

ESTUDO DE FILMES DE Gd_2O_3 POR *SPIN-COATING*. Sheila Pasqualotto, Marian Rosaly Davolos, Marco Aurélio Cebim – Química – Departamento de Química Geral e Inorgânica – Instituto de Química – Campus de Araraquara.

Materiais luminescