera a formação do contorno de grão pela união de dois materiais semicondutores iguais com uma camada intermediária de material no contorno de grão, figura 7: O material do contorno de grão é constituído de material semicondutor, mas contendo defeitos e/ou dopantes. Como resultado, o seu nível de Fermi é diferente do formado nos dois grãos, e também seu estado eletrônico por causa dos defeitos e dopantes dentro da energia de banda *gap*. Estes materiais estão unidos para formar o contorno de grão. Para conseguir o equilíbrio termodinâmico, há um fluxo de elétrons para os vizinhos. O fluxo de elétrons através do contorno de grão leva os elétrons a ficarem presos nos defeitos, aumentando o nível de Fermi local tornando-o igual em todo o material. O resultado deste equilíbrio dos elétrons apanhados nos defeitos e dopantes é carga negativa no contorno, enquanto que na camada dos doares há carga positiva nas laterais do contorno, criando um campo eletrostático como barreira do contorno, figura 7.

Figura 7-Modelo da formação da barreira de potencial no contorno de grão



Formação da barreira de potencial no contorno de grão. Sendo Φ_B o potencial de barreira do contorno de grão, ζ diferença de potencial entre E_C e E_F , n_t elétrons apanhados, d camada de depleção, E_V nível de valência, E_F nível de Fermi e E_C nível de condução.

2.8.2 Regra dos Dopantes

Os dopantes possuem três papéis principais na formação de varistores:

1. Afetar a densificação e o crescimento de grãos durante a sinterização;
2. Afetar as características da fase líquida durante o crescimento o aquecimento, caso ocorra esta fase;
3. Gerar os defeitos eletrônicos que controlam as características varistoras.

Pelo modelo eletrostático, no caso do CeO_2 , nesse estudo fez-se a utilização de um único substituinte para gerar vacâncias e desta forma aumentar a densificação e crescimento de grãos durante a sinterização alterando as características dielétricas do contorno de grão afetando a densidade de carga e gerando o comportamento varistor do sistema (CLARKE, 1999).

2.9 MEMÓRIA RESISTIVA DE ACESSO ALEATÓRIA

O rápido desenvolvimento no setor tecnológico na área da informática, como desenvolvimento de computadores mais eficientes, discos de armazenamentos como pen-drives, HD's, cartões de memória, levaram a necessidade do desenvolvimento de uma memória mais eficiente. A atual memória utilizada nesses dispositivos, as memórias RAM (Memória de acesso aleatório) e memórias flash, realizam os objetivos dos mesmos. No entanto, devido ao avanço do setor informático, houve uma necessidade de buscar por novas tecnologias, novos meios para a construção de uma memória que fosse mais rápida, que apresentasse uma capacidade de reescrita bem maior, suportasse temperaturas operacionais mais elevadas e que fosse economicamente mais viável (SAWA, 2008).

Uma memória que leva em conta todas as características citadas acima é denominada ReRAM que significa “Resistive Random Access Memory”, ou memória resistiva de acesso randômico. Esse tipo de memória é uma espécie de memristor, o elusivo quarto componente eletrônico, que permite que os computadores imitem as sinapses cerebrais, sendo que um memristor consegue se “lembrar” da última corrente elétrica que o atravessou mesmo quando a energia é desligada. Ainda não há um consenso sobre qual é o melhor material para ser utilizado na fabricação da ReRAM não volátil (SAWA, 2008).

2.9.1 MIT – Transição Metal Isolante

Pela teoria de bandas, materiais com bandas completamente preenchidas ou completamente vazias são isolantes e materiais com banda parcialmente preenchida são metais. Porém existem alguns materiais que fogem a essa regra, visto que alguns compostos que, pela teoria, deveriam ser metálicos (isolantes) mostraram-se experimentalmente como isolantes (metais). Para alguns tipos de sistemas, isso se deve ao fato da teoria de bandas não considerar os efeitos da interação elétron-elétron e da desordem. No limite de elétrons não

interagentes, na presença de desordem, o sistema pode passar por uma transição metal-isolante devido aos efeitos de localização de Anderson. Outro caso em que a teoria de bandas falha ocorre quando a energia de interação elétron-elétron é comparável à ou dominante sobre a energia cinética, em que o sistema pode sofrer outro tipo de transição metal-isolante, conhecida como transição de Mott. Um exemplo deste último tipo é a transição metal-isolante que ocorre em óxidos de metais de transição que possuem as camadas tipo *d* ou *f* incompletas(ZALLEN, 1983).

Para introduzir algumas das principais idéias da transição metal-isolante, a tabela 1 mostra os três tipos de transições metal-isolante citados no parágrafo anterior. O primeiro tipo de transição é encontrado dentro da teoria de bandas para sólidos cristalinos.

Tabela 1- Principais transições metal-isolante

Transição	Lado Metálico	Lado Isolante	Energia Característica	Mudança na Transição M → I	Localização
Bloch	Estendida	Estendida	Largura de Banda D	Bandas parcialmente preenchidas ↓ Bandas completamente preenchidas ou vazias	—
Mott	Estendida	Localizada	Energia de Interação Elétron-Elétron $U \sim \left(\frac{e^2}{r_{ij}}\right)$	Localização Induzida pela Interação Elétron-Elétron	$U > D$
Anderson	Estendida	Localizada	Largura W da Distribuição das energias aleatórias dos sítios	Localização Induzida por Desordem	$W > D$

Fonte: (ZALLEN, 1983)

O problema de elétrons num sólido é um problema de muitos corpos, seu Hamiltoniano contém não apenas o potencial que descreve a interação dos elétrons com os núcleos, mas também potenciais referentes às interações elétron-elétron. Uma maneira de resolver isso é usando a aproximação de elétron independente, onde as interações são representadas por um potencial efetivo $V(\sim r)$. Esse potencial efetivo é espacialmente periódico, $V(\sim r - a) = V(\sim r)$,

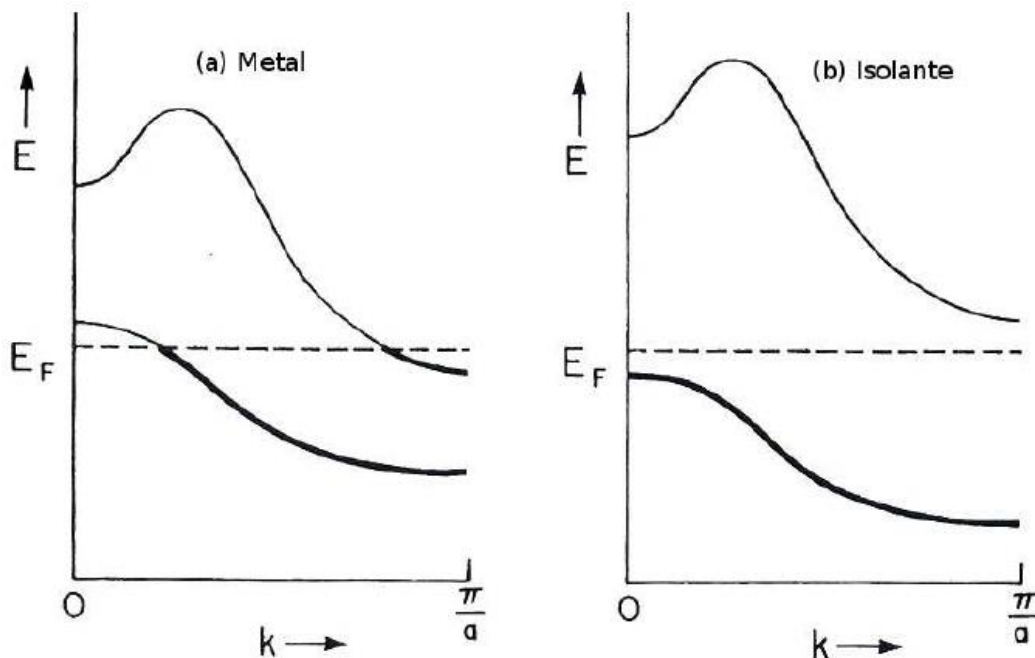
onde a é a constante da rede, quando o cristal apresenta periodicidade espacial. As soluções da equação de Schrödinger $H\psi_k = E_k\psi_k$ são funções de Bloch da forma $\psi_k(\vec{r}) = e^{ik\vec{r}}u_k(\vec{r})$, onde $u_k(\vec{r})$ são funções espacialmente periódicas. Os números quânticos que caracterizam cada função de onda são k ($-\pi/a < k < \pi/a$), e os autovalores das funções de onda são E_k ou $E(k)$ (ZALLEN, 1983).

O efeito de se colocar um grande número de átomos próximos num sólido pode ser compreendido se considerarmos primeiro dois átomos apenas e depois generalizarmos para n átomos. Vamos considerar o caso de dois átomos apenas, que estão inicialmente distantes um do outro. No sistema como um todo a parte espacial da autofunção dos elétrons é uma combinação das autofunções espaciais de cada átomo, que pode ser simétrica para uma troca de pares de coordenadas eletrônicas ou anti-simétrica. Quando os átomos estão bem afastados, os dois tipos distintos de autofunção possuem a mesma energia e, portanto, cada um dos níveis de energia é duplamente degenerado. Mas, quando os átomos são aproximados, essa degenerescência é quebrada. Como a densidade de carga eletrônica na região entre os átomos depende da autofunção espacial ser simétrica ou anti-simétrica, quando os átomos estão muito próximos, as autofunções se sobrepõem e a energia do sistema dependerá da simetria da autofunção espacial resultante dessa sobreposição. Consequentemente, quando começa a haver superposição, cada nível de energia é desdobrado em dois níveis distintos energeticamente e a separação entre esses níveis aumenta à medida que a distância entre os átomos diminui (ZALLEN, 1983).

Se um número maior de átomos está disposto com átomos bem próximos entre si, a quantidade de níveis de energia também aumenta. Logo, se considerarmos agora um sólido contendo algo como 10^{23} átomos/mol em que a distância entre os átomos é da ordem de alguns angstroms, veremos que os níveis estarão tão próximos que, na verdade, constituirão praticamente uma banda contínua de energia, cuja largura é representada por D na figura 11.

A condição ideal para diferenciar metais de isolantes seria no regime de temperatura nula, onde todos os estados com energia menor que a energia de Fermi E_F estão ocupados, enquanto todos os estados com energia maior que E_F estão vazios. Num metal, a estrutura de banda e o número de elétrons faz com que E_F fique dentro de uma banda, tornando-a parcialmente preenchida. Já no isolante, E_F fica entre bandas e existe um gap separando a banda completamente preenchida (banda de valência) da banda vazia (banda de condução) (ZALLEN, 1983).

Figura 8- Dentro da teoria de bandas para os elétrons em cristais, uma transição metal-isolante pode ocorrer através de uma mudança na estrutura das bandas que remove a superposição entre as bandas preenchidas e vazias



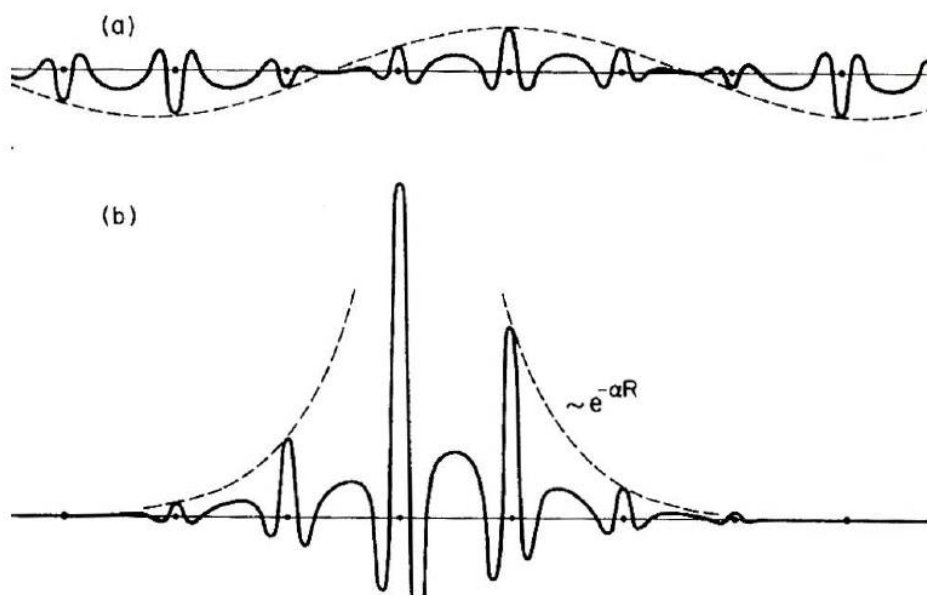
Fonte(ZALLEN, 1983)

O tipo de transição metal-isolante da teoria de bandas é ilustrada na figura 10. Um material cristalino, composto de átomos com um número par de elétrons suficiente para popular um número inteiro de bandas, possui banda parcialmente preenchida no caso do gráfico à esquerda da figura 10, portanto é um metal. Para o caso do gráfico à direita da figura 8, o nível de Fermi, linha pontilhada, encontra-se no gap entre as bandas, produzindo bandas completamente cheias abaixo dele e completamente vazias acima dele, o que caracteriza um isolante. Uma transição entre os casos apresentados nos dois gráficos da figura 10 pode ocorrer devido a algum agente externo, como uma variação de temperatura, pressão ou aplicação de um campo elétrico, etc. Na primeira linha da tabela 1 os dois lados (metálico e isolante) da transição de Bloch correspondem a estados estendidos. A função de onda nesse caso tem amplitude apreciável sobre todo o sólido. Em cristais, estas funções são as funções de Bloch e têm a forma esboçada na figura 9a. Para a função de Bloch particular mostrada na figura 11a, k é aproximadamente $0.3(\pi/a)$ (ZALLEN, 1983).

O caso oposto, de uma função localizada, é mostrado na figura 9b. A função de onda é concentrada próxima a um centro composto de apenas uns poucos átomos, e a amplitude da

função de onda é significativa nessa região. Portanto essa pequena região contém essencialmente toda a probabilidade $R |\psi|^2 dr$. Esse comportamento é esquematicamente mostrado pela linha pontilhada do pacote de onda da figura 9b, que decai com $e^{-\alpha R}$ a longas distâncias R a partir do centro de localização. A quantidade α é conhecida como o inverso do comprimento de localização. A linha sólida na figura representa a parte real (ou parte imaginária) de ψ , enquanto a linha pontilhada indica o pacote de onda plana correspondendo ao autovalor k , como especificado na tabela 1. Funções de onda localizadas aparecem no lado isolante da transição de Mott e da transição de Anderson que serão discutidas mais adiante(ZALLEN, 1983).

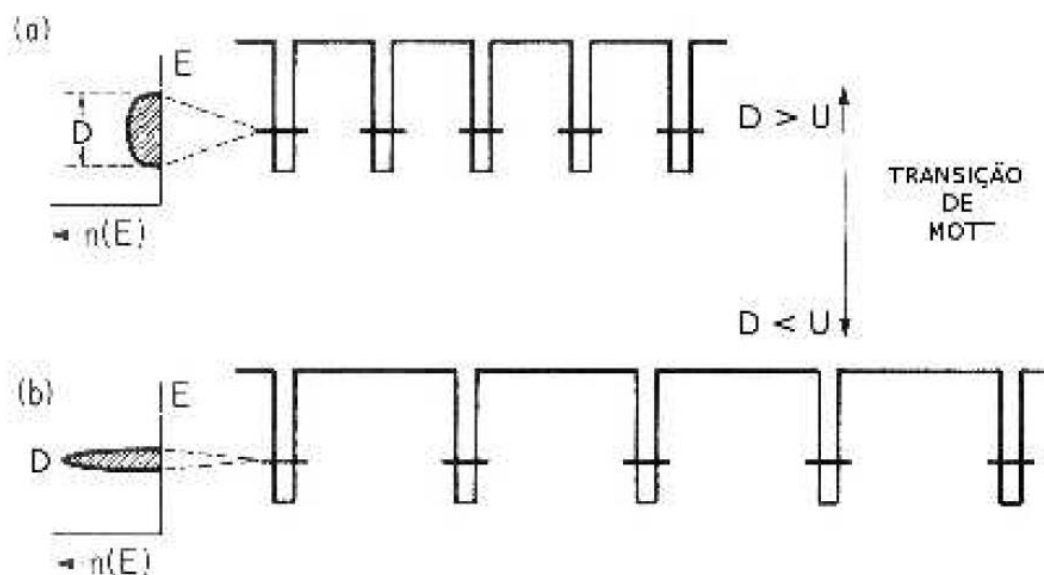
Figura 9-A distinção entre estados estendidos e localizados dos elétrons. Uma função de onda tipo Bloch é ilustrada em a e uma função de onda do estado localizado é ilustrada em b



Fonte(ZALLEN, 1983)

Um dos regimes em que a teoria de um elétron ou partícula independente falha em sólidos cristalinos é quando a energia de interação elétron-elétron é comparável à ou dominante sobre a energia cinética, o que pode levar o sistema à transição de Mott. A teoria de bandas não contempla a possibilidade das correlações entre os elétrons, também chamada de energia de interação elétron-elétron, produzirem num sólido um estado fundamental isolante, pois na teoria de bandas não considera que a energia de interação elétron-elétron seja comparável à ou dominante sobre a energia cinética. Um material com este estado fundamental isolante na teoria de bandas é predito como um metal.

Figura 10- Figura esquemática da largura de banda. Quando os átomos são afastados a largura de banda diminui e a interação elétron-elétron ganha força



Fonte (EISBERG, 1979; ZALLEN, 1983)

Na figura 10, os átomos são representados por poços de potenciais ocupados com um elétron de valência cada. Quando os átomos são aproximados os níveis de energia se desdobram dando origem à largura de banda D , como esboçado à esquerda.

Na figura 10b uma simples linha horizontal em cada poço representa o nível de energia dos elétrons de valência dos átomos isolados. Esses níveis de energia são duplamente degenerados, acomodando dois elétrons de spins opostos. Um mesmo nível pode ser ocupado por zero, um ou dois elétrons de spins opostos.

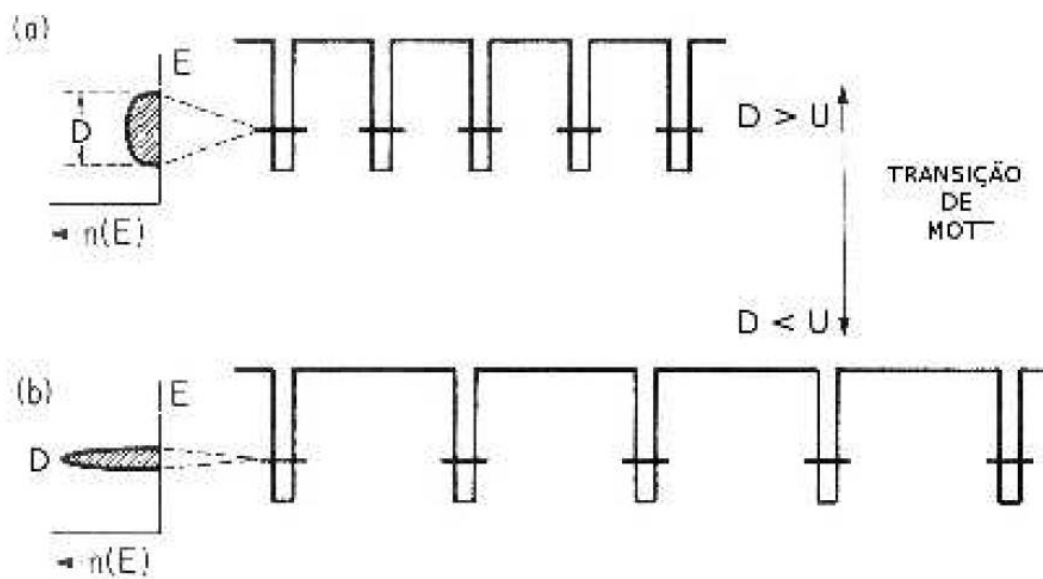
A condição para a ocorrência de um isolante de Mott é que a energia do potencial Coulombiano seja maior que a largura de banda D . Quando essa condição é satisfeita, os elétrons se localizam, numa localização que é induzida pela interação elétron-elétron. Diferentemente da transição metal-isolante de Bloch (que possui estados estendidos em ambas as fases, metálica e isolante), a transição de Mott apresenta estados estendidos apenas na fase metálica, caracterizando-se por uma transição do tipo de localização-localização para os estados eletrônicos. Ela acontece quando uma alteração na separação inter-atômica provoca uma mudança relativa das duas energias características do sistema (a largura de banda D e a energia de interação elétron-elétron U), como mostrado na figura 10(ZALLEN, 1983).

Um dos modelos mais utilizados na descrição da transição de Mott é o modelo de Hubbard, cujo Hamiltoniano é constituído apenas de um termo referente à energia cinética e

outro referente à energia de interação elétron-elétron. Em decorrência disso, a competição entre energia cinética e interação elétron-elétron é bem evidente nele, em decorrência dele apresentar apenas esses dois termos.

Diferente do caso da transição de Mott, a transição de Anderson não apresenta formação do gap. A transição delocalização $\rightarrow$ localização na figura 11 ocorre devido à desordem “bagunçar” os níveis de energia dos sítios atômicos, como mostrado na figura 11 através da alteração das profundidades dos poços na figura 11b, em comparação com a figura 11a, favorecendo assim a localização dos estados eletrônicos.

Figura 11- Figura da transição de Anderson. Quando a largura W da desordem excede a largura de banda D , a localização é induzida por desordem



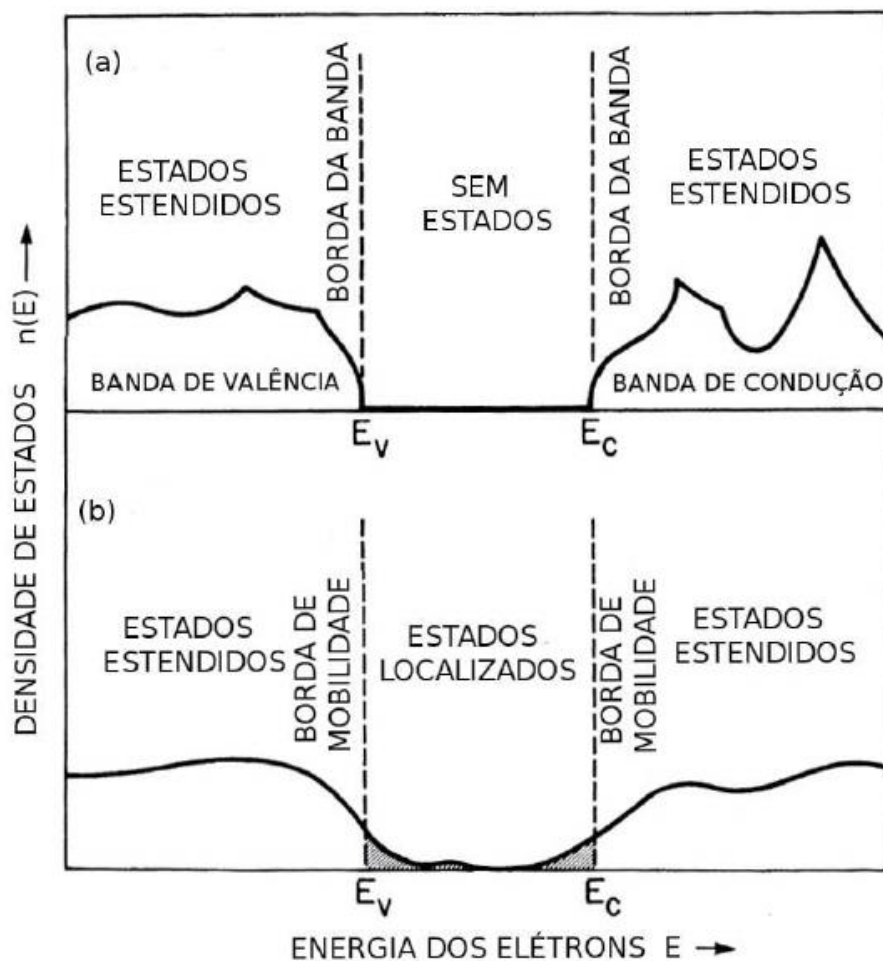
Fonte (ZALLEN, 1983)

A competição entre as energias, cinética e de interação elétron-elétron é modificada com a adição de desordem ao sistema. A desordem altera os estados eletrônicos por um fator de W/D , onde D é a largura de banda do cristal na ausência de desordem. A idéia principal dos efeitos da desordem no sistema foi matematicamente demonstrada por Anderson em seu famoso artigo intitulado “Ausência de Difusão em certas redes aleatórias” (ANDERSON, 1958). Anderson mostrou que, quando o parâmetro de desordem W/D é suficientemente grande todos os estados na banda de valência se tornam localizados. Por isso ela é listada na tabela 1 como localização induzida por desordem (ZALLEN, 1983).

Na existência de desordem menor que a desordem crítica, os estados da borda da banda começam a se localizar, enquanto no meio de cada banda os estados estão estendidos. Como

aumento da desordem, a região de estados estendidos começa a diminuir, devido ao avanço da localização pelas bordas, até a desordem atingir o valor crítico e a transição ocorrer. A distinção entre localizados e estendidos refere-se à diferença essencial ilustrada na figura 12 (ZALLEN, 1983).

Figura 12- Figura da transição de Anderson. Quando a desordem W está presente no sistema a localização se inicia pelas bordas que se movem em direção ao centro da banda à medida que a desordem aumenta



Fonte (ZALLEN, 1983)

Na figura 12b, as demarcações das energias separando as regiões de estados localizados das de estados estendidos representam as bordas de mobilidade. Assim, a transição de Anderson é uma transição do tipo delocalização $\leftrightarrow$ localização pois ocorre a localização de todos os estados.

2.10 EFEITO MOTT

O Isolante Mott é um exemplo típico de um sistema fortemente correlacionado. Foi inicialmente proposto por (MOTT, 1949). Desde então recebe continuamente atenção da sociedade física, especialmente após a descoberta da alta T_c (Temperatura cinética) do supercondutor, que serve como ponto de partida para altas temperaturas T_c supercondutoras em outras pesquisas. O modelo de transição de metal isolante mais bem sucedido é o modelo de Hubbard, que não é solúvel em dimensões elevadas, mas que ainda consegue gerar muitas descobertas aos metais isolantes de transição (MOTT, 1968).

O Mott Isolante é um isolante devido à interação elétron-elétron. Se não há interação elétron-elétron em cristal sólido, a única escala de comprimento é apenas o espaçamento de rede d (para além da escala de comprimento de campo de íons), no entanto, se introduzirmos a interação entre elétrons, também teremos outra escala de comprimento associada a esta interação elétron-elétron, que é Bohr raio a_B para interação Coulomb. Então o argumento do Mott é o seguinte:

$$\begin{aligned} d &\gg a_B \text{ Isolante} \\ d &\ll a_B \text{ Metal} \end{aligned}$$

Então deve haver um valor crítico de $d=d_0$ em que a transição do metal isolante ocorre a uma temperatura de 0 graus. $d < d_0$ é um metal e $d > d_0$ é um isolante.

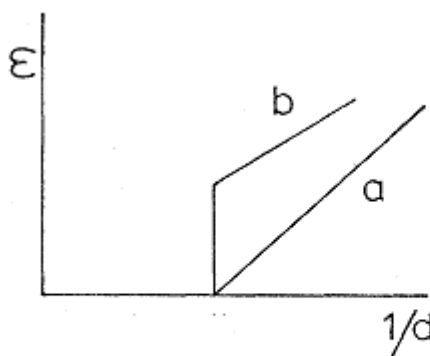
Para esclarecer a introdução sobre o efeito Mott temos um parâmetro de ordem E (MOTT, 1968).

$$E = I - R$$

Em que I é a energia de ionização e R é a afinidade dos elétrons de um átomo dentro do cristal. Se não existir qualquer interação elétron-elétron então $I = R$, $E = 0$, no entanto para o caso de interação elétron-elétron $I > R$, $E > 0$, sendo assim claramente I e E mudarão como a variável de espaçamento de rede d . Geralmente, como d torna-se menor, irão diminuir.

Há duas formas para a mudança de E como foi proposto por Mott:

Figura 13- Modelos de curva proposta por Mott



Fonte(MOTT, 1968)

Se E cai como a curva “b”, então teremos uma transição de fase de primeira ordem. Caso caia como a curva “a”, então teremos uma transição de fase contínua. Mott disse que a queda deve ser descontínua (curva b). Desde a atração Coulomb entre elétron e o buraco vai levá-los para formar pares que terão energia de ligação discreta, e a energia de ativação no estado isolante não pode ser inferior a essa energia de ligação, assim “ E ” vai cair descontinuamente (MOTT, 1968).

2.11 ReRAM

Os rápidos avanços na tecnologia de informação dependem de alta velocidade e também dessas memórias não voláteis de grande capacidade de armazenamento. Uma das alternativas mais promissoras é a memória resistiva (ReRAM) que se baseia no fenômeno de comutação resistiva encontrada em óxidos de metais de transição. Os dispositivos são geralmente chamados de resistência alta e baixa RAM, cujo fenômeno ocorre na interface metal/isolante/metal (MIM), onde o “M” em MIM caracteriza um bom condutor de elétrons enquanto que o “I” caracteriza um óxido metal de transição(WASER , 2010).

A memória ReRAM é a mais promissora candidata para substituir a atual memória RAM (memória de acesso randômico). A ReRAM acabou criando uma “corrida” entre as empresas de tecnologia de ponta. A principal inovação desse tipo de memória se dá pela forma de armazenamento de dados, a memória RAM armazena os dados por meio de cargas elétricas. Dessa forma, quando a carga é cortada, ou seja, quando o computador é desligado, os dados são perdidos. A ReRAM opera de maneira diferente, a memória tem sido construída com base em materiais cujas resistividades podem ser alteradas para estados de alta e baixa condutividade. É a resistência desses materiais que guarda o estado do bit na memória, e o fato de o estado dessa resistividade não se alterar quando o computador é desligado torna a memória ReRAM não volátil (SAWA, 2008).

3 OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO GERAL

Obtenção e caracterização prospectiva das propriedades multifuncionais de filmes de CeO_2 puro e substituído com La por intermédio da rota hidrotermal microondas-tape-casting.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Otimizar a formação da barbotina em meio aquoso visando a formação de filmes livres de trincas e aglomerados. Analisar a influência do La sobre a estrutura, morfologia e propriedades elétricas dos filmes espessos. Determinação das propriedades dielétricas, não-ohmicas e resistivas desenvolvidas por esses filmes.

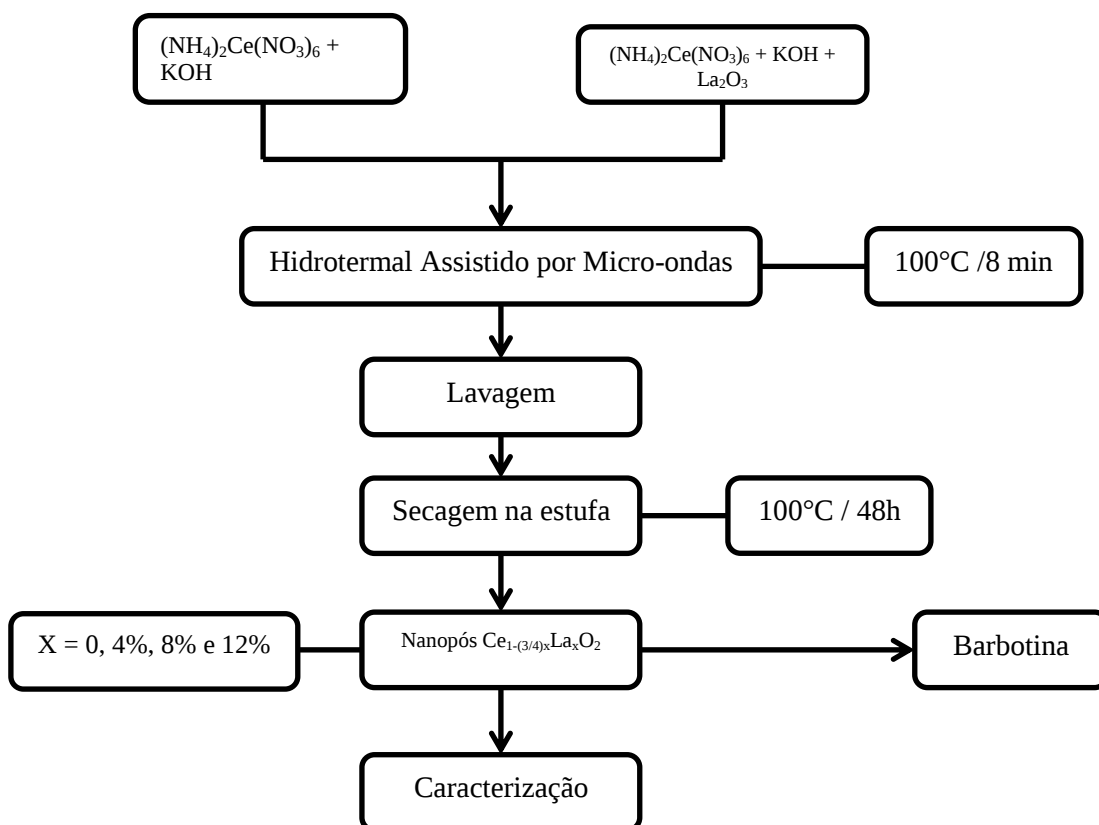
4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.1 SÍNTESE HIDROTHERMAL ASSISTIDA POR MICRO-ONDAS

4.1.1 Processo de síntese HAM para nanopartículas de $\text{Ce}_{1-3/4x}\text{La}_x\text{O}_2$

O fluxograma abaixo figura 14 mostra todo o processo de da preparação e obtenção dos nanoparticulados de $\text{Ce}_{1-3/4x}\text{La}_x\text{O}_2$, até a sua caracterização.

Figura 14- Fluxograma do processo de síntese, processamento e caracterização das nanopartículas de CeO_2 puro e dopado com La utilizando KOH como mineralizador



4.1.2 Preparação, síntese e obtenção das nanopartículas de $\text{Ce}_{1-(3/4)x}\text{La}_x\text{O}_2$

A preparação das nanopartículas de $\text{Ce}_{1-(3/4)x}\text{La}_x\text{O}_2$, com $x = 0$; 4; 8; e 12 % mol, inicialmente foi feita a dissolução do amônio nitrato de cério em meio aquoso, sob agitação

constante e aquecimento a 50°C. Logo após, dissolveu-se oxido de lantânio em meio de ácido nítrico e então adicionado a solução de oxido de cério.

A mistura resultante foi aquecida a 70°C, sob agitação constante. O pH foi ajustado adicionando a solução aquosa 2mol/L de KOH até atingir o valor pH = 10. Após atingir a solução desejada, a mesma foi despejada em uma autoclave e travada em um reator hidrotérmico, como mostrados nas figuras 15A e 15B.

Utilizando um forno de micro-ondas convencional e o modificando para as adequações próprias do projeto, como mostrado na figura 16, foi empregada a técnica de síntese HAM nas soluções. O método proporciona resposta rápida de síntese, gradiente térmico quase nulo, o que leva a uma nucleação homogênea. Para a síntese, a taxa de aquecimento foi fixada em 10°C/min, por 8 minutos. A pressão observada na autoclave atingiu 1,2 atm. O forno convencional a micro-ondas utilizado foi um Panasonic modelo NN-ST357WRP - 2,45 GHz, 200 W.

Com o termino da síntese, resfriou-se lentamente a autoclave até temperatura ambiente. Posteriormente, centrifugaram-se as soluções e essas foram lavadas com agua deionizada a fim de eliminar possíveis traços de resíduos da solução, tais como agentes mineralizadores, ou ácido nítrico. Em seguida, fez-se a coleta dos precipitados em um béquer e levados a uma estufa convencional para secagem por 48h a 100°C.

Figura 15- Fotos do HAM e seus principais componentes (A) reator, (B) copo de teflon



Reator Hidrotérmico

(a)

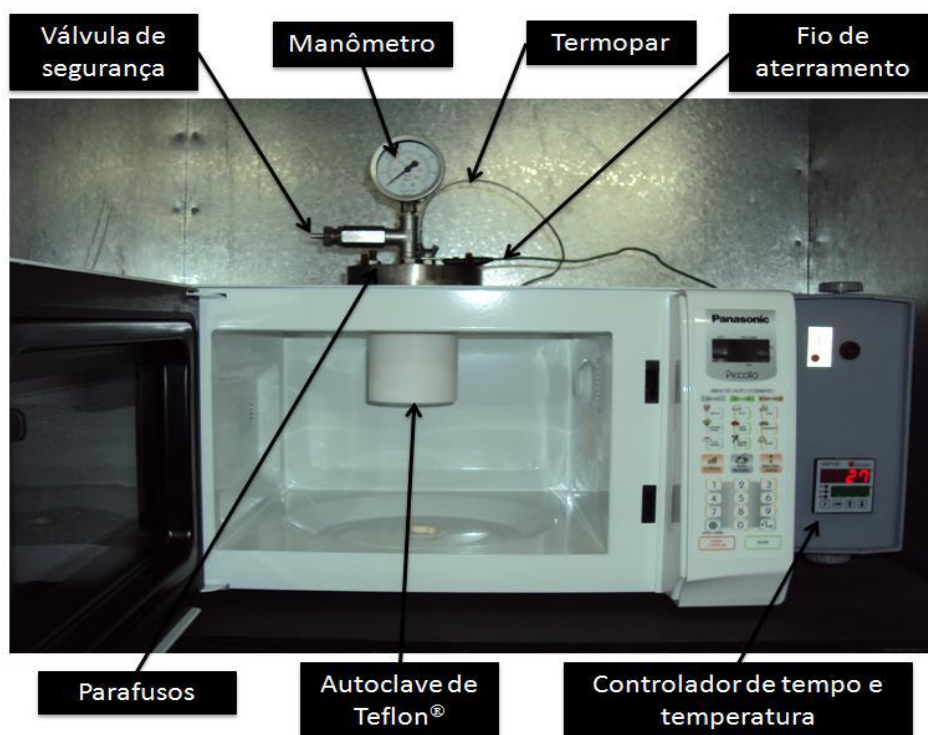


Copo de Teflon

(b)

Fonte: (SCZANCOSKI, 2011).

Figura 16- Forno de micro-ondas doméstico: Sistema adaptado para sínteses de materiais cerâmicos



Fonte: (SOUZA, 2011).

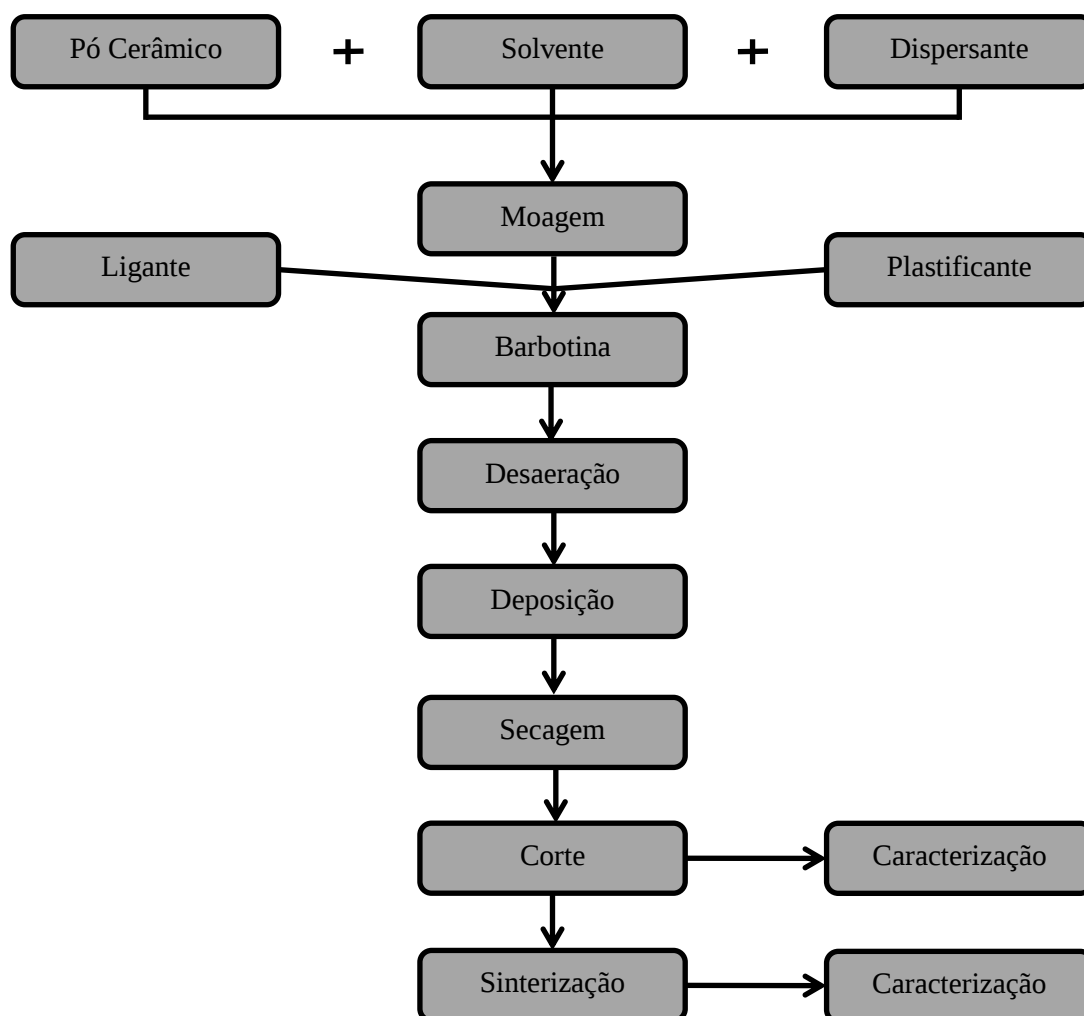
Com as nanopartículas prontas, parte foi designada a caracterização e parte foi levada para a preparação da barbotina utilizada na produção dos filmes espessos.

4.2 TAPE-CASTING

4.2.1 Processo de Tape-Casting para obtenção de filmes espessos de CeO_2 puro e dopado

O fluxograma abaixo figura 17 mostra as etapas do processo de Tape-Casting, desde a preparação das barbotinas, até o corte dos filmes espessos, lavados sinterização e caracterização.

Figura 17- Fluxograma do processo de obtenção de filmes espessos por Tape Casting



4.2.2 Preparação das barbotinas de CeO₂ puras e dopadas, e obtenção dos filmes espessos

A preparação das barbotinas ou soluções viscosas de óxido de cério fez-se basicamente uma suspensão de 10% do pó cerâmico obtido por HAM em água deionizada (solvente), seguido de adição dos componentes: ácido acrílico como dispersante (1%), glicerina como plastificante (5%), polivinilálcool como ligante (10%) e ajuste do pH = 9 com hidróxido de amônio. A porcentagem de cada componente diz respeito à massa do pó cerâmico. Posteriormente a solução foi moída em jarro de polipropileno com bolas de zircônia durante 24h, entornada em um béquer com agitação magnética e aquecimento brando até formação de uma solução viscosa. Após o processo de deaeração, a barbotina foi depositada no equipamento para a obtenção do filme. Foi utilizado uma lamina niveladora (Doctor Blade) de

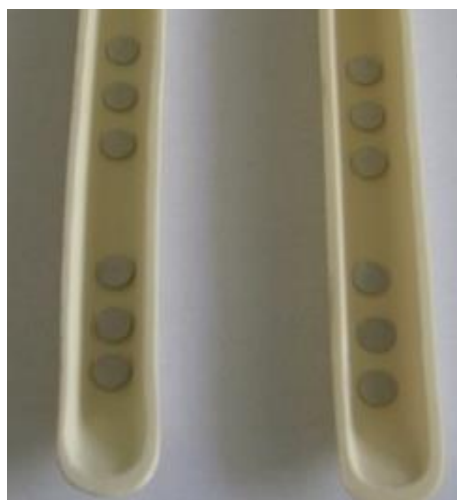
4". O filme coletor era de polietileno tereftalato (Polyethylene Terephthalate). Após a secagem da barbotina depositada, o filme flexível formado foi cortado e preparado para ser caracterizado à verde, e para ser sinterizado.

Os filmes espessos de $\text{Ce}_{1-3/4x}\text{La}_x\text{O}_2$ preparados por tape-casting foram obtidos à partir dos pós cerâmicos sintetizados pelo método hidrotermal assistido por microondas nas composições representados na tabela2 e figura18(a-c), com 20 camadas, calcinados e sinterizados cuja espessura final foi de aproximadamente 0,4 mm.

Tabela 2- Composição das amostras

Composição	$\text{Ce}_{1-3/4x}\text{La}_x\text{O}_2$	Dopagem La (%)
Am1	CeO_2	0
Am2	$\text{Ce}_{0,97}\text{La}_{0,04}\text{O}_2$	4
Am3	$\text{Ce}_{0,94}\text{La}_{0,08}\text{O}_2$	8
Am4	$\text{Ce}_{0,91}\text{La}_{0,12}\text{O}_2$	12

Figura 18- Pastilhas dos filmes espessos obtidas por Tape Casting seguidas de prensagem (a) à verde, (b) calcinadas 500°C - 3h e (c) sinterizadas 1250°C- 1h



(a)



(b)



(c)

Filmes flexíveis com espessura definida e aparentemente sem trincas foram soltos do substrato constituído de polietileno tereftalato. Em seguida foram cortados em forma circular com diâmetro de 6mm, empacotados e prensados uniaxialmente. Nota-se uma mudança na coloração de cinza mais escuro para branco e posteriormente cinza claro. A calcinação em 500°C -3h, taxa de aquecimento de 2°C/min, foi necessária para eliminação dos componentes orgânicos da barbotina inicial. Os compactos sinterizados a 1250°C -1h em atmosfera ambiente apresentaram visualmente redução volumétrica frente aos compactos à verde, principalmente nas amostras com dopante.

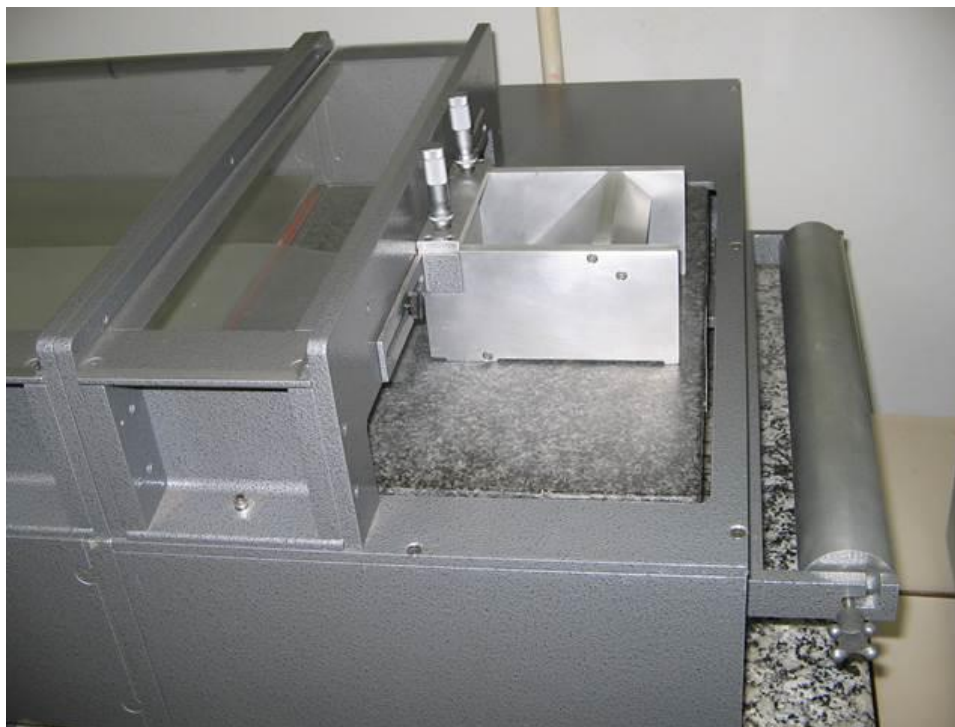
Figura 19(a-c)- Equipamento Tape Casting para obtenção de filmes espessos e cerâmicas texturizadas



(a)



(b)



(c)

Fonte:(Produção do próprio autor)

4.3 COMPACTAÇÃO E SINTERIZAÇÃO DAS CERÂMICAS

Para a prensagem isostática, foram utilizados moldes de 8mm de diâmetro, obtendo aproximadamente 0,5g de material para cada amostra. A pressão utilizada foi de 210 MPa. Em seguida, as amostras compactadas e amostras à verde obtidas por Tape Casting foram sinterizadas em forno convencional EDG 7000 (modelo EDG COM 3P) em temperaturas de 1250°C, com razão de aquecimento por tempo em 10°C/min.

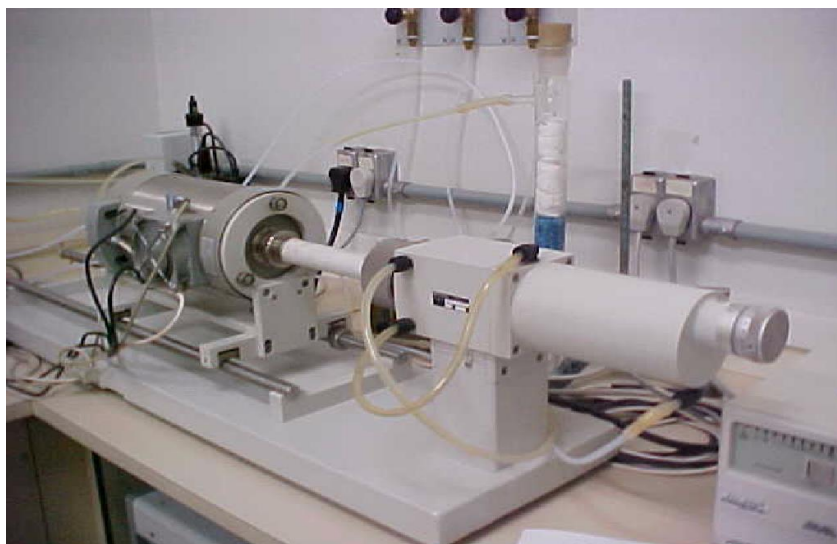
5 MÉTODOS UTILIZADOS PARA CARACTERIZAÇÃO DAS NANOPARTICULAS E DOS FILMES ESPESSOS

5.1 DILATOMETRIA

O equipamento utilizado foi o Dilatometer 402, taxa de aquecimento constante de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ e fluxo de ar sintético (vazão de $50\text{ cm}^3/\text{s}$), visto na Figura 20. Trabalhou-se da temperatura ambiente a 1200°C e as dimensões das amostras compactadas foram 8 mm de diâmetro e 7 mm de espessura (Unesp - Instituto de Química - Araraquara).

Através dessa técnica obteve-se a temperatura inicial e final de sinterização, taxa de retração linear, além das perdas ou ganhos de massa (KRIEGER, I.M. 1959).

Figura 20- Dilatômetro modelo NETZSCH 402E



Fonte: (Produção do próprio autor-Unesp - Instituto de Química - Araraquara).

5.2 DENSIDADE DE ARQUIMEDES

Análise da densidade, foi feita pelo método de Arquimedes, com o objetivo de verificar a densificação real das amostras sinterizadas no dilatômetro e no forno tubular, comparando-a a densidade teórica do CeO_2 ($7,65\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$).

5.3 ANÁLISE POR DIFRATOMETRIA DE RAIOS X

Técnica utilizada para determinar as fases presentes, ordenamento a longa distância e cristalinidade. As amostras foram analisadas no difratômetro de raios X da marca Rigaku modelo RINT-2000 alocado na (UNESP-ARARAQUARA) figura 21. Com intervalo de 2θ entre 20° e 70° , incremento $\Delta 2\theta = 0,06^\circ$, tempo de contagem por ponto = 0,3s e radiação utilizada Cu-K α ($\lambda=1.5406 \text{ \AA}$).

Figura 21- Equipamento difratômetro de anodo rotatório RIGAKU RINT2000



Fonte: (Produção do próprio autor- Sala de Difração de raios X- Unesp-Araraquara)

5.4 REFINAMENTO RIETVELD

Para a determinação da estrutura da céria, pura e dopada, os dados de DRX foram coletados no intervalo de 2θ entre 20° a 130° , com incremento de $\Delta 2\theta = 0,02^\circ$ e tempo de contagem por ponto de 12 s. Utilizou-se tubo de cobre com radiações $K_{\alpha 1} = 1.5406 \text{ \AA}$ e $K_{\alpha 2} = 1.5444 \text{ \AA}$ (relação $k\alpha_1/k\alpha_2 = 0,005$), fenda de divergência igual a 2 mm e de recepção igual a 0,6 mm, 40 kV e 30 mA. Os difratogramas foram analisados utilizando o método de Rietveld para a caracterização estrutural.

O programa utilizado para refinamento da estrutura cristalina foi o DBWS 9807. Para acompanhar a evolução de um refinamento alguns parâmetros foram utilizados. Os principais deles são: $R_{\text{exp}} \Rightarrow$ É uma análise estatística dos dados com intenção de prever o valor final do

refinamento, ou seja, do R_{wp} ; $R_{wp} \Rightarrow \bar{R}$ é o R ponderado. Indica a qualidade do refinamento. Quanto mais próximo de R_{exp} estiver o R_{wp} , melhor será o refinamento, pois indica que tudo o que poderia ser calculado, realmente foi; $S \Rightarrow \bar{R}$ é a razão entre R_{wp} e R_{exp} . Deve ser a mais próxima de um. Se aceita usualmente como um bom refinamento valores de S até 1,8. Mas é preciso ter cuidado ao analisar os valores de S. Se a coleta de dados não for boa, o R_{exp} e o R_{wp} terão valores altos, mas o S pode estar muito próximo de um, sem, no entanto que isto indique que aquele refinamento está muito próximo da estrutura real do material. O inverso também pode ocorrer.

5.5 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO ULTRAVIOLETA-VISÍVEL

Essas medidas foram realizadas nas cerâmicas obtidas através da queima das resinas orgânicas e posterior calcinação das mesmas a 700°C – 4h, para todas as composições.

Para a obtenção dos espectros, os pós foram submetidos a medidas de fotoluminescência através do ultravioleta situado na faixa de 800 a 200nm na temperatura ambiente. As medidas de UV-Vis das amostras foram feitas com o auxílio de um espectrômetro modelo CARY 56 alocado na (UNESP-Araraquara). Para determinar o “band gap” do material, utilizando-se o modelo de Kubelka - Munk que consiste em correlacionar a porcentagem de reflectância com a energia através de equações matemáticas.

5.6 ESPECTROSCOPIA DE ESPALHAMENTO RAMAN

As medidas de espectroscopia Raman das amostras foram realizadas em temperatura ambiente por meio de um espectrômetro da marca Bruker modelo RFS100 alocado na (UFSCAR), utilizando como fonte de excitação um laser de Nd-YAG com comprimento de onda de 1064 nm e potência de 100 mW.

5.7 MEDIDAS DE ÁREA ESPECÍFICA DE SUPERFÍCIE (BET)

Para determinação da área superficial externa dos pós, inicialmente estes foram tratados em um forno convencional (EDGCON – modelo 3P) por 24h a 350°C para perda de toda umidade, utilizando-se quantidade mínima de 0,1g por amostra. Em seguida as amostras foram levadas para análise em equipamento Micromeritics ASAP 2010 (IQ – Araraquara), o

qual fornece área superficial de alta qualidade e aferição de porosidade do material. Os resultados são obtidos pela relação da adsorção de nitrogênio na superfície da amostra, ou seja, as pressões parciais desse gás na amostra e em um padrão; os resultados obtidos são baseados no método de BET.

5.8 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

Para uma investigação detalhada das superfícies das amostras, foram feitas análises por MEV dos discos cerâmicos sinterizados de CeO_2 puros e dopados. O objetivo da análise foi investigar a microestrutura, forma dos grãos e empacotamento, tanto na face quanto na fratura das amostras. Para análise na face das amostras, foi realizado polimento, ataque térmico durante 15 minutos à 50°C. Para análise da fratura, utilizou pequenas frações de cada amostra e com auxílio de uma pinça levadas para análise, com a parte fraturada para cima num molde com adesivo de contato submetidas a vácuo e metalizadas em um alvo, com feixe de ouro incidindo sobre a superfície, após estes procedimentos levadas para análise. Para obtenção das micrografias, utilizou-se o microscópio modelo SM 300 (Topcon, IQ - Araraquara), Fig. 22.

Figura 22- Equipamento TOPCOM modelo SM-300



Fonte: (Produção do próprio autor- Sala de Microscopia-Unesp – Araraquara)

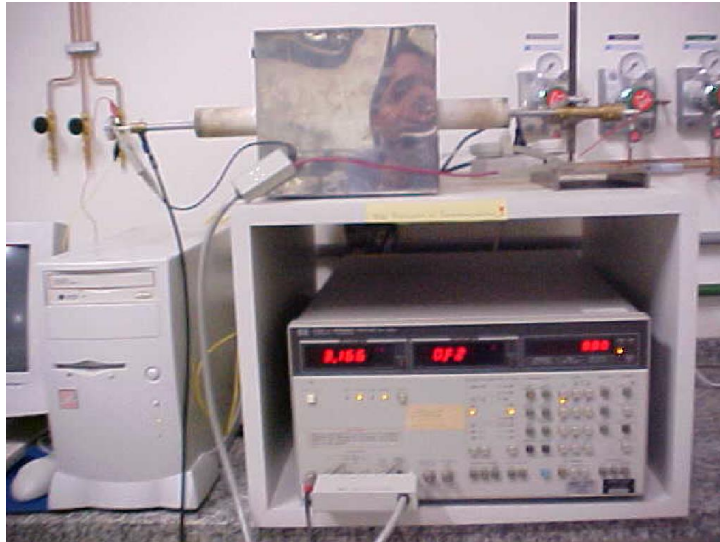
5.9 MEDIDAS ELÉTRICAS

5.9.1 Espectroscopia de impedância complexa

Foram realizadas as caracterizações *ac*, por Espectroscopia de Impedância com auxílio de um analisador de impedância 4192 A LF HP, figura 23 utilizando frequências de 5Hz a

13MHz com amplitude de 1V, variando a temperatura de 100°C a 400°C e os valores de tensão *dc* aplicados foram de 0 a 20V.

Figura 23- Equipamento analisador de impedância modelo 4192 A LF HP utilizando frequências de 5Hz a 13 MHz



Fonte:(Produção do próprio autor- Sala de medidas elétricas-Unesp-Araraquara)

5.9.2 Medidas dielétricas

A fim de se estudar as propriedades elétricas dos filmes de CeO_2 , puro e dopados, eletrodos circulares de ouro com área de $2 \times 10^{-3} \text{ cm}^2$ foram depositados na superfície dos filmes através do uso de uma máscara com furos circulares com área de aproximadamente $3 \times 10^{-4} \text{ cm}^2$.

A densidade de corrente (J) e o campo elétrico (E), foram obtidos pela medida de corrente elétrica (I) gerada quando as amostras foram submetidas a uma diferença de potencial (V), cujas relações são mostrada a seguir:

$$E = \frac{V}{d} \qquad J = \frac{I}{A} \qquad (5)$$

em que:

V = diferença de potencial em volts

d = espessura da amostra

E = campo elétrico em volts/cm.

I = corrente elétrica em mA

A = área do eletrodo depositado na superfície da amostra.

J = densidade de corrente em mA/cm^2

Figura 24- Equipamento de tensão pulsada estabilizadora Keithley 237



Fonte: (Produção do próprio autor) Sala de medidas elétricas-Unesp-Araraquara)

O porta amostra tinha a forma de um cilindro dividido em duas partes e isolante. O cilindro era de polietileno. A resistência da amostra pode ser definida Lei de Ohm (6):

$$V = R \cdot i \quad (6)$$

Sendo:

V a tensão aplicada ao material;

R a resistência do material.

i a corrente elétrica de resposta.

Com o objetivo de determinar o coeficiente de não-linearidade entre a tensão aplicada e a corrente, característica de extrema importância nos varistores, bem como analisar detalhadamente o comportamento sob campo alternado, foram realizadas medidas elétricas utilizando corrente *ac* e *dc*.

A constante dielétrica relativa ϵ_r , fator de dissipação e a resistência foram medidos em função da frequência usando um impedancímetro (modelo 4194 A, Hewlett Packard), que trabalhou na região de frequências de 100 Hz a 1 MHz, aplicando um pequeno sinal *ac* de 10 mV (Unesp-Instituto de Química - Araraquara), visto na Figura 24. Foram feitas medidas da capacitância e do fator de perda em função da frequência. O equipamento está interfaciado com um microcomputador e um programa responsável pela aquisição dos dados, sendo que a constante dielétrica é calculada através da seguinte expressão:

$$\varepsilon = C \cdot d_f / \varepsilon_0 \cdot A_e, \quad (7)$$

em que C é a capacitância, ε_0 é a permissividade elétrica do vácuo igual a $8,85 \cdot 10^{-12}$ F/m, d_f é a espessura do filme e A_e é a área dos eletrodos. O programa fornece os resultados, em forma de tabela, da constante dielétrica em função da frequência os quais depois são desenhados com um programa de gráficos.

A perda dielétrica ($\tan \delta$) em um material é expressa pela seguinte relação:

$$\tan \delta = \varepsilon''(\omega) / \varepsilon'(\omega), \quad (8)$$

em que $\varepsilon''(\omega)$ é a parte imaginária e $\varepsilon'(\omega)$ é a parte real da constante dielétrica.

5.9.3 Determinação da vida útil em fadiga

As medidas de retenção foram realizadas a temperatura ambiente usando o equipamento Radiant Technology RT6000 A. A sequência de pulsos usada para o teste de retenção foi a seguinte: Primeiramente, um pulso triangular foi aplicado para escrever um estado lógico conhecido, depois de um determinado tempo, o estado lógico foi sequencialmente lido pela aplicação de dois pulsos triangulares bipolares.

A largura dos pulsos triangulares foi de 1,0 ms. O capacitor polarizado com um pulso de voltagem negativa corresponde ao dígito binário “1.” De forma semelhante, o estado “0” foi escrito polarizando o capacitor com um pulso positivo seguido de leitura depois de um intervalo de tempo com um pulso negativo. O sistema que mede a medida de retenção é composto de um gerador de pulsos (Radiant Technology RT 6000A) e duas sondas as quais são conectadas aos eletrodos de ouro e platina e um computador onde é registrada a medida (Unesp-Instituto de Química - Araraquara).

Figura 25- Equipamento Radiant Technology RT 6000 A utilizado para determinação da vida útil em fadiga dos filmes



Fonte:(Produção do próprio autor) Sala de medidas elétricas- Unesp-I.Q. – Araraquara)

6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 MEDIDAS DE ÁREA ESPECÍFICA DE SUPERFÍCIE

Os resultados de área específica de superfície das amostras obtidas pelo método HAM indicaram que houve aumento relativo da área e consequentemente diminuição do tamanho de partícula para todas as composições estudadas. Nota-se que o maior valor encontrado para área específica de superfície, foi de 120,83 para a amostra de CeO₂ puro, e o maior desvio encontrado de 0,0754 ($\pm$ m²/g) também se refere a AM1. Para a AM4, dopada com 12% de lantânio, a área encontrada foi de 60,25 m²/g, a menor entre as amostras.

Tabela 3- Valores de área específica de superfície para cerâmicas obtidas via método químico antes e após moagem

Composição (g)	área (BET)	desvio ($\pm$ m²/g)
Am1	120,83	0,0754
Am2	104,67	0,0285
Am3	85,65	0,0252
Am4	60,25	0,0663

As moléculas de gás nitrogênio foram absorvidas fisicamente na superfície da amostra, sendo que as diferentes camadas de absorção não interagem entre si. A equação de BET pode ser resumida abaixo, onde se relacionam a pressão inicial do sistema, a pressão medida no equilíbrio e o volume de nitrogênio absorvido na superfície do sólido.

$$v = \frac{v_m \times c \times p}{(p - p_0)[1 + (c - 1) \times (p/p_0)]} \quad (9)$$

$$c = \exp\left(\frac{E_1 - E_L}{RT}\right) \quad (10)$$

Sendo:

v o volume total de gás adsorvido;

vm o volume de gás adsorvido quando a superfície do sólido está completamente coberta por uma monocamada;

c a constante de BET;

p a pressão medida no estado de equilíbrio;

p_0 a pressão inicial do sistema;

E_1 o calor de absorção na primeira camada;

E_L o calor de liquefação, referentes a partir da segunda camada.

Percebe-se que os parâmetros de rede experimental calculados pelo refinamento de Rietveld mostrados na Figura 26, estão em boa concordância com ICSD – N° 43. Os dados obtidos experimentalmente foram inseridos na Tabela 4.

Figura 26- Parâmetros de rede e volume da célula unitária para nanopartículas de Ce_{1-3/4}xLa_xO₂ (x = 0; 0,04; 0,08 e 0,12)

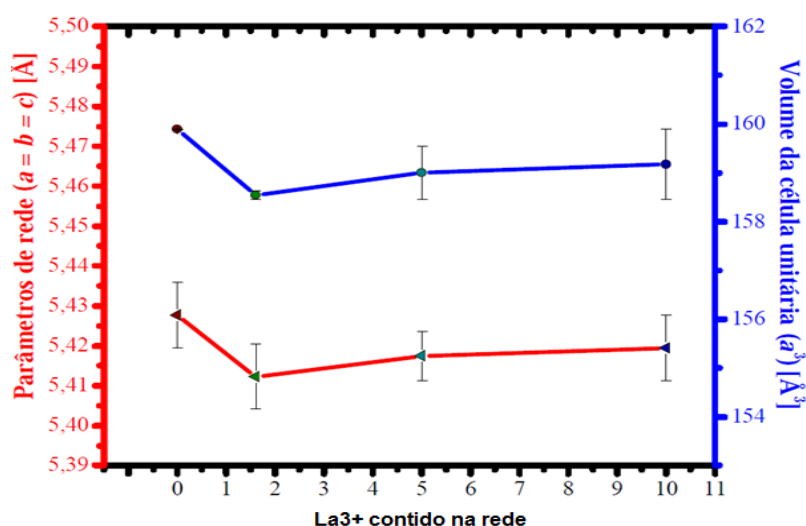


Tabela 4- Parâmetros de rede e volume da célula unitária para nanopartículas de Ce_{1-3/4}xLa_xO₂ (x = 0; 0,04; 0,08 e 0,12)

Composição	Parâmetros (Å)	Volume (Å ³)
CeO ₂	5,428	160,2
Ce _{0,97} La _{0,04} O ₂	5,414	158,8
Ce _{0,94} La _{0,08} O ₂	5,416	159,1
Ce _{0,91} La _{0,12} O ₂	5,419	159,2

Os valores obtidos foram comparados com aqueles relatados na literatura. O parâmetro de rede do CeO₂ é 5,41134 Å (FICHA ICDD na 34-0394). No entanto, a polivalência do cério

permite a formação de fases distintas não estequiométricas, sendo os extremos representados por $\text{CeO}_{1,5}$ e CeO_2 (MOLLER, 1973).

Os parâmetros de rede obtidos à temperatura ambiente, determinados pela difratometria de raios X das nanopartículas, podem ser utilizados para o monitoramento da composição e tipo de estrutura cristalina. A Tabela 5 mostra alguns desses dados para comparação.

Tabela 5- Parâmetros de rede para algumas fases não estequiométricas do óxido de cério

Composição	Tipo de estrutura	Parâmetros (Å)
$\text{CeO}_{1,5}$	Tipo A	$a = 3,889$; $c = 6,054$
$\text{CeO}_{1,65-1,54}$	Tipo C	$a = 11,126 - 11,107$
$\text{CeO}_{1,717}$	Pseudo-hexagonal	$a = 3,921$; $c = 9,637$
$\text{CeO}_{1,775}$	Pseudo-hexagonal	$a = 3,910$; $c = 9,502$
$\text{CeO}_{1,812}$	Pseudo-hexagonal	$a = 3,890$; $c = 9,538$
CeO_2	Cúbica tipo fluorita	$a = 5,411$

Nota-se uma tendência à diminuição do tamanho médio de cristalito com a adição de 0,04 de lantânio. Fica evidente que com o aumento da concentração de lantânio de 0,08 para 0,12, ocorre uma tendência em promover tamanhos médios de cristalitos respectivamente maiores.

Tabela 6- Tamanho médio de cristalito (DRX) de CeO_2 puro e dopado com KOH e $t=8\text{min}$

Amostra	Tamanho de cristalito (nm)
CeO_2	3,90

$\text{Ce}_{0,97}\text{La}_{0,04}\text{O}_2$	2,90
$\text{Ce}_{0,94}\text{La}_{0,08}\text{O}_2$	4,80
$\text{Ce}_{0,91}\text{La}_{0,12}\text{O}_2$	5,10

A influência da concentração de La^{+3} na estrutura do CeO_2 , assim como a determinação dos parâmetros de rede e as estruturas cristalinas destes materiais, foram avaliadas mediante análise de Rietveld. As amostras utilizadas no refinamento foram pós de $\text{Ce}_{1-3/4x}\text{La}_x\text{O}_2$ obtidos no reator hidrotermal a 100 °C por 8 minutos com agente mineralizador KOH as quais foram caracterizadas pelo Método de Rietveld com dados de difração de raios X.

A Tabela 5 mostra os indicadores para os refinamentos R_p , R_{WP} , R_{exp} , $S = R_{WP}/R_{exp}$, além dos parâmetros de rede (a, b e c) e volume da célula unitária. Os parâmetros de rede, o volume da célula unitária e as posições atômicas para todas as nanopartículas foram obtidos pelo refinamento de Rietveld (RIETVELD, 1939) e calculados por intermédio do software GSAS (LARSON; VON DREELE, 2004).

Utilizando o refinamento de Rietveld foi possível ajustar os padrões de DRX das amostras, conforme ilustrado na Figura 27. Observa-se que todas amostras apresentaram valores razoáveis para os índices de refinamento demonstrando que o refinamento foi realizado com sucesso devido as baixas distorções entre a curva teórica e experimental.

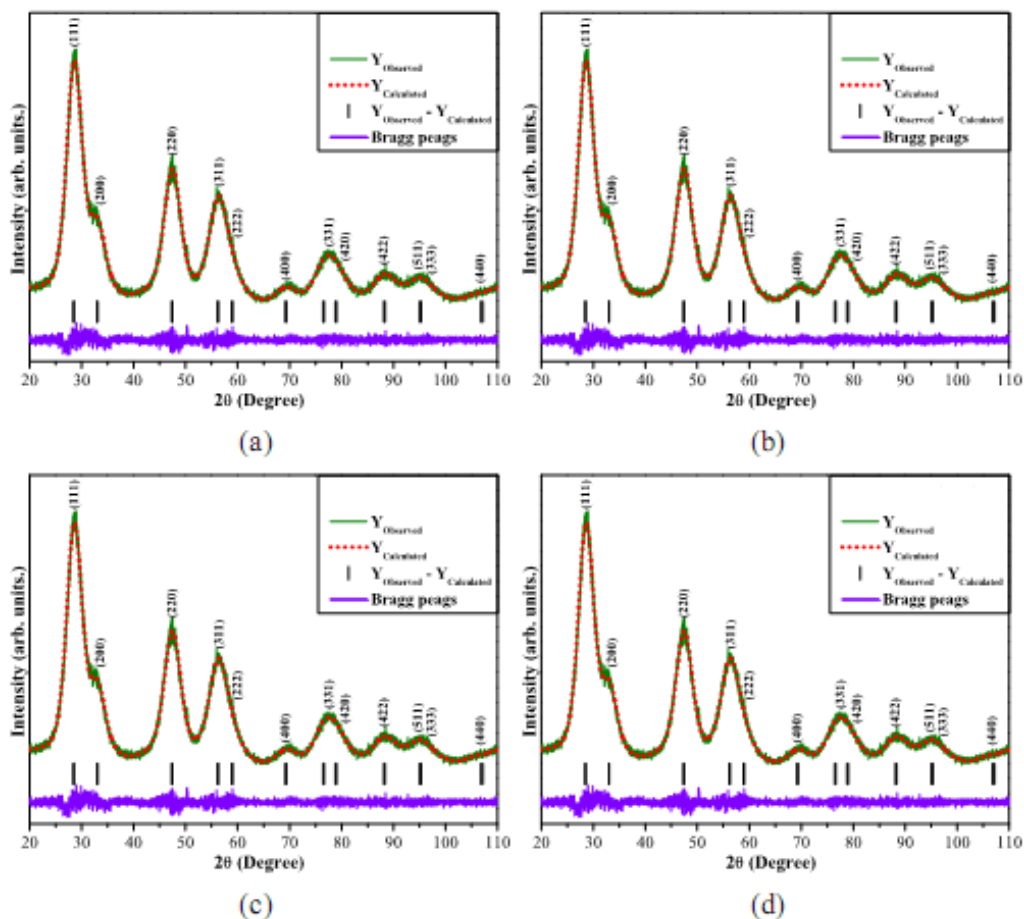
A dopagem com La^{3+} reduz o parâmetro de rede e o volume da célula unitária. Este fato caracteriza que a densidade de carga é bem diferente daquela do óxido de cério, havendo uma maior densidade eletrônica por parte dos íons lantânio. Por outro lado, esta mudança pode estar associada não somente a simples inclusão de lantânio que tem um efeito radial maior estabilizando as vacâncias de oxigênio, e como consequência a estrutura.

O refinamento das vacâncias de oxigênio indica que os átomos nas posições O_2 e O_4 são os que contribuem para formação de vacâncias. Não foi possível realizar o refinamento nas posições O_1 e O_3 , pois eles estão ligados ao cério formando um quadrado planar. O refinamento do átomo na posição O_3 também não foi realizado com êxito, pois este oxigênio se liga ao átomo de Ce_1 , que não tem vacância, pelo fato que o lantânio está ligado a ele.

Logo, ambos átomos nas posições O_2 e O_4 contribuem para a origem das vacâncias, pois o Ce_2 , o que apresenta vacância está mais livre na estrutura para migrar sendo composto por camadas alternadas de Ce_2 e O_2 e O_4 .

Estudos iniciais mostram que a quantidade de vacâncias para baixos valores de lantânio ocorrem na razão de 30,9% de O_2 para 69,1% de O_4 , uma razão bem lógica, uma vez que o arranjo em camadas com os átomos de Ce₂ possuem 4 átomos de O_2 e 9 átomos de O_4 .

Figura 27- Gráfico de Rietveld mostrando os difratogramas observado-calculado e as posições do pico de Bragg para as nanopartículas de Ce_{1-3/4x}La_xO₂ (a) x = 0; (b) x = 0,04; (c) x = 0,08 e (d) x = 0,12



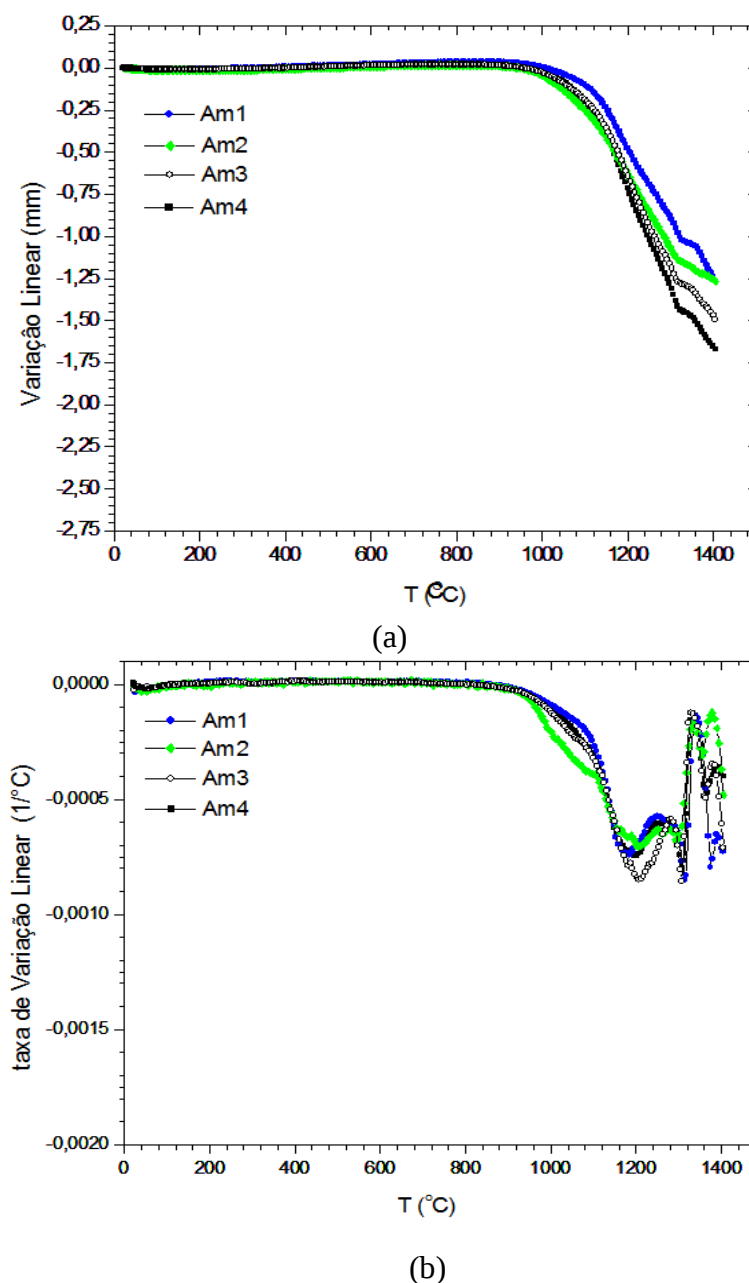
Levando em consideração que o método de síntese hidrotermal assistido por microondas demonstrou ser um método de síntese eficiente na obtenção de nanopartículas de Ce_{1-3/4x}La_xO₂ devido ao fato de sua cinética de reação para a formação de materiais em escala nanométrica com diferentes morfologias serem proeminentes, iniciou-se a preparação da barbotina para formação de filmes espessos de Ce_{1-3/4x}La_xO₂ visando aplicação em memórias de acesso aleatório resistivo.

Tendo sido estabelecida a temperatura ideal para a obtenção das fases cristalinas, fez-se um estudo dilatométrico com pastilhas compactadas a 210 MPa a partir dos pós de Ce_{1-3/4x}La_xO₂ obtidos no reator hidrotermal e calcinados a 500°C por 4 horas.

As Figuras 28a-b mostram os gráficos de retração linear e da taxa de retração linear, respectivamente, em função da temperatura. O ensaio possibilitou identificar a temperatura inicial e final de densificação e a temperatura de máxima taxa de retração. Procurou-se

observar o efeito da concentração do La^{3+} na densificação do CeO_2 e a temperatura ideal de sinterização.

Figura 28- Curvas de dilatometria para pastilhas de $\text{Ce}_{1-3/4}\text{La}_x\text{O}_2$ sinterizadas em forno tipo mufla a 1250°C por 1 hora: (a) Retração linear e (b) Taxa de retração linear



Verificou-se que as amostras dopadas com lantânio tendem a uma maior retração linear provavelmente, devido a formação de vacâncias de oxigênio na estrutura cristalina, pela substituição do Ce^{4+} por La^{3+} . Estas vacâncias de oxigênio permitem melhor densificação da amostra, pois os íons se movem mais rapidamente dentro do retículo sem que haja um aumento de volume da cela unitária.

Considerando que o oxigênio controla a taxa de transporte de massa, quanto maior a concentração de vacâncias de oxigênio maior a difusão de íons oxigênio o que conduz a um aumento na densificação. Este efeito embora não altere a temperatura de início de densificação para menores valores conduz a uma maior retração quando comparada com o sistema puro.

Verifica-se nestas figuras curvas convencionais de sinterização de materiais cerâmicos com dilatação térmica até a temperatura de início de densificação, em torno de 1200°C. No primeiro estágio de sinterização ou estágio inicial, desde o início de densificação até o fim da temperatura de mínima taxa de variação linear ocorre a formação e crescimento de pescoço acompanhado de densificação sem, no entanto, ocorrer crescimento de grãos. Uma curva livre de picos nessa região indica que houve homogeneidade nos diâmetros das partículas dos pós obtidos e que não ocorreu formação de aglomerados durante o processamento do pó.

No estágio intermediário ou segundo estágio de sinterização que inicia na temperatura de máxima taxa de retração linear e finda no final da variação linear ocorre um aumento da densidade acompanhado do crescimento de grãos. Neste estágio não foram verificadas anomalias nas curvas obtidas indicando que não ocorreu segregação e/ou precipitação de novas fases nos contornos de grãos.

O estágio final ou terceiro estágio de sinterização ocorre a partir da densificação máxima. A temperatura para este estágio foi de aproximadamente 1200°C para todos os sistemas. A temperatura de sinterização isotérmica (temperatura atingida pelo equipamento) otimizada deve ser escolhida no estágio intermediário de sinterização, sendo normalmente de 50 a 150°C maior que a temperatura de máxima razão de retração linear.

Dessa forma, adotou-se a temperatura de 1250°C livre em sistema aberto, à razão de aquecimento e resfriamento de 10°C/min, patamar de 1h, como as melhores para a sinterização dos sistemas $\text{Ce}_{1-3/4x}\text{La}_x\text{O}_2$ preparados por tape-casting a partir dos pós obtidos por hidrotermal microondas. Outra informação obtida das curvas dilatométricas é a de que o sistema $\text{Ce}_{1-3/4x}\text{La}_x\text{O}_2$ é monofásico.

6.2. MEDIDAS DE DENSIDADES

As medidas das densidades relativas $\{\rho_r (\%)\}$ foram feitas com o propósito de determinar a real densificação da cerâmica de $\text{Ce}_{1-3/4x}\text{La}_x\text{O}_2$ em relação à densidade teórica desse sistema. Para tanto, utilizou-se a equação;

$$\rho_r = \frac{\rho_a}{\rho_t} 100 \quad (11)$$

onde, ρ_a é a densidade aparente, determinada através do método de Arquimedes,

$$\rho_a = \frac{m_s}{m - m_i} \rho_{H_2O} \quad (12)$$

em que,

$m_s \rightarrow$ massa da pastilha enxuta

$m_u \rightarrow$ massa da pastilha úmida

$m_i \rightarrow$ massa da pastilha imersa em água

$\rho_{H_2O} \rightarrow$ densidade específica da água a temperatura ambiente.

Os resultados obtidos estão indicados na Tabela 7.

Tabela 7- Dados de perda de massa e de densidade obtidos para as amostras de Ce1-3/4xLaO2 sinterizadas em forno tipo mufla a 1250°C por 1 hora

<i>Amostras</i>	Perda de massa (%)	Densidade a verde (g/cm³)	Densidade aparente Método de Arquimedes (g/cm³)	Densidade Relativa (%)
Am1	3,06	3,34	6,60	91,6
Am2	2,34	3,36	6,84	95,0
Am3	1,75	3,47	6,92	96,1
Am4	1,55	3,76	7,04	97,7

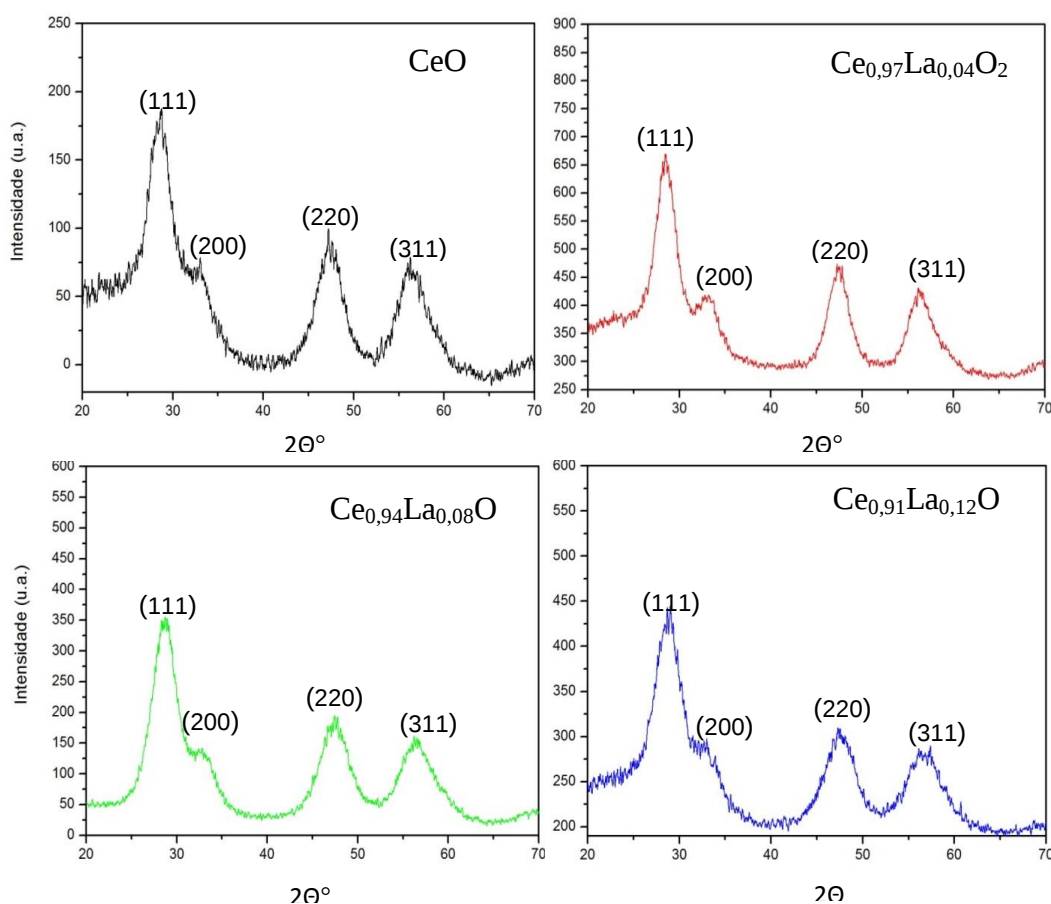
* - A densidade desta amostra foi determinada pelo método geométrico

A densidade relativa das cerâmicas foi determinada em relação a densidade teórica do CeO₂ (CeO₂ - 4,64 g/cm³). A perda de massa apresentou valores decrescentes com o aumento da concentração de dopantes. Durante a sinterização pode-se supor que as partículas estejam liberando maior quantidade de vapor e chegando rapidamente a pressão de equilíbrio na superfície dos grãos. A evaporação das pequenas partículas gera gradientes de pressão de vapor, forçando a permeação pelos poros. Como a densidade aumenta com a concentração de

La^{+3} , deve-se esperar que a perda de massa diminua em função da menor quantidade de poros. Analisando-se os dados verifica-se que as densidades à verde das pastilhas, em que foi adicionado La^{+3} , são maiores que a densidade à verde das pastilhas preparadas a partir do pó puro. A densidade teórica para cada sistema analisado foi obtida do banco de dados ICDD-PDT da biblioteca do Instituto de Química da UNESP.

Na figura 29 está representados os gráficos de difratometria de raios X para as amostras dos filmes espessos à verde, calcinados a 500°C -3h e sinterizados a 1250°C -1h.

Figura 29- Difratoograma de raios-x das amostras de $\text{Ce}_{1-3/4}\text{La}_x\text{O}_2$, (a)x=0, (b)x=0,04, (d)x=0,08 e (e)x=0,12



Primeiramente, é possível observar que os padrões de DRX, para cada condição de dopagem conduz a mesma estrutura cristalina. Os picos de difração observados foram atribuídos à estrutura cristalina cubica de face centrada (do grupo espacial $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$). Comparando com o arquivo JCPDS para CeO_2 (ficha catalográfica 34-394), pode-se notar que os picos estão em concordância, sendo o pico de maior intensidade (111) na posição $2\theta = 28,7^\circ$, o segundo pico (200) em $2\theta = 33^\circ$, o terceiro (220) e o quarto (311) pico nas posições

$2\theta = 47,5^\circ$ e $2\theta = 57^\circ$, respectivamente. Para a amostra de CeO_2 puro, os picos possuem menor intensidade. Já para as amostras dopadas com 8% e 12% de lantânio, as estruturas características são bastante semelhantes, possuindo picos de maior intensidade em aproximadamente 350u.a. e 440u.a., respectivamente, e basicamente o mesmo alargamento para os picos, assim, implicando em empacotamentos atômicos semelhantes. Picos mais estreitos significam melhor empacotamento atômico. Pela equação de Bragg, na distância interplanar (111), sendo $2\theta = 28,7^\circ$ e $\lambda = 0,15406\text{nm}$, temos que $d_{111} = 0,312\text{nm}$ e parâmetro de rede $a = 0,5404\text{nm}$. Os dados obtidos por espectroscopia no infravermelho para os filmes espessos estão ilustrados na Tabela 8 e Figura 30.

Figura 30- Espectros obtidos no infravermelho para filmes espessos de CeO_2 sinterizados a 1250°C por 1 hora: (a) Puro; (b) 4,0 mol % em La^{3+} ; (c) 8,0 mol% em La^{3+} e (d) 12,0 mol % em La^{3+}

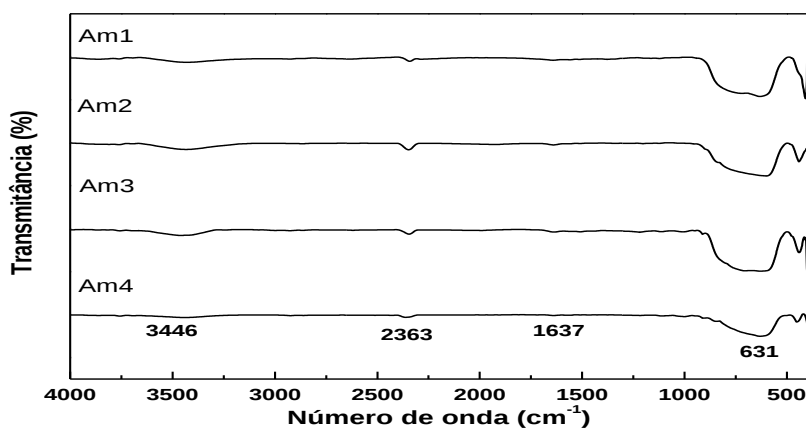


Tabela 8- Atribuições das bandas de absorção para pós de CeO_2 sinterizados a 1250°C por 1 hora: (a) Puro; (b) 4,0 mol % em La^{3+} ; (c) 8,0 mol% em La^{3+} e (d) 12,0 mol % em La^{3+}

Frequência Vibracional (cm^{-1})				3
				Atribuição
Am1	Am2	Am3	Am4	
3419-3451	3414	3431	3435	$\nu(\text{O-H})$
2339	2347	2341	2342	$\nu(\text{C=O})$
1638	1642	1642	-	$\delta(\text{O-H})$
1380-1435	-	-	-	$\nu(\text{C-O}), \nu(\text{C=O})$

633-640 640 631 633 $\nu(\text{M-O})$

Abreviações: ν = estiramento da ligação, δ = deformação angular.

As bandas características da ligação metal-oxigênio, na região de 450- 640 cm^{-1} , foram observadas para todas as amostras. O espectro no infravermelho mostra as seguintes bandas: M-O entre 450-600 cm^{-1} ; C-O em 1410-1420 cm^{-1} ; deformação O-H para água em 1580-1645 cm^{-1} ; C=O em 2350-2360 cm^{-1} e estiramento O-H para água em 3400-3470 cm^{-1} .

Nota-se a ausência de uma banda de vibração na região de 1400 cm^{-1} , indicando a presença de carbonato. Esta banda é observada quando se tem baixas temperaturas ou tempo curto de calcinação. O estiramento da ligação O-H, que ocorre no intervalo de frequência de 3400 a 3500 cm^{-1} , pode ser atribuída à água adsorvida após a calcinação pelo contato da amostra com o ambiente.

Pode se verifica também que a adição de La^{3+} ao CeO_2 puro não retém carbonatos na amostra, além de não influenciar na intensidade relativa da ligação M-O em 631 cm^{-1} . A presença de uma banda larga na região entre 450 e 900 cm^{-1} caracterizadas pela formação da ligação metal-oxigênio (M-O) que correspondem á vibração de estiramento (Ce-O) para coordenação dodecaedrico do cátion Ce^{4+} , enquanto que as bandas menores entre 640 e 900 cm^{-1} são atribuídas às vibrações de estiramento (La-O).

Outro aspecto observado revela um deslocamento da banda referente à vibração da ligação metal oxigênio para regiões de maiores frequências. Evidenciando assim uma modificação na estrutura do sistema à medida que o lantânio é incorporado.

Esse resultado também foi detectado pelo refinamento por meio do método de Rietveld que estabeleceu uma progressiva diminuição no volume da cela unitária à proporção que o percentual de lantânio aumenta.

6.3 RESULTADOS DE ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO ULTRAVIOLETA VISÍVEL

O “band gap” nada mais é do que a quantidade de energia necessária para que o elétron de um material transite da banda de valência (estado inicial) até a banda de condução. Essa transição é referente ao aumento de temperatura no material, onde os elétrons acabam absorvendo a energia e se movendo para a banda de condução, assim fazendo com que o material possa conduzir mais eletricidade. A transição de transferência de carga entre orbitais O 2p e Ce 4f, e os íons O^{2-} e Ce^{4+} , originam a absorção de óxido de cério na região UV-Vis.

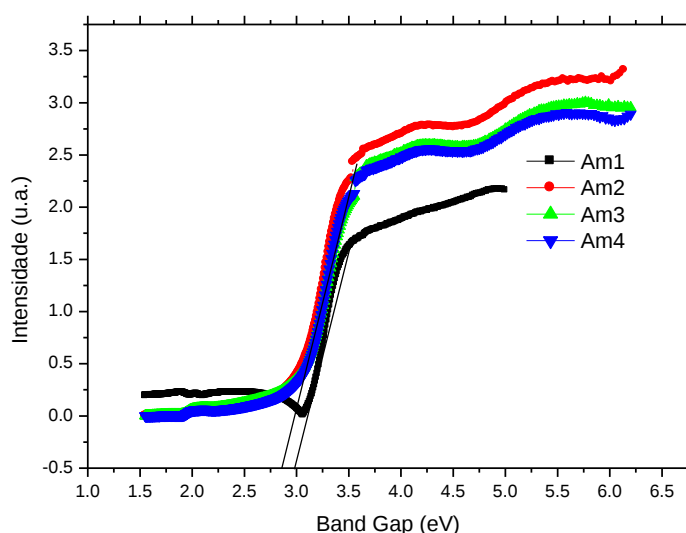
Em comparação com a transição das espécies $4f^1 - 5d^1$ na valência mista do Ce^{3+}/Ce^{4+} , essa absorção é muito mais forte (HO, 2005; DEUS, 2013).

Segundo a literatura (MOREIRA, 2009), quando as transições eletrônicas ocorrem a partir do estado máximo de energia da banda de valência para os mínimos estados de energia da banda de condução, numa mesma região na zona de Brillouin, a banda de energia é considerada direta. Assim, níveis intermediários de energia estão presentes entre a banda de valência e banda de condução, como verificados pelos diferentes valores encontrados a partir dos espectros de absorção UV-Vis (CAVALCANTE, 2009).

Tabela 9- Valores de “band gap” para cada amostra

Composição	Band Gap (eV)
Am1	2,99
Am2	2,85
Am3	2,85
Am4	2,85

Figura 31- Espectro na região do ultravioleta para filmes espessos de CeO_2 sinterizados a $1250^\circ C$ por 1 hora: (a) Puro; (b) 4,0 mol % em La^{3+} ; (c) 8,0 mol% em La^{3+} e (d) 12,0 mol % em La^{3+}



Observa-se da tabela 9 e figura 31 que o “band gap” tem forte relação com método de preparação, forma do material e diferentes níveis de dopagem. Assim, há uma associação direta entre as vacâncias de oxigênio nas estruturas e a formação de estados intermediários de

energia dentro do “band gap”. Diante dos resultados, podemos ver que o maior “band gap” encontrado foi para a amostra de CeO₂ puro, com valor de 2,99 (eV), ou seja, necessita de maior energia para transitar entre as bandas de valência e de condução.

De acordo com a literatura (SCZANCOSKI, 2009), podemos confirmar a relação existente entre as diferentes dopagens e procedimentos para preparação do material, com as diferentes energias absorvidas de cada amostra.

Os resultados foram calculados com base na teoria de Kubelka - Munk (K-M), e segundo literatura, essa teoria prevê a relação entre um fluxo de radiação difusa monocromática na direção $-x$, representada por I , irradiando em uma camada de material de espessura d , e o fluxo espalhado de volta pelo material (direção $+x$), representado por J , em uma fina camada de espessura dx (GONÇALVES; PETTER, 2007). Segundo o sistema de equações diferenciais:

$$-\frac{dI}{dx} = -(K + S)I + SJ \quad (13)$$

$$\frac{dJ}{dx} = -(K + S)J + SI \quad (14)$$

Onde K e S representam, respectivamente, os coeficientes de absorção e de espalhamento da luz por unidade de comprimento. Assim, pode-se chegar à “Função de Kubelka- Munk”, expressa na equação abaixo.

$$\frac{K}{S} = \frac{(1 - R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} \equiv F(R_{\infty}) \quad (15)$$

Sendo,

R_{∞} a refletância de uma camada de material totalmente opaca.

6.4 MEDIDAS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DOS FILMES ESPESSOS OBTIDOS TAPE CASTING.

Figura 32- Fitas a verde para filmes espessos de CeO₂ sinterizados a 1250°C por 1 hora: (a) Puro; (b) 4,0 mol % em La₃+; (c) 8,0 mol% em em La₃ e (d) 12,0 mol % em La₃

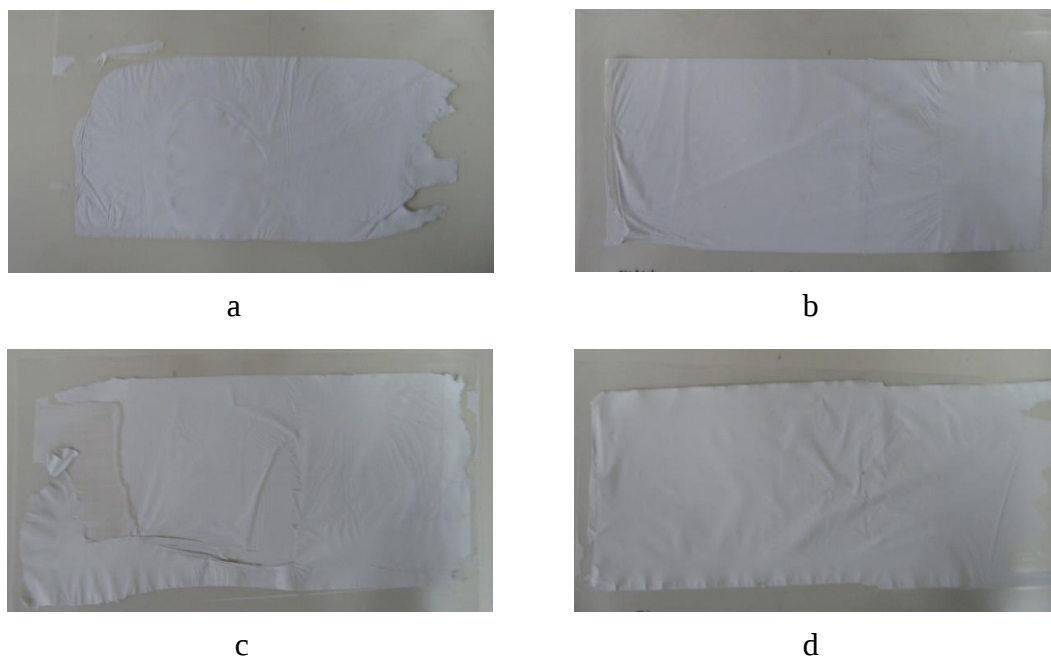


Tabela 10- Valores das espessuras para as fitas a verde

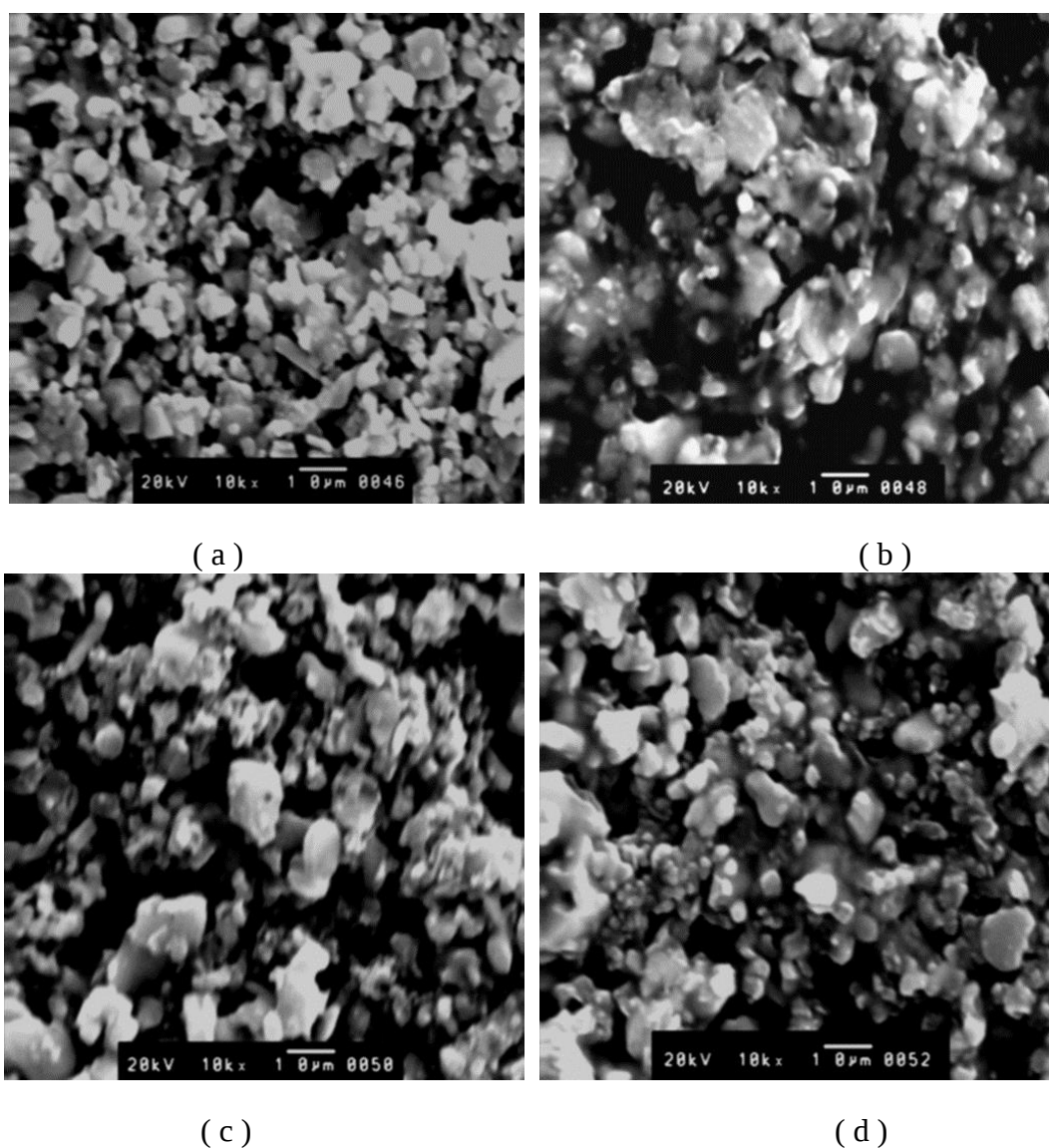
Composição	Espessura (μm)
Am1	150
Am2	100
Am3	100
Am4	120

Na figura 32(a-d) e tabela 10, nota-se que são fitas produzidas utilizando barbotinas baseadas em solvente aquoso, fazendo com que as condições de ambiente para a produção das

mesmas tenham que ser muito bem controladas para se conseguir um bom resultado. Pela tabela 10 podemos ver a espessura de cada fita.

As figuras 33a-d ilustram as micrografias nas amostras a verde obtidas por tape-casting, para suas respectivas dopagens com lantânio.

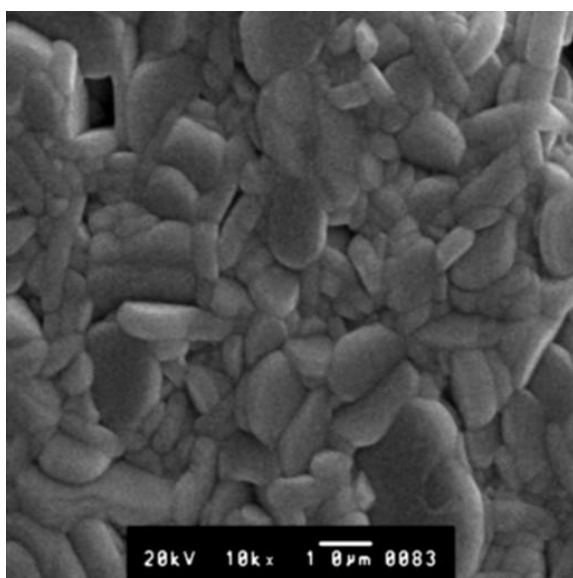
Figura 33- MEV para filmes espessos de CeO₂ calcinados a 500°C por 3 horas: (a) Puro; (b) 4,0 mol % em La³⁺; (c) 8,0 mol% em La³⁺ e (d) 12,0 mol % em La³⁺



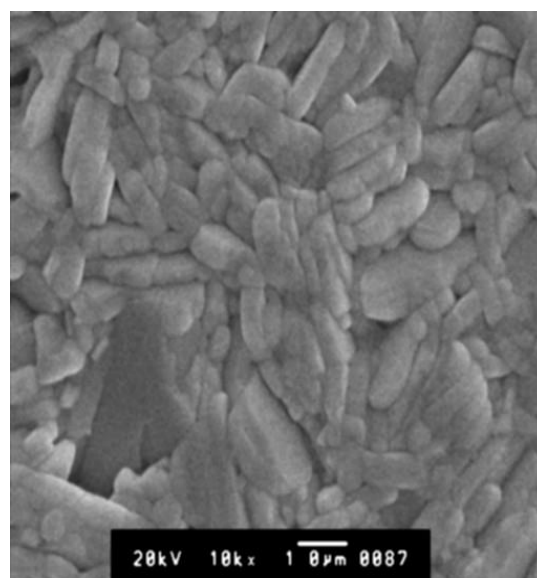
Pode-se observar que para o sistema puro o tamanho das partículas é maior do que para as amostras dopadas. Todas composições em estudo apresentaram aglomerados nanométricos resultantes da união dessas partículas auto-organizadas. Uma análise minuciosa das micrografias mostra que os aglomerados se auto-organizam em partículas nanométricas com morfologia arredondada.

Nesse caso específico essas partículas arredondadas parecem ser resultado de uma etapa intermediária na formação das estruturas cúbicas auto-organizadas. A morfologia dos aglomerados é alterada pelo aumento na concentração do lantânio, porém os aglomerados praticamente não variam de tamanho para uma mesma composição, o que pode estar relacionado com a uniformidade de aquecimento durante eliminação dos veículos orgânicos presentes na barbotina. Portanto, nota-se que o método de síntese utilizado para obtenção de filmes espessos de CeO_2 , mostra-se eficiente na obtenção de partículas nanométricas de tamanho e morfologia controlados.

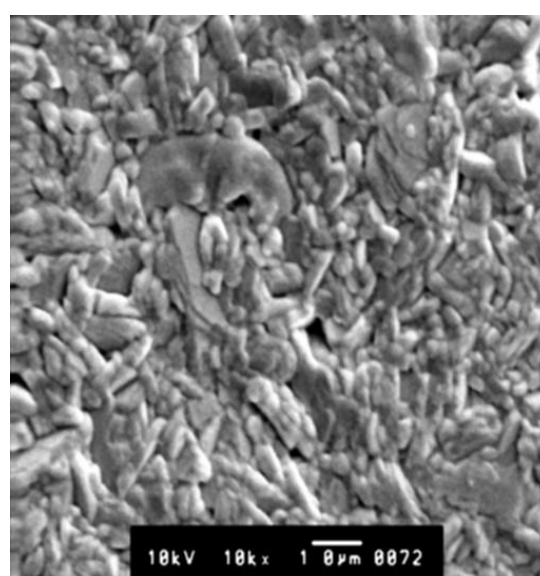
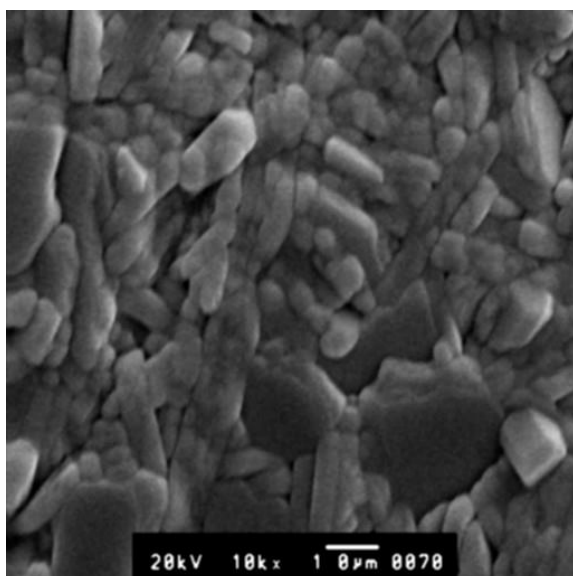
Figura 34- MEV para filmes espessos de CeO_2 sinterizados a 1250°C por 1 hora, (a) Puro; (b) 4,0 mol % em La^{3+} ; (c) 8,0 mol% em La^{3+} e (d) 12,0 mol % em La^{3+}



(a)



(b)



(b)

(d)

As figuras 34(a-d) mostram os resultados de microscopia das amostras sinterizadas obtidas por tape-casting, para suas respectivas dopagens. É interessante notar como a homogeneidade da microestrutura aumenta bastante quando comparada com sua forma a verde. É possível observar também os diferentes tamanhos das partículas entre as amostras sinterizadas e a verde.

6.5 RESULTADOS DE CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA DAS AMOSTRAS SINTERIZADAS OBTIDAS VIA TAPE-CASTING

O comportamento elétrico não linear e a perda dielétrica em função da frequência dos compactos sinterizados a 1250°C -1h na temperatura ambiente, estão representados nas Figuras 35 e 36.

Figura 35- Medida da variação de campo elétrico por densidade de corrente para filmes espessos de CeO₂ sinterizados a 1250°C por 1 hora

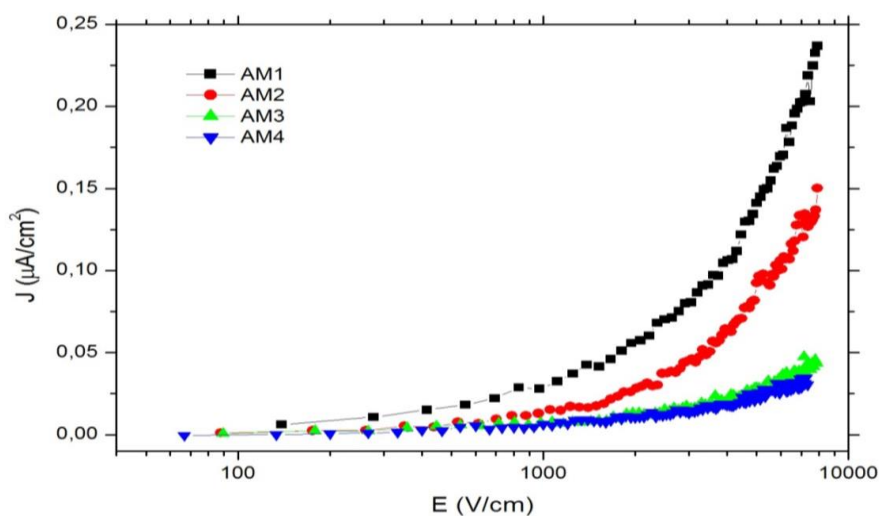


Figura 36- Medida da variação de campo elétrico por corrente para filmes espessos de CeO₂ sinterizados a 1250°C por 1 hora

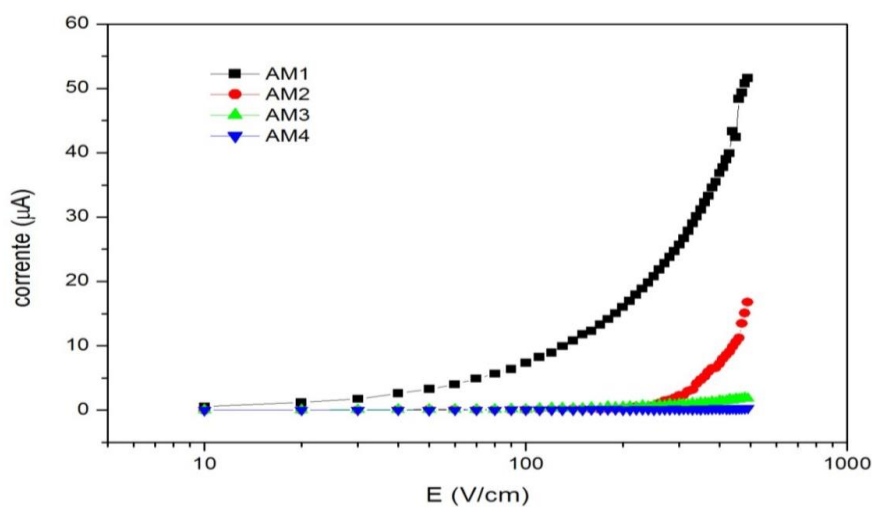


Tabela 11- Valor da densidade da corrente para a variação de campo elétrico

Composição	E (V/cm)	J ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)
Am1	8200	0,22
Am2	8200	0,15
Am3	8200	0,04
Am4	8200	0,03

Tabela 12- Valor da corrente para a variação de campo elétrico

Composição	E (V/cm)	corrente (μA)
Am1	500	52
Am2	500	17
Am3	500	3
Am4	500	0,5

Na substituição do íon de cério pelo lantânio (aceptor) ocorre o fornecimento de $1e^-$ na rede, conseqüentemente um centro positivo no sítio de cério e um elétron são criados sob restrição da neutralidade de carga. Os elétrons que são fornecidos pelo dopante neutralizam o

efeito dos buracos (cargas positivas) e consequentemente a concentração dos portadores torna-se menor, diminuindo a condutividade da cerâmica.

Outro efeito é a formação das vacâncias de oxigênio as quais são influenciadas pela adição do lantânio no sítio da céria. Os baixos valores de perda dielétrica para os compactos sinterizados estão em acordo com os resultados reportados na literatura por (DOU, 2012) e possibilita maior capacidade de armazenamento de dados, potencializando o material para aplicações em dispositivos do tipo memórias ReRAMs.

Pode-se ver claramente que a amostra do filme espesso puro é extremamente sensível às variações em seu campo elétrico. Para uma variação de 1000 (V/cm) do campo elétrico, a densidade da corrente sofre uma variação de 0,025 ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$), enquanto as amostras dopadas quase não sofrem alterações.

De posse de tais resultados, é possível confirmar que há uma corrente de fuga muito alta para a amostra pura. Para a AM2, observa-se que existe uma corrente de fuga a partir de um certo valor do campo elétrico. Nesse caso, a partir de 250 (V/cm) a corrente começa a se manifestar, até alcançar o seu máximo.

Os gráficos ilustrados nas Figuras 37 a 39 mostram como é o comportamento dielétrico do material com a variação de frequência.

Figura 37- Capacitância em função da frequência para filmes espessos de CeO₂ sinterizados a 1250°C por 1 hora

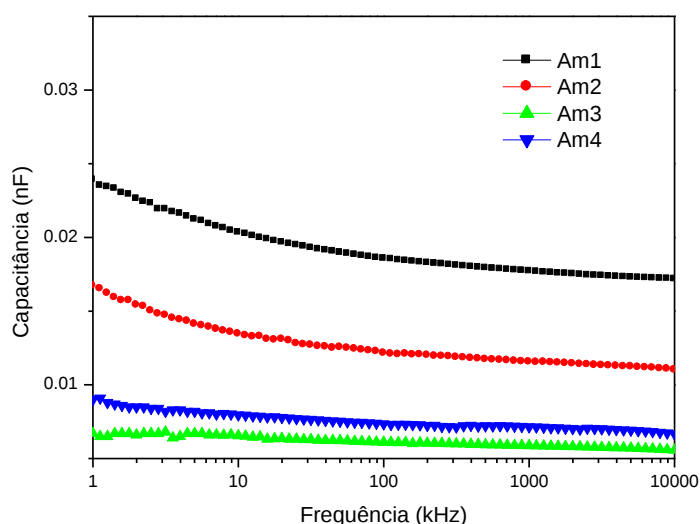


Figura 38- Permissividade dielétrica em função da frequência para filmes espessos de CeO₂ sinterizados a 1250°C por 1 hora

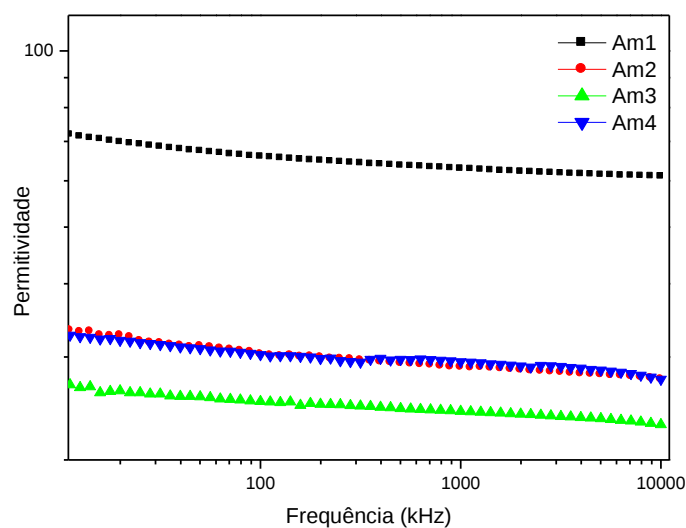
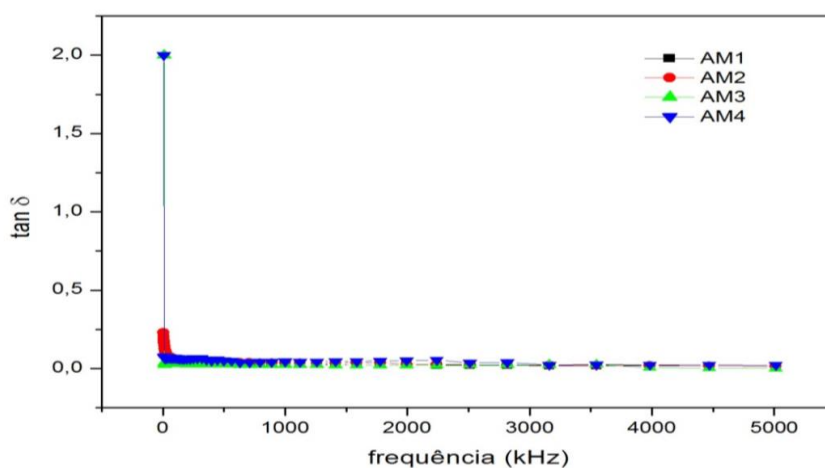


Figura 39- Perda dielétrica em função da frequência para filmes espessos de CeO₂ sinterizados a 1250°C por 1 hora



Para uma determinada frequência, a capacitância é determinada pela variação de tensão ou corrente alternada que atravessa o material, definindo a quantidade de energia elétrica que pode ser armazenada. Assim, a figura 37 mostra qual a variação de capacitância para a variação de frequência. Pode-se observar que com uma pequena variação de frequência do estado inicial até aproximadamente 60 kHz, há uma queda no valor da capacitância para todas as amostras. Após a frequência de 60 kHz, o valor da capacitância se estabiliza para cada amostra. Nota-se que para a AM3, a variação da capacitância com o aumento de frequência é quase inexistente, logo a variação de corrente que passa pelo material também é muito baixa.

Lembrando que a AM4 é mais espessa do que a AM3, assim gerando um leve aumento no valor de capacitância do material. E para a AM1, a variação da capacitância com a frequência indica que há uma grande variação da corrente que passa no material. De forma

geral, a capacitancia mostra pouca dispersão com a frequência indicando que os filmes espessos preparados por tape-casting possuem baixa quantidade de defeitos nas interfaces.

A baixa dispersão e a ausência de qualquer pico de relaxação em $\tan \delta$ indicam que a polarização interfacial do tipo Maxwell Wagner e aquela causada pela barreira do eletrodo são desprezadas neste filmes. Também se observa que a adição de lantânio reduz a permissividade dielétrica e diminui a perda dielétrica indicando que o elemento lantânio tem um papel crucial nas propriedades elétricas de filmes finos.

A dopagem com lantânio mesmo em baixa concentrações tem uma forte influencia nas propriedades dielétricas do sistema. A diferença na magnitude pode ser atribuída a mudança no tamanho de grão causado pela modificação estrutural quando da adição de lantânio. Como pode ser visto, o menor tamanho de grão conduz a uma menor permissividade dielétrica e diminuição da perda dielétrica resultado este que pode ser explicado pela redução da tensão residual e do volume da célula unitária da estrutura cristalina quando da dopagem com lantânio.

Este resultado não é surpresa porque os filmes crescem no mesmo plano da fase policristalina na direção (111). Os resultados de constante dielétrica e perda dielétrica obtidos são consistentes com os dados microestruturais e cristalográficos apresentados até o presente momento.

Um material com alta permissividade possibilita que, para campos elétricos menores, seja guardada uma mesma quantidade de carga elétrica, logo, instigando a capacitâncias maiores. Assim pode ser observado que a amostra de CeO_2 pura que possui um alto valor de permissividade (aproximadamente 63 após a estabilização da mesma com a variação da frequência), e permite com que cargas elétricas maiores sejam armazenadas em campos elétricos iguais, levando a uma maior variação na corrente elétrica que passa pelo material.

Nota-se que com maior concentração de lantânio o menor valor de permissividade na frequência inicial e com a variação da frequência, portanto mostrando que não permite que cargas elétricas maiores sejam armazenadas em um certo valor de seu campo.

A perda dielétrica depende de fatores como polaridade e condutividade do material, assim, com a variação da temperatura ou da frequência, há a variação entre a energia armazenada e a energia dissipada, e logo pode ser relacionada à permissividade do material. Para ilustrar melhor os resultados serão mostrados os valores de perda dielétrica para diferentes frequências na tabela 13.

Tabela 13- Variação na perda dielétrica com o aumento da frequência

Composição	Frequência (kHz)	$\tan \delta$	ϵ
Am1	5	0,2024	75
	12,5	0,1325	71
	60	0,0649	66
	100	0,054	65
	500	0,0339	63
	1000	0,0327	62
	4000	0,0169	61
Am2	5	0,2302	31
	12,5	0,1418	30
	60	0,0736	29
	100	0,0613	28
	500	0,0408	28
	1000	0,0367	27
	4000	0,019	----
Am3	5	2	25
	12,5	0,0248	25
	60	0,0326	24
	100	0,031	24
	500	0,0259	23
	1000	0,023	22
	4000	0,0062	---
Am4	5	2	31
	12,5	0,0698	30
	60	0,0699	29
	100	0,0677	29
	500	0,0513	28
	1000	0,0445	27
	4000	0,0237	----

6.6 MEDIDAS NÃO-ÔHMICAS

Foram realizadas medidas de tensão-corrente para determinação do coeficiente de não-linearidade (α), campo elétrico de ruptura (E_r) e corrente de fuga (I_f). A Figura 40 representa, respectivamente, os gráficos de campo elétrico versus densidade de corrente e a Tabela 14 mostra os parâmetros extraídos do gráfico.

Figura 40- Efeito da concentração de La2O3 sobre as propriedades elétricas dos filmes espessos de CeO2 sinterizados a 1250°C por 1 hora

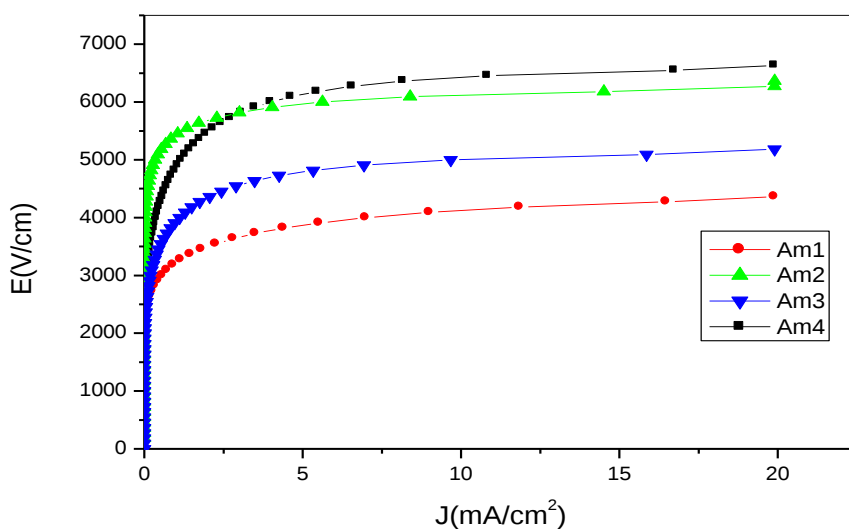


Tabela 14- Efeito da concentração do dopante La2O3 nos parâmetros α , E_r , I_f e V_b no sistema CeO2 (%molar)

% La ₂ O ₃	α	E_r (V/cm)	I_f (mA)	V_b (V/ barreira)
0,000	7,3	2860	0,025	2,98
0,04	21,6	5019	0,019	3,41
0,08	11,3	4072	0,014	3,13
0,012	10,0	5116	0,024	3,68

Observa-se que independente da concentração usada, a adição de La_2O_3 aos sistemas base CeO_2 , proporciona aumento nos valores dos coeficientes de não linearidade (α), na tensão de ruptura (E_r) e diminuição da corrente de fuga (I_f). Os resultados de E_r e I_f estão relacionados com a diminuição do tamanho de grão das cerâmicas, que diminuiu com o acréscimo de La_2O_3 .

A inibição do crescimento de grão causa um aumento no número de barreiras e isto leva a um aumento da tensão de ruptura (E_r), de acordo com os resultados observados. Quando a corrente de fuga eleva-se, é porque esta característica pode estar associada a uma diminuição do número médio de barreiras efetivas, devido a um aumento no tamanho de grão da amostra.

Nos sistemas em estudo, acrescentando-se La_2O_3 , há diminuição no tamanho de grão, então, isto causa um aumento no número médio de barreiras efetivas, conseqüentemente, diminuição da corrente de fuga. Fica evidenciado um aumento no valor de α (de 7,3 para 21,6 e de 11,3 para 20,0 respectivamente). Observa-se também, uma diminuição no valor do mesmo, com aumento da concentração de La_2O_3 , acima de 0,08%.

Portanto, nota-se que os sistemas dopados apresentam uma forte dependência entre o campo elétrico de ruptura e a concentração de La_2O_3 adicionadas, já que a tensão de ruptura aproximadamente dobrou com estas adições ao sistema puro. Observa-se também que o valor de V_b aumenta com a adição do La_2O_3 , indicando assim que V_b é dependente da concentração de La_2O_3 . Percebe-se que V_b sofre um aumento inicial e depois diminui com o aumento da concentração de La_2O_3 . Este aumento da tensão por barreira deve estar associado à segregação deste óxido no contorno de grão, que diminui o tamanho médio de grãos.

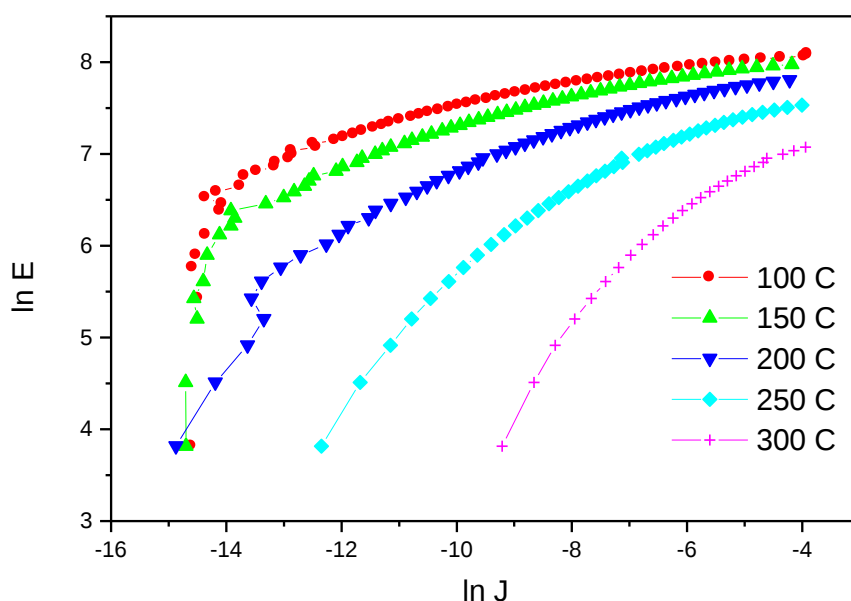
Para análise do efeito do dopante sobre as propriedades do contorno de grão dos filmes espessos estudados, foram determinados os valores da altura e da largura da barreira de potencial dos sistemas AM1, AM2, AM3 e AM4. Materiais com alta porosidade apresentam um grande número de barreiras inefetivas. O número de barreiras efetivas depende da homogeneidade das barreiras, da densidade e do tamanho médio de grão.

Quando não há homogeneidade das barreiras, isto é, quando existe menor número de barreiras efetivas, a corrente de fuga aumenta porque os caminhos de passagem da corrente são através das barreiras inefetivas. A condução elétrica para baixos valores do campo elétrico aplicado pode ser associada à emissão termiônica do tipo Schottky.

Na figura 41 são apresentados os resultados da caracterização elétrica $\ln J$ em função de $\ln E$ realizada em diferentes temperaturas para o sistema AM3, devido ao fato dessa amostra possui uma relação apropriada entre o coeficiente não linear e a corrente de fuga.

Observou-se, uma dependência da condutividade elétrica com a temperatura para baixos valores de campo elétrico aplicado. Entretanto, à medida que o campo elétrico é aumentado esta dependência diminui tendendo para uma total independência em campo elétrico ainda mais altos.

Figura 41- Curvas características $\ln E$ em função de $\ln J$ para o filme espesso de CeO_2 dopado com 8mol% em La e sinterizados a 1250°C por 1 hora



Na figura 42, são apresentadas as curvas $\ln J$ em função de $E^{1/2}$, em diferentes temperaturas para o sistema Am3. Pela extrapolação das curvas paralelas para valores de $E = 0$, foram extraídos os valores de densidade de corrente nas várias temperaturas indicados na Figura 43. Assim, a partir da construção do gráfico de $\ln J$ em função de $1/T$, pela inclinação da curva, foi calculado o valor da altura da barreira de potencial para o transporte eletrônico, Figura 44. O valor da constante β foi calculado pelas inclinações das curvas paralelas de $\ln J \times E^{1/2}$ em diferentes temperaturas.

Figura 42- Curva característica de $\ln J/T^2 \times E^{1/2}$ para o filme espesso de CeO₂ dopado com 8mol% em La e sinterizados a 1250°C por 1 hora

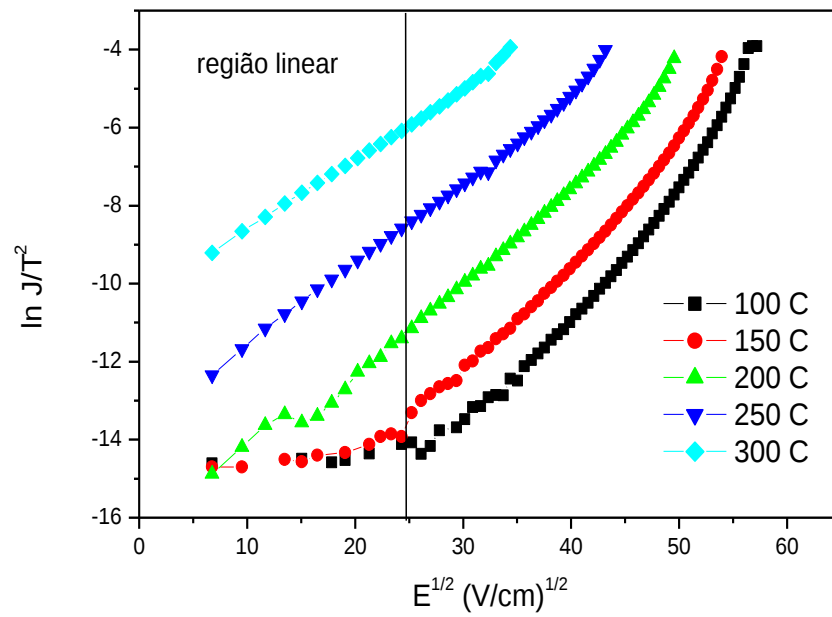


Figura 43- Curva característica de $\ln J \times E^{1/2}$ em diferentes temperaturas para o filme espesso de CeO₂ dopado com 8mol% em La e sinterizados a 1250°C por 1 hora

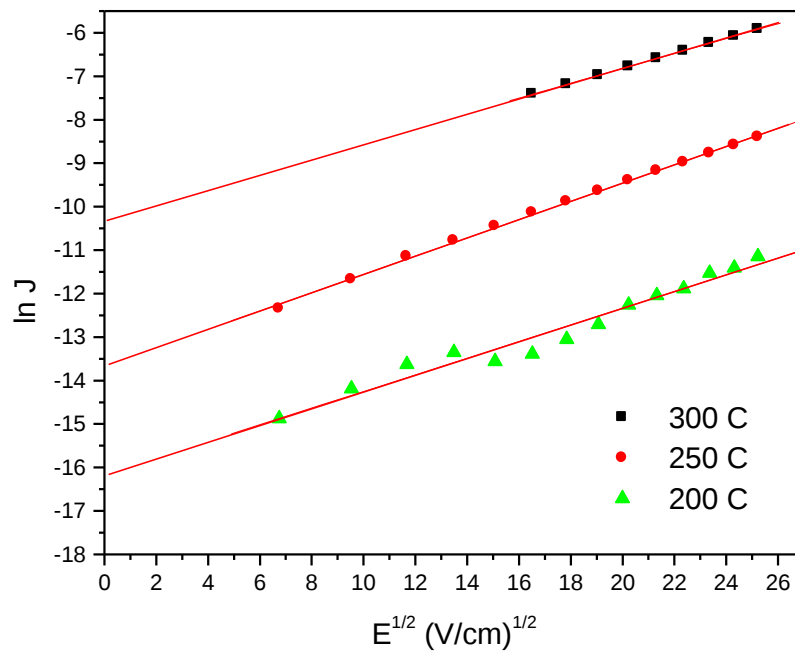
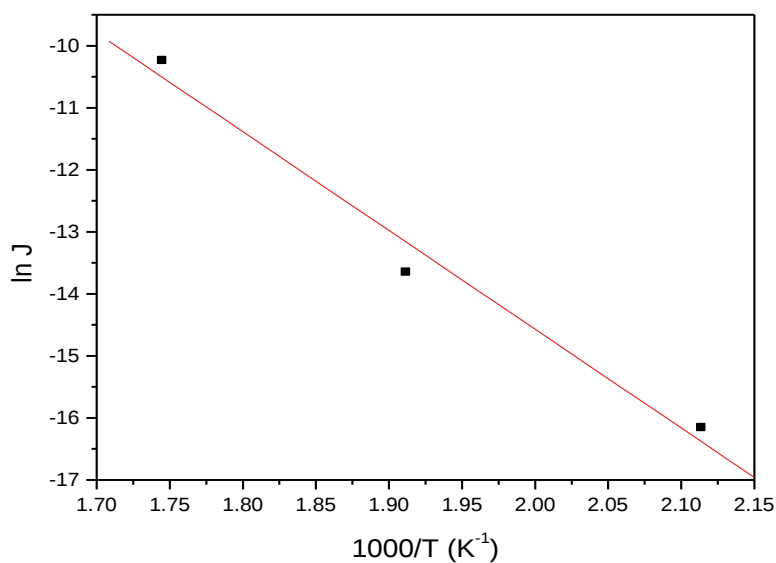


Figura 44- Extrapolação das curvas paralelas para o filme espesso de CeO₂ dopado com 8mol% em La sinterizados a 1250°C por 1 hora para $E = 0$



Na tabela 15, são apresentados os valores da altura da barreira de potencial ϕ_B e da constante β relacionada com a largura da barreira de potencial (β) dos sistemas Am1, Am2, Am3 e Am4.

Tabela 15- Valores da altura ϕ_B e da largura da barreira de potencial

SISTEMAS	$\phi_B \text{ (eV)}$	$\beta \text{ (eV} \cdot \text{V}^{-\frac{1}{2}} \text{cm}^{\frac{1}{2}} \text{)}$
Am1	0,869	0,015
Am2	0,278	0,006
Am3	0,516	0,008
Am4	1,220	0,004

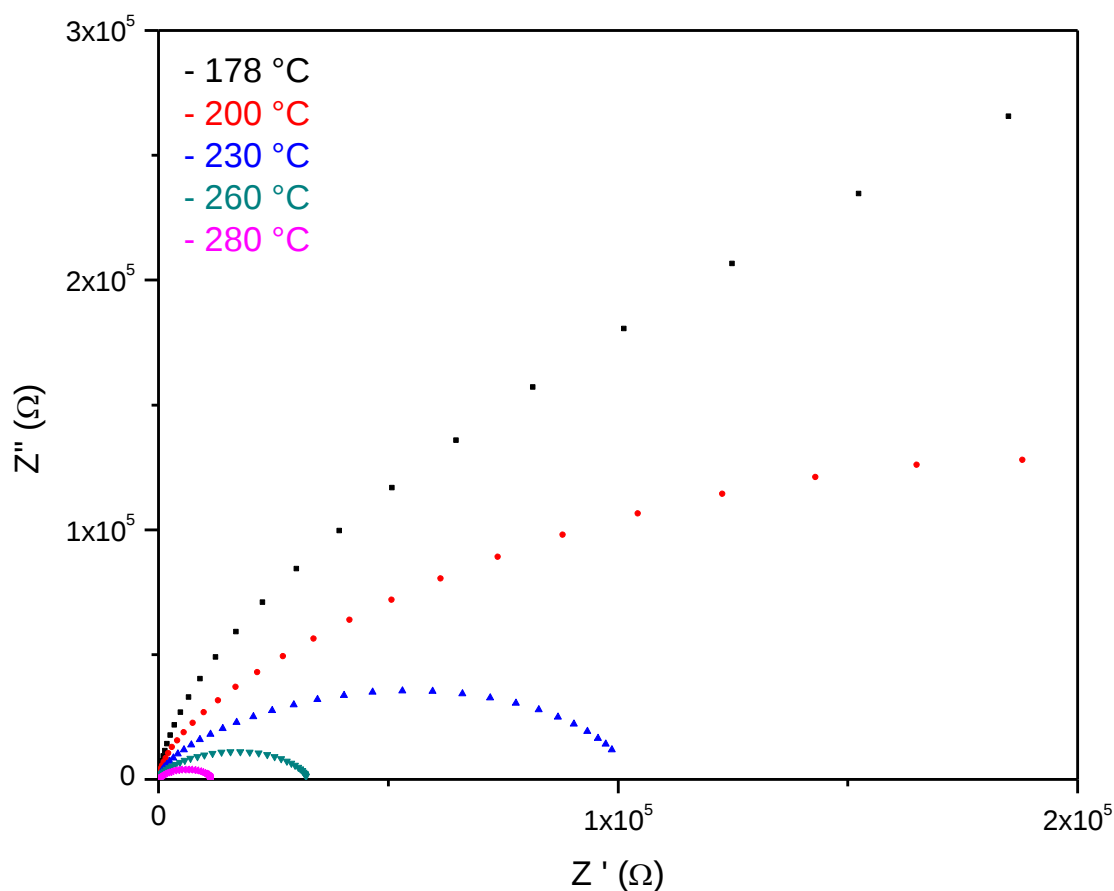
Pelos resultados obtidos, verifica-se que o La₂O₃ está modificando as barreiras de potencial nos contornos de grão, deixando-as mais largas e variando suas alturas com o aumento da sua concentração em relação ao sistema CeO₂ puro. O efeito do óxido de lantânio

ao sistema puro pode ser interpretado como a não formação de solução sólida homogênea entre o La_2O_3 e o CeO_2 e com isso, formando uma segregação, alterando assim a forma da barreira de potencial e as características morfológicas e elétricas do filme espesso.

6.7 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA.

A figura 45 ilustra o diagrama Nyquist para o sistema AM3 em função de diferentes temperaturas. Este sistema foi escolhido para representar os demais sistemas, uma vez que todos os sistemas estudados apresentam, em geral, um mesmo perfil, ou seja, um decréscimo da resistividade com o aumento da temperatura, resultando no incremento da condutividade. Além disso, as propriedades elétricas para esse sistema como menor corrente de fuga, menor campo elétrico de ruptura e um valor do coeficiente não linear aceitável torna viável a compreensão da espectroscopia de impedância.

Figura 45- Diagrama de Nyquist para o sistema Am3 a em distintas temperaturas (°C)



Os dados elétricos foram analisados usando o diagrama Niquist. Para a análise desses diagramas propusemos a existência de uma constante de tempo, associado com o transporte

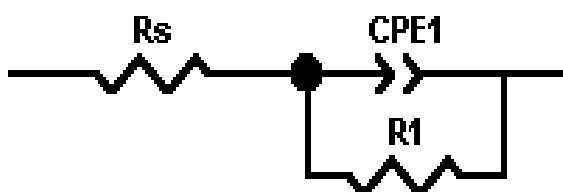
eletrônico. Os semicírculos observados estão associados com as propriedades elétricas do contorno de grão.

Por outro lado, o semicírculo característico das propriedades do grão não aparece nos gráficos, porque a resistência é bem menor que a resistência do contorno do grão. Consequentemente, a constante de tempo do transporte eletrônico no grão será menor que aquela associada com a região do contorno do grão.

Então, o semicírculo relacionado com o grão seria caracterizado somente a altas frequências. O mesmo autor observou este efeito usando frequências acima de 100 MHz. Nota-se que o efeito da temperatura foi significativo sobre os diagramas Cole-Cole.

O transporte eletrônico nesses sistemas normalmente é associado com um circuito RC equivalente (LEVINSON, 1976) mostrado na figura 46.

Figura 46- Circuito equivalente para um sistema eletrônico



Os símbolos significam resistência do grão, R_s , resistência do contorno de grão, $R1$, e capacitância do contorno de grão, $CPE1$.

A Tabela 16 representa os parâmetros calculados, onde se percebe que a resistência e a capacitância do contorno do grão mudam em função da temperatura.

Tabela 16- Valores de temperatura, resistência do contorno do grão e da capacitância do contorno do grão

T (°C)	R1–Resistência do contorno do grão (Ω cm)	Capacitância do contorno de grão (F cm ⁻²)
178	$1,58.10^6$	$8,66.10^{-9}$
200	$4,04.10^5$	$1,15.10^{-8}$
230	$1,09.10^5$	$1,31.10^{-8}$
260	$3,44.10^4$	$1,54.10^{-8}$
300	$3,52.10^3$	$1,53.10^{-8}$

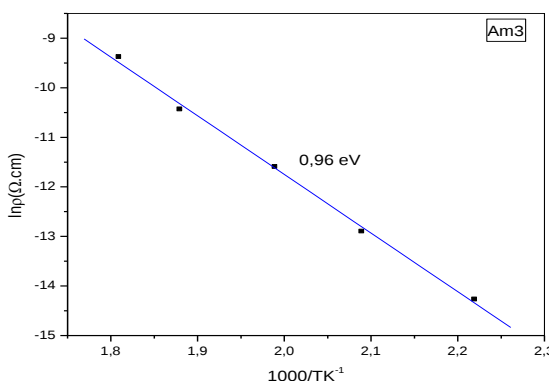
Os resultados de resistência e capacitância são muito importantes, pois por intermédio deles podemos calcular a energia de ativação associada aos processos de relaxação nas barreiras de potencial e através desta, correlacionando com outras energias de ativação encontradas na literatura, supor as espécies de oxigênio que reagem com a superfície do CeO_2 .

A figura 46 ilustra a curva de Arrhenius obtida para o sistema Am3, na qual observa-se o valor da energia de ativação (0,96 eV) para o processo eletrônico na região do contorno de grão, obtido por meio da equação de Arrhenius formulada abaixo, através dos dados da resistividade elétrica, conforme Tabela 16.

$$\rho_s = \rho_0 e^{-\left(\frac{E_a}{kT}\right)} \quad (16)$$

Sendo ρ_0 a resistividade inicial, ρ_s a resistividade final, T a temperatura, k a constante de Boltzmann ($8,614 \cdot 10^{-5} \text{ eV/K}$) e E_a a energia de ativação.

Figura 47- Curva de Arrhenius para o sistema Am3



Comparando a energia de ativação desse óxido com um sistema à base de SnO_2 , (BUENO, 1998) obteve para temperaturas superiores a 200°C , energias de ativação de 0,39, 0,77 e 1,0 eV. Estas energias foram associadas à adsorção das espécies de O_2' , O' e O'' , respectivamente. As energias de ativação obtidas para temperaturas abaixo de 200°C foram associadas à presença de $\text{V}_\text{o}^{\bullet\bullet}$ e $\text{Sn}_\text{i}^{\bullet\bullet}$. (KIM, et al, 1993) estudaram sistemas de SnO_2 policristalino e propuseram a existência de armadilhas de elétrons na região de interpartículas favorecendo a adsorção de O' , O_2' e OH , sendo as adsorções das espécies de O' e O_2' favorecidas a altas e baixas temperaturas.

Em altas temperaturas (460 a 500°C), obtiveram uma energia de ativação de 1,0 eV e a baixas temperaturas (200 a 280°C) o valor de energia de 0,6 eV foi encontrado. Estes valores

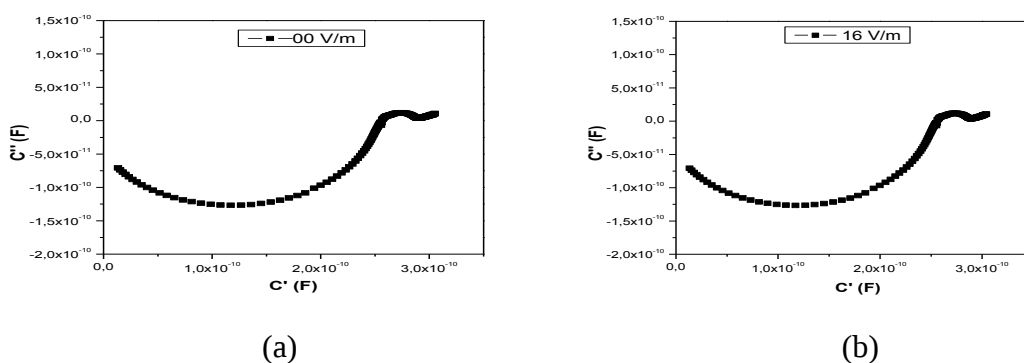
foram associados com as espécies de $O_2^{\cdot}$ e $O^{\cdot}$, respectivamente. Portanto, nesse trabalho fica evidente que na superfície do CeO_2 há uma barreira de Schottky, responsável pelas propriedades desta cerâmica. Observa-se a existência de uma alta resistência na camada de sub-superfície, isolando a superfície do bulk, e que vacâncias de oxigênio na superfície atuem como sítios para a quimiosorção das espécies de oxigênio.

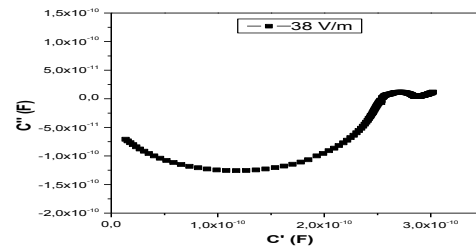
Pelo resultado da energia de ativação podemos supor que a influência de espécies de oxigênio quimioadsorvidas no CeO_2 , mudam de comportamento entre 150 e 200°C, ao analisar a condutividade em função da temperatura. A correlação observada pelos resultados de condutividade elétrica sugere que esta mudança de comportamento está associada à presença de espécies de oxigênio adsorvidas na superfície do CeO_2 , sendo estas espécies as responsáveis por estas alterações de condutividade.

Os resultados desta correlação mostram que há uma conversão dos oxigênios quimioadsorvidos de O_2 a O em temperaturas acima de 160°C, onde as principais espécies quimiossorvidas na superfície do CeO_2 em temperaturas acima de 150-200°C são $O^{\cdot}$ e $O^{\cdot\cdot}$. Para maior comprovação desses dados é necessário realizar EPR (Espectroscopia de Ressonância Paramagnética). Considerando o valor de energia de ativação encontrado para o sistema estudado neste trabalho, é provável que as espécies de oxigênio ($O^{\cdot}$ e $O^{\cdot\cdot}$) sejam as grandes responsáveis pela formação de barreira de potencial do sistema estudado. Como a natureza da atmosfera e a porosidade das cerâmicas influem na condutividade elétrica, todas as medidas de impedância foram realizadas com resfriamento contínuo estabilizando a temperatura do forno por 20 minutos de acordo com estudo feito por (MAZALI, 1997).

As Figuras 48 a 50 mostram, respectivamente, a capacitância complexa de Bode, a parte real da capacitância em função da frequência e a parte imaginária da capacitância em função da frequência para os filmes espessos dopados com 8mol% em La, variando-se o campo elétrico aplicado em 3 condições diferentes (0, 16 e 38 V/m).

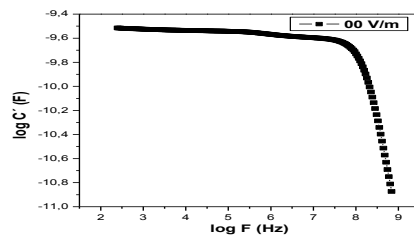
Figura 48- Diagrama dielétrico de Bode para a capacitância complexa dos filmes espessos de CeO_2 dopados com lantânio (8 mol%)



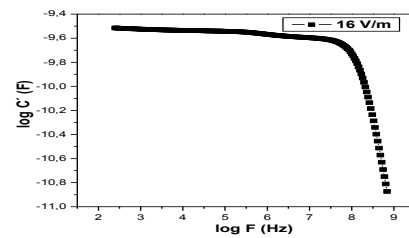


(c)

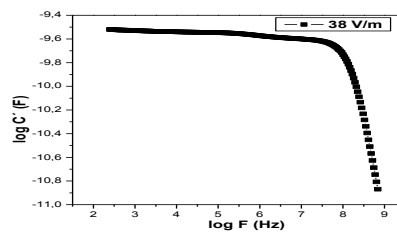
Figura 49- Diagrama dielétrico de Bode para a parte real da capacitância complexa dos filmes espessos de CeO₂ dopados com lantânio (8 mol%)



(a)

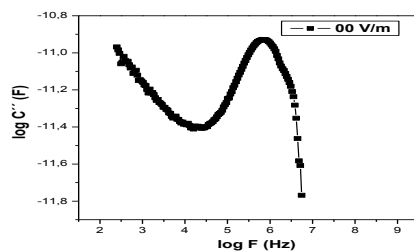


(b)

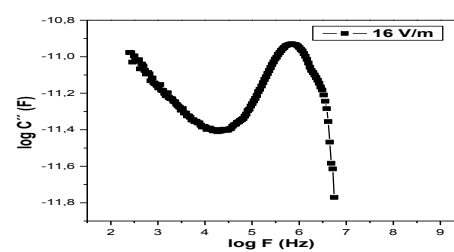


(c)

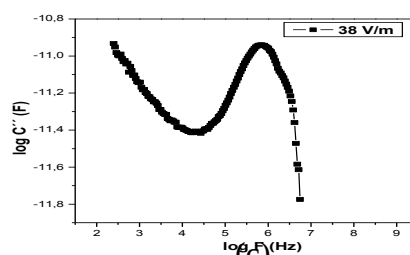
Figura 50- Diagrama dielétrico de Bode para a parte imaginária da capacitância complexa dos filmes espessos de CeO₂ dopados com lantânio (8 mol%)



(a)



(b)



(c)

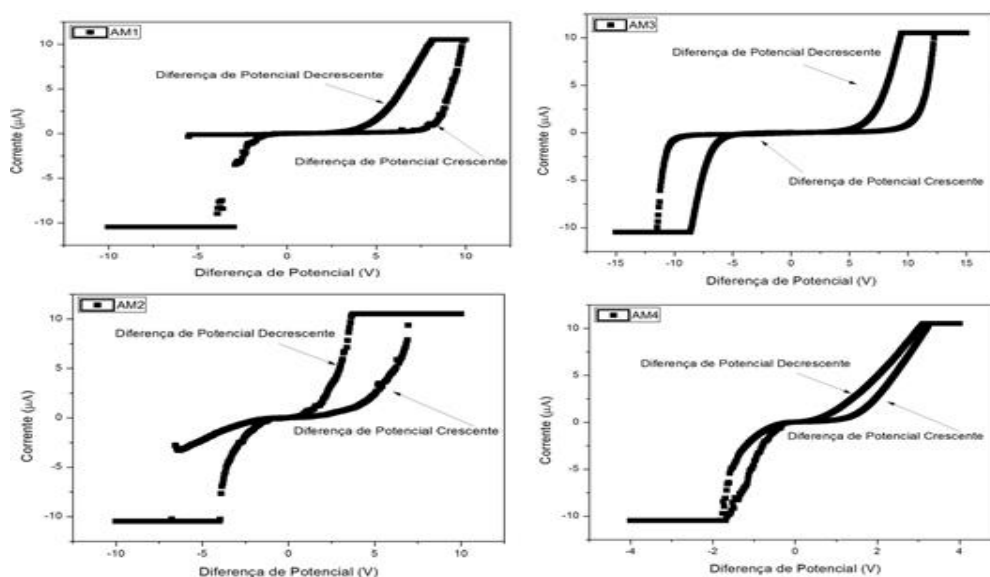
A escolha de tal condição para a referida análise foi feita com base no fato de que o filme foi o que apresentou a melhor relação entre as propriedades não ôhmicas e sendo a alternativa mais favorável para a aplicação em elementos resistivo em memórias não voláteis, visto que, em condições de aplicação, além do controle da composição existe uma distribuição homogênea dos defeitos na interface com o eletrodo.

A região de alta frequência representa a junção filme espesso/eletrodo. Por outro lado, a região de menores frequências mostra um comportamento inverso. Essa faixa representa junções grão-grão e controla a resposta de condutividade global, sendo fortemente relacionada ao mecanismo dielétrico. Além disso, o diagrama de capacitância complexa indica que a capacitância dos eletrodos é dificilmente afetada pela estrutura do filme. Tais diagramas confirmam os efeitos da interface na capacitância, de médias a baixas frequências.

Tal padrão de relaxação pode ser descrito por um circuito equivalente consistente com três contribuições paralelas: o limite de alta frequência relacionado à capacitância dos contornos de grão, o incremento da capacitância complexa a frequências intermediárias relacionado à relaxação da estrutura particular encontrada na região de cargas espaciais e, finalmente, na região de baixas frequências, o termo representativo da condutância dc do dispositivo de múltiplas junções. Para aplicações práticas, é preferido que os filmes sejam menos condutivos. Isso pode ser explicado pela baixa anisotropia dos clusters de CeO_8 devido ao forte caráter covalente das ligações cério-oxigênio. Assim, menos condições para o aprisionamento de elétrons resultam em um filme de alta resistência.

A figura 51 mostra a relação entre a variação da diferença de potencial e a corrente elétrica para cada amostra sinterizada obtida por tape casting.

Figura 51- Diferença de potencia por corrente na Am1, Am2, Am3 e Am4



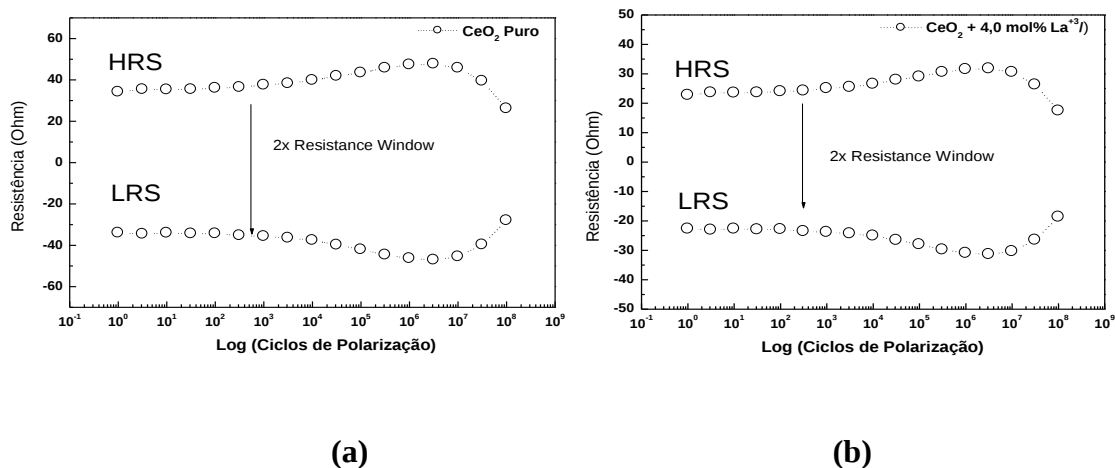
Como pode ser observado, quando o campo elétrico (V) atinge a saturação, a corrente elétrica tem uma resposta atrasada. Assim, até certa diferença de potencial, a corrente elétrica é a mesma. Porém assim que se passa essa tensão até o ponto de saturação, a corrente varia bruscamente. E no momento em que o campo é diminuído, ocorre o mesmo fenômeno de atraso da corrente.

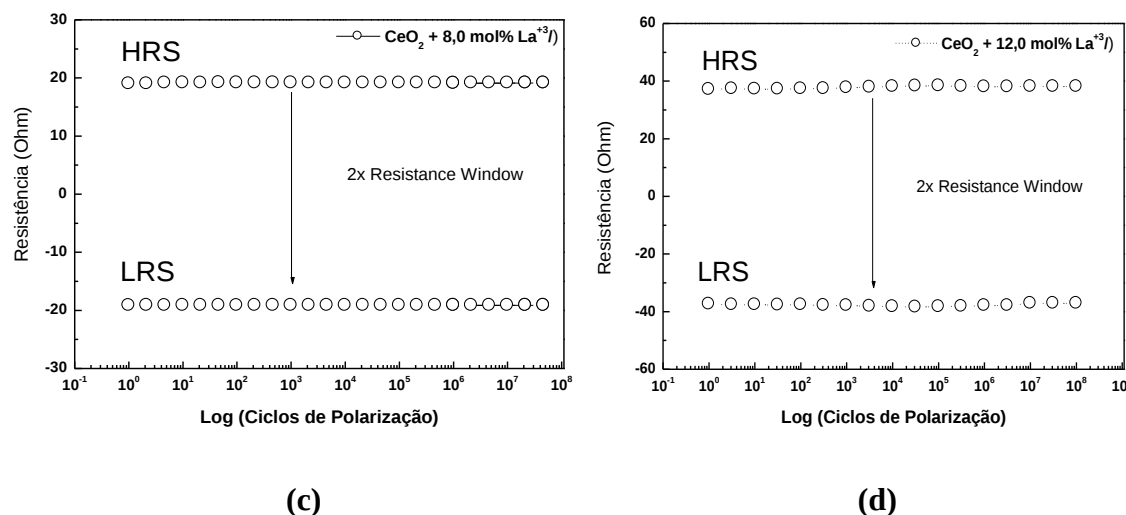
Esse fenômeno pode ser atribuído à histerese, tanto em polarização direta quanto reversa. Esses resultados podem ser associados ao efeito de comutação resistiva do material, podendo apresentar dois estados de resistência de acordo com a intensidade do campo elétrico. Esse efeito também é diretamente relacionado aos contornos de grão, aquecimento do material e defeitos na microestrutura.

Tomando como exemplo a amostra Am3, com uma diferença de potencial crescente de 0 a aproximadamente 10(V), a corrente permanece praticamente a mesma. No entanto, para a continuação do aumento do valor do campo em apenas 2,5(V), a corrente elétrica tem um aumento de aproximadamente 10(μ A), até chegar em 15(V) a corrente se mantém a mesma. Para a aplicação da força coerciva que fará com que o campo elétrico diminua, até aproximadamente 8(V) a corrente elétrica se mantém intacta e a partir daí acompanha com uma queda brusca a diferença de potencial decrescente até aproximadamente 5(V), se estabiliza novamente e o efeito se reinicia no sentido contrario. Para as amostras Am1 e Am2, o “salto” que a corrente elétrica dá em certas diferenças de potenciais aponta as correntes de fuga, que são mostradas também nos gráficos de variação de campo elétrico por corrente.

As medidas de resistencia a fadiga nos filmes espessos de CeO_2 puro e dopado com lântanio foram realizadas num semiconductor processing analyser e os resultados estão apresentados nas Figuras 52 a-d.

Figura 52- Resistência à fadiga para filmes de CeO_2 sinterizados a 1250°C por 1 hora mostrando: (a) Am1, (b) Am2, (c) Am3 e (d) Am4





O menor tamanho de grão presente nos filmes finos dopados influenciam nas características de resistencia a fadiga. As curvas de histerese para os filmes espessos AM3 e AM4 indicam que o processo de polarização pode ser facilmente obtido, devido à presença de defeitos homogeneamente espalhados na estrutura cristalina. Para menores concentrações e para o sistema puro é necessário aplicar uma maior diferença de potencial em virtude dos íons oxigênio estarem associados às vacâncias de cério, localizadas no contorno de grão e na interface filme/eletrodo. Este resultado pode provocar mudança de estequiometria e influenciar nas formas das curvas comparadas ao CeO_2 puro e ao dopado com 4,0 mol% em La^{+3} .

Um comportamento irregular na curva da diferença de potencial versus corrente foi observado, pois o processo de polarização envolve a reorientação das cargas espaciais as quais são regiões com uma única orientação dirigida ao longo de direções cristalográficas específicas sendo segregada por uma interface denominada parede dos domínios, que se formam segundo direções cristalográficas preferenciais. Assim, parede de domínios de 90° separa dois domínios cujos dipolos formam um ângulo de 90° entre si. As paredes entre os domínios são planos do tipo (110) para 90° e (100) para 180° .

Portanto, o tamanho do grão, o polimorfismo, a porosidade e a estrutura afetam os domínios e as propriedades resistivas para memórias aleatórias. Não foi possível a aplicação de um campo maior sem distorcer a curva, devido ao acúmulo de cargas ao longo da interface filme-substrato. Observa-se que curvas de histerese mais simétricas foram observadas para os filmes mais dopados. Em contrapartida, para o sistema menos dopado e puro, os íons (O_2^{--}) localizados no contorno de grão e na interface filme/eletrodo podem promover um desvio na estequiometria do material. Estes íons associados com outros defeitos (vacancias oxigenio ou os dipolos complexos, tais como vacâncias de oxigênio associados com vacâncias de lítio

($V_{Li}^+ - V_{O}^{2-}$) localizados próximo ao contorno de grão, podem promover algum efeito nas curvas de potencial versus corrente. Os resultados de resistência a fadiga para alta e baixa resistência em função do número de ciclos de polarização, foi examinado para os filmes de CeO_2 puros e dopados pela aplicação pulsos bipolares de 500 dc com amplitude de 5mA.

Geralmente, os mecanismos de fadiga em filmes resistivos incluem: (1) formação de uma camada superficial (2) dificuldade de locomoção da parede de domínios por defeitos segregados na região, (3) dificuldade de polarizar devido a defeitos de volume, (4) supressão da nucleação de domínios opostos orientados na superfície (5) danificação da interface filme/eletrodo. Excelente resistência à fadiga foi observada até 10^4 ciclos para os filmes de CeO_2 puro e dopado com 4 mol% em lantânio. Um comportamento anômalo é encontrado entre 10^4 e 10^7 ciclos e pode ser causado pela supressão da nucleação de domínios opostos orientados na superfície.

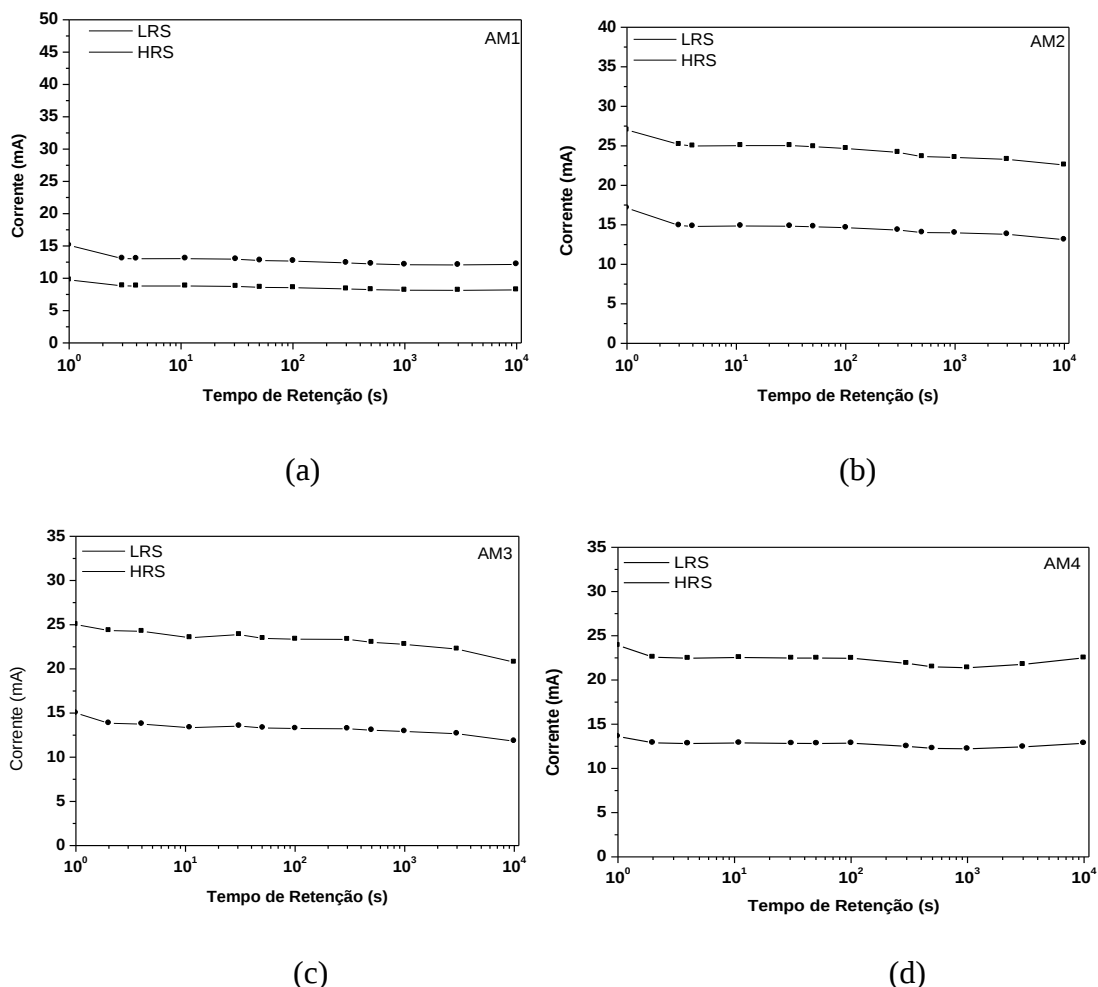
A resistência a fadiga é independente da frequência e amplitude do campo elétrico até 10^4 ciclos; a fadiga nesta região é não acumulativa. Na região de 10^4 a 10^7 ciclos ocorre um aumento da polarização que conduz a um aumento da condutividade local dos filmes na região ao redor dos sítios de nucleação. Nesta região a fadiga é dependente da amplitude do campo e da duração total dos pulsos fatigados.

Pode ser suposto que na região de 10^7 a 10^8 ciclos um aumento da corrente local eventualmente danifica a interface filme/eletrodo conduzindo a uma diminuição dos ciclos de reversão dos domínios. Nota-se também uma diferença na resistência positiva e negativa, onde a porcentagem de degradação não é a mesma. Isto pode ser devido a uma alteração na mobilidade dos domínios, ou seja, alguns domínios que estavam imobilizados (“pinned”), após um determinado número de ciclos de polarização e despolarização, passam a se movimentar levando ao (“unpinning”) desses domínios que passam a contribuir para a resistência armazenada.

Quando uma voltagem de varredura partindo do zero até uma voltagem positiva é aplicada ao filme, uma mudança rápida de redução da resistência do HRS para o LHS (processo set) foi observado. Quando uma voltagem de varredura partindo do positivo para o zero é aplicado, o estado LRS é mantido e uma aumento de resistência ocorre do processo LHS para o HRS (processo reset).

As propriedades de retenção foram medidas a temperatura ambiente usando o equipamento Radiant Technology RT6000 A, figura 53.

Figura 53- Características de retenção para os modos HRS e LRS medidas para uma voltagem de 500 mV para filmes de CeO₂ sinterizados a 1250 °C por 1 hora mostrando: (a) Am1, (b) Am2, (c) Am3 e (d) Am4



Outro fator que limita a vida do dispositivo de memória resistiva aleatória é o fenômeno de retenção, que na verdade é a medida da mudança de tempo em função da corrente que atravessa o filme resistivo. Para o teste de retenção um bias stress bipolar 500 mV foi aplicado para escrever um estado lógico conhecido. Mudanças na magnitude da resistência HRS e LRS depois de 10^4 s foram determinados. A largura do pulso para todos pulsos triangulares foi de 50,0 ns. O capacitor polarizado com um pulso de voltagem negativa corresponde ao dígito binário “1.”

De forma semelhante, o estado “0” foi escrito polarizando o capacitor com um pulso positivo seguido de leitura depois de um intervalo de tempo com um pulso negativo. A Figura 53 ilustra as curvas de retenção para longos períodos para os filmes de CeO₂ puro e dopados com lantânio. Em geral, quando se aumenta a concentração de lantânio, a dependência do tempo de retenção com a polarização é bastante satisfatória. Após um tempo de retenção de 1×10^4 s, a perda de corrente é de somente 6% para um tempo de $t = 1$ s e campo elétrico de 150 kV/cm. Campos de despolarização gerados por redistribuição de cargas espaciais, defeito

e dipolos complexos podem ser a razão para o decaimento da polarização após o processo de escrita. Para os primeiros 10 s, campos de despolarização podem ser a principal causa para a perda de polarização. O campo de despolarização aumenta com o aumento da polarização, sendo dependente do tempo. A perda de retenção para longos períodos pode ser atribuída a efeitos de redistribuição de cargas.

Este efeito conduz a uma pequena redução na corrente pela compensação de cargas de polarização quando a redistribuição de defeitos de cargas é governado pela corrente. Devido à relaxação dielétrica, a carga retida é geralmente menor que a carga medida na curva de fadiga, e a diferença entre elas deve ser a menor possível para manter uma diferença significativa entre os dígitos “1” e “0”.

O fenômeno de retenção é similar a fadiga, pois depende da espessura do filme, natureza do eletrodo, morfologia dos grãos, temperatura de sinterização, densidade, textura, etc. O entendimento e melhora da degradação, em filmes finos resistivos, terá um impacto essencial no sucesso destes materiais para aplicações em dispositivos comerciais.

CONCLUSÃO

Pelos resultados da difratometria de raios-x, os parâmetros de rede encontrados para as amostras obtidas pelo método HAM foram bastante semelhantes aos encontrados na literatura, mostrando as mesmas formações de fases.

Pelos resultados de caracterização elétrica do material, foi observado que para as amostras dopadas com 8% e 12% de lantânio respectivamente, os valores encontrados de densidade da corrente elétrica, capacitância, perda dielétrica e permissividade foram bastante similares, conforme variação do campo elétrico e da frequência.

A adição de La_2O_3 ao sistema CeO_2 puro modifica as barreiras de potencial nos contornos de grão, deixando-as mais largas e variando suas alturas.

É notável também a mudança na microestrutura do óxido de cério pela dopagem com o óxido de lantânio, formando vacâncias de oxigênio que interferem diretamente nas características ópticas e elétricas do material.

Os ensaios de histerese, tanto em polarização direta quanto reversa indicam que os contornos de grão, aquecimento do material e defeitos na microestrutura influenciam no comportamento resistivo do material.

O efeito de comutação resistiva encontrado nas amostras dopadas com 8% e 12% de lantânio é mais homogêneo indicando menor corrente de fuga nesses sistemas, favorecendo aplicação no campo de memórias resistivas, por não necessitar da armazenagem de cargas elétricas.

Excelente resistência a fadiga e retenção foram observadas para as amostras dopadas com 8% e 12% de lantânio o que sugere uma alteração na mobilidade dos domínios, ou seja, alguns domínios que estavam imobilizados (“pinned”), após um determinado número de ciclos de polarização e despolarização, passam a se movimentar levando ao (“unpinning”) desses domínios que passam a contribuir para a resistência armazenada.

Quando uma voltagem de varredura partindo do positivo para o zero é aplicado, o estado LRS é mantido e um aumento de resistência ocorre do processo LHS para o HRS (processo reset).

REFERÊNCIAS

- ANDERSSON, D.A.; SIMAK, S.I.; SKORODUMOVA, N.V.; ABRIKOSOV, I.A.; JOHANSSON, B.R., Optimization of ionic conductivity in doped ceria, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 103 (2006) 3518–3521.
- ANDERSON, P. W., Absence of Diffusion in Certain Random Lattices, *Physical Review*, v.109, p.1492–1505, 1958
- ANJANA, P.S. et al. Microwave dielectric properties of $(1 - x)\text{CeO}_2 - x\text{RE}_2\text{O}_3$ (RE = La, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Er, Tm, Yb and Y) ($0 \leq x \leq 1$) ceramics *Journal of Alloys and Compounds* 490 (2010) 208–213]
- ARNOLD, M.S.; AVOURIS, P.; PAN, Z.W.; WANG, Z.L., Field-effect transistors based on single semiconducting oxide nanobelts, *J. Phys Chem B*, 107 [3], 659, (2003).
- BUENO, P.R.; Santos, M.R.C.; Leite, E.R.; Longo, E.; Bisquert, J. Nature of shottky-type barrier of highly dense SnO_2 system display nonohmic behavior. **J. Appl. Phys.**, v.88, n.11, 2000.
- BUENO, P.R. et al. Varistores a base de SnO_2 : estado da arte e perspectivas. **Cerâmica**, v.46, p.299, 2000.
- BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E., *Journal of American Chemical Society*, 1938, 60, 309.
- CASALI, G. P. et. al. "Pigmentos Vermelhos a Base de Céria-Praseomídio", In: *Anais do 14º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciências dos Materiais*, pág. 878-886, Paraíba, Jun. 2000.
- CAVALCANTE, L.S.; SCZANCOSKI, J.C.; De VICENTE, F.S.; FRABBRO, M.T.; SIU Li, M.; VARELA, J.A.; LONGO, E., *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 49 (2009) 35.
- CLARKE, D.R. Varistor ceramics. **Journal of The American Ceramic Society**, v.82, n.3, p.485-502, 1999.
- CERIUM: A guide to its role in chemical technology, Library of Congress Catalog Card Number. 92-93444 (1995)
- COMINI, E.; SBERVEGLIERI, G.; GUIDI, V., Ti-W-O sputtered thin film as n- or p-type gas sensors, *Sens. Actuators B*, 70 [1-3], 108 (2000).
- COMINI, E.; FAGLIA, G.; SBERVEGLIERI, G.; PAN, Z.W.; WANG, Z.L., Stable and high sensitive gas sensors based on semiconducting oxide nanobelts, *Appl. Phys. Lett.*, 81 (10), 1869, (2002).
- DEUS, R. C., Study of photoluminescence and optical properties of CeO_2 nanoparticle modified with La by hydrothermal method assisted by microwave. 2013. 82 f. Dissertation (Master in Science) – Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2013.

DEUS, R.C., CILENSE, M., FOSCHINI, C.R., RAMIREZ, M.A., LONGO, E., SIMÕES, A.Z., Influence of mineralizer agents on the growth of crystalline CeO₂nanospheres by the microwave-hydrothermal method. *Journal of Alloys and Compounds* 550 (2013) 245–251

DEUS, R.C., CILENSE, M., FOSCHINI, C.R., SPITOVA, B., MOURA, F., LONGO, E., SIMÕES, A.Z., Effect of soaking time on the photoluminescence properties of cerium oxide nanoparticles, *Ceramics International* 40 (2014) 1–9

DIAS, T.; SOUZA, D. P. F., Placas cerâmicas obtidas por colagem de fita, *Revista Matéria*, v. 13, n. 3, pp. 448 – 461, 2008

DOU, C., K. Kakushima, P. Ahmet, K. Tsutsui, A. Nishiyama, N. Sugii, K. Natori, T. Hattori, H. Iwai, “Resistive switching behavior of a CeO₂ based ReRAM cell incorporated with Si buffer layer”, *Microelectronics Reliability*, 52 (2012) 688–691.

EISBERG, R.; RESNICK, R., *Física Quântica: Átomos, Sólidos, Núcleos e Partículas*, Rio de Janeiro: Campus, 1979.

FASOL, G.; “Applied physics - nanowires: small is beautiful”., v. 280, p. 545-546, 1998.

FU, Y.P., CHEN, S.H., TSAI, F.Y., HU, S.H. Aqueous tape casting and crystallization kinetics of Ce_{0.8}La_{0.2}O_{1.9} powder, *Ceramics International* 35 (2009) 609–615

FU, Y.P., LIU, Y.C., HU, S.H., Aqueous tape casting and crystallization behavior of gadolinium-doped ceria, *Ceramics International* 35 (2009) 3153–3159

GLEITER, H. Nanostructured materials: state of the art and perspectives. *Nanostructured Mater.*, v. 6, p. 3-14, 1995

GLEITER, H., Nanostructured materials: Basic Concepts and microstructure p 2000, *Acta mater.* 48, 1

GONÇALVES, I. G., PETTER, C. O., Teoria de Kubelka-Munk aplicada na indústria de minerais industriais: predição do teor de contaminantes em caolim, *REM: R. Esc. Minas, Ouro Preto*, 60(3): 491-496, jul. set. 2007

GUPTA, S.A.; KUCHIBHATLAB, S.V.N.T. ; ENGELHARDB, M.H. ; SHUTTHANANDANB, V.; NACHIMUTHUB, P.; JIANGB, W.; SARAF L.V., THEVUTHASANB, S. S. ; PRASADA,C, Influence of samaria doping on the resistance of ceria thin films and its implications to the planar oxygen sensing devices, *Sensors and Actuators B* 139 (2009) 380–386

HO, C.; YU, J.C.; KWONG, T.; MAK, A.C.; LAI, S. ,*Chem. Mater.* 17 (2005) 4514.

HOGG, R., Flocculation Phenomena in Fine Particle Dispersions. In: G. L. Messing, (Ed.) *Ceramic Powder Science. Advances in Ceramics.* v. 21. Westerville (OH), Am. C eram. Soc. 1987. p. 467-81.]

HOTZA, D; GREIL, P.; Review: aqueous tape casting of ceramic powders, *Materials Science and Engineering A202* (1995) 206-217

HOTZA, D.; Colagem de Folhas Ceramicas, *CERÂMICA* 43 (283-284) 1997

INABA, H.; SAGAWA, R.; HAYASHI, H.; KAWAMURA, K., “Molecular dynamics simulation of gadolinia-doped ceria”. *Solid State Ionics.*, v. 122, p. 95-103, 1999.

JIANG, L.H.; SUN, G.Q.; ZHOU, Z.H.; SUN, S.G.; WANG, Q.; YAN, S.Y.; LI, H.Q.; TIAN, J.; GUO, J.S.; ZHOU, B.; XIN, Q., Size-controllable synthesis of monodispersed SnO₂ nanoparticles and application in electrocatalysts, *J. Phys. Chem. B*, 109 [18], 8774 (2005).

KEAR, B. H.; COLAIZZI, W. E.; LIAO, S.-C. On the processing of nanocrystalline and nanocomposite ceramics. *Scripta Mater.*, v. 44, p. 2065-2068, 2001.

KIM, M. C.; SONG, K. H.; PARK, S. J. Isothermal capacitance transient spectroscopy study on trap levels polycrystalline SnO₂ cerammics. **J. Mater. Res.**, n. 18, p. 1368, 1993.

KOMARNENI, S., LI, Q. H., RUSTUM, R., Microwave-Hydrothermal Processing for Synthesis of Layered and Network Phosphates, *J. MATER. CHEM.*, 1994, 4(12), 1903-1906

KOMARNENI, S., Nanophase materials by hydrothermal, microwave hydrothermal and microwave-solvothermal methods, *CURRENT SCIENCE*, VOL. 85, NO. 12, 25 DECEMBER 2003

KRIEGER, I. M.; DOUGHERTY, T. J. *Transaction Society Rheology*, v. 3, p. 137, 1959. LARSON, A.C.; VON DREELE, R.B. “General structure analysis system (GSAS)”. *Los Alamos National Laboratory Report LAUR*, 86, 1994. *Cryst.*, 34: 210, 2001.

LIEBER, C.M., “One-dimensional nanostructures: chemistry, physics & applications”, *Solid State Commun.*, v. 107, p. 607-616, 1998.

LINDQUIST, K. and LIDEN, E., Preparation of alumina membranes by tape casting and dip coating. *J. Eur. Ceram. Soc.* 1996, **17**, 356–366

MAZALI, I.D. Efeito do método de preparação e da concentração de antimônio na sinterização e propriedades elétricas de cerâmicas densas à base de dióxido de estanho. 1997. 128f. Dissertação (Mestrado em Físico-Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara.

MIKESKA, K., W. R. Cannon, Dispersants for Tape Casting Pure Barium Titanate. In: MANGELS, J. A.; MESSING, G. L. (Ed.) *Forming of Ceramics*. *Advances in Ceramics*. v. 9. Columbus (OH), Am. Ceram. Soc., 1984. p. 164-83.

MISTLER, R. E., Tape casting: past present potential. *Am. Ceram. Soc.Bull.* 1998, **77**, 82–86.

MISTLER, R. E., TWINAME, E. R., *Tape Casting, Theory and Practice*. American Ceramic Society, 2000.]

MOREIRA, M.L.; PARIS, E.C.; NASCIMENTO, G.S.; LONGO, V.M.; SAMBRANO, J.R.; MASTELARO, V.R.; BERNARDI, M.I.B. ; ANDRES, J.; VARELA, J.A.; LONGO, E., *Acta Materialia* 57 (17) (2009) 5174e5185

MOTT, N.F. , **Proc. Phys. Soc.** (London) A62, 416 (1949).

MOTT, N.F. ,**Rev.Mod.Phy.** 40,677(1968).

MULLINS, D.R., OVERBURY, S.H., HUNTLEY, D.R., Electron spectroscopy of single crystal and polycrystalline cerium oxide surfaces, *Surface Science* 409 (1998) 307–319

NAPPER, D. H., *Polymeric Stabilization of Colloidal Dispersions*. New York, Academic Press, 1983

NONO, M. C. A. Compaction behavior study of powder composed by nanoparticles agglomerates and aggregates. *Materials Science Forum*, v. 530, p. 461- 466, 2006.

PENGPANICH, S.; MEEYOO, V.; RIRKSOMBOON, T.; BUNYAKIAT, K., “Catalytic oxidation of methane over CeO₂-ZrO₂ mixed oxide solid solution catalysts prepared via urea hydrolysis”. *Applied Catalysis A: General* **234**: 221–233, 2002.

PFAU, A., SCHIERBAUM, K.D., GOPEL, W., The electronic structure of CeO₂ thin films: the influence of Rh surface dopants, *Chem. Mater.* 2003, *15*, 378-382.

PHILIPP, H. R. e LEVINSON, M. Low-temperature electrical studies on metal-oxide varistors – A clue to conduction mechanisms. **Journal of Applied Physics**, v.48, n.4, p.1621-1627, 1977.

PIKE, G.E. Semiconducting polycrystalline ceramics. **Mat. Science and Technology**, v.11, p.731-754, 1994.

PUYANE, R. Applications and product development in varistor technology. **J. of Mat. Proc. Tec.**, v.55, p.268-277, 1995.

RANGEL, R.; CHÁVEZ, L.; GARCÍA, M.; MARTÍNEZ, E., Developing novel gas sensors for NO₂ detection based on Ce(1-x)MXO₂, {M0Ru, In} solid solutions, *J Electroceram* (2012) 28:34–44.

RIETVELD, H.M., *J. Appl. Crystallogr.* 2 (1939) 65–71

SANTOS, M.L., LIMA, R.C., RICCARDI, C.S., TRANQUILIN, R.L., BUENO, P.R., VARELA, J.A., LONGO, E., Preparation and characterization of ceria nanospheres by microwave-hydrothermal method, *Universidade Estadual Paulista, Institute of Chemistry, XMaterials Letters* 62 (2008) 4509–4511

SANTOS, F. P.; GAMBIN, E.; ROCHA, R. M. Influência do Tamanho de Partícula no Processo de Colagem de Fitas de Alumina. 58 ° Congresso Brasileiro de Cerâmica, maio de 2014, Bento Gonçalves-RS.

SARIBOGA, V., OKSÜZÖMER, F. M.A., Cu-CeO₂ anodes for solid oxide fuel cells: Determination of infiltration characteristics, *Journal of Alloys and Compounds* 688 (2016) 323-331

SAWA, A., **Materials Today.**, 11 (2008) 28.

SCHUBERT, D. A., DARGUSCH, R. A., RAITANO, J. B., CHAN, S. B., Cerium and yttrium oxide nanoparticles are neuroprotective, *Biochemical and Biophysical Research Communications* 342 (2006) 86–91

SCZANCOSKI, J.C.; BOMIO, M. D. R.; CAVALCANTE, L.S.; JOYA, M.R.; PIZANI, P.S.; VARELA, J.A.; LONGO, E.; LI, M.S.; ANDRÉS, J. Morphology and blue photoluminescence emission of PbMoO₄ processed in conventional hydrothermal. *Journal of Chemistry Physics C*, 113, p. 5812-5822, 2009)

SHANEFIELD, D. J., *Organic Additives and Ceramic Processing: With Applications in Powder Metallurgy, Ink, and Paint*. Kluwer Academic Publishers, Boston, 1995

SOUZA, A. E. Fotoluminescência e Mecanismo de Crescimento em Titanatos Nanoestruturados / 154 f. : il. Tese (Doutorado)—Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Ciências, Bauru, 2011.

TADOKORO, S. K. , MUCCILLO, E. N. S., Microestrutura e condutividade elétrica em Ce_{0,85}Y_{0,15-x}R_xO_{2-δ} (R=Pr, Tb), **Cerâmica** 53 (2007) 89-98

TENNE, R.; MARGULIS, L.; GENUT, M.; HODES, G., “Polyhedral and cylindrical structures of tungsten disulfide”, *Nature.*, v. 360, p. 444-446, 1992.

TULLER , H. L. I., NOWICK, A. S., Defect Structures and electrical properties, *J. Electrochem. Soc.: ELECTROCHEMICAL SCIENCE AND TECHNOLOGY February 1979* USGS – United States Geological Survey. Mineral Commodity, Summaries: rare earths, 2011.

VAN HERLE, J., Oxalate coprecipitation of doped ceria powder for tape casting. *Ceram. Int.* 1998, **24**, 229–241.

VIJAYAN, S., MELNYK, A.J., SINGH , R.D. e NUTTALL, K. Rare earths: Their mining, processing, and growing industrial usage. *Mining Engineering*, vol.41, No1, p.13-18, 1989.

WANG, H.; ZHU, J. J.; ZHU, J. M.; LIAO, X. H.; XU, S.; DING, T.; CHEN, H. Y., Preparation of nanocrystalline ceria particles by sonochemical and microwave assisted heating methods. *Physical Chemistry Chemical Physics* 2002, 4, (15), 3794-3799.

WANG, Z.L., Functional oxide nanobelts: Materials, properties and potential applications in nanosystems and biotechnology, *Ann. Rev. Phys. Chem.*, 55, 159 (2004).

WASER, R. DITTMANN, R. WUTTIG, M., **Solid State Electronics.**, 54 (2010) 830.

XIE, Z.-P., Ma, C., Huang, Y. and Xiang, J., Gel tape casting ceramic sheets. *Am. Ceram. Soc. Bull.* 2002, **81**, 33–37.

YANG, H.; YU, L.; SHEN, L.; WANG, L., "Preparation and luminescent properties of Eu^{3+} -doped zinc sulfide nanocrystals". *Materials Letters*, v. 58, n. 7-8, p. 1172-1175, 2004.

YU, H. J., Gu, Y. H., Wan, J. L. and Liang, K. M., The preparation of laminated ceramic composites by sedimentation and sieving. *J. Mater.Sci.* 1999, **34**, 2855–2857].

YUPING, Z.; DONGLIANG, J.; GREIL, P., "Tape casting of aqueous Al_2O_3 slurries"; *Eur. Ceram. Soc.*, p. 1691 – 1698, 2000.

ZALLEN, R., *The Physics of Amorphous Solids*, A Wiley-Interscience publication, New York, 1983.

ZHAO, R., HUAN, L., GU, P., GUO, R., CHEN, M., DIAO, G. Yb,Er-doped CeO_2 nanotubes as an assistant layer for photoconversion-enhanced dye-sensitized solar cells, *Journal of Power Sources* 331 (2016) 527-534

ZHOU, X. D., HUEBNER, W., ANDERSON, H. U., Processing of Nanometer-Scale CeO_2 Particles, *Chem. Mater.* 2003, **15**, 378-382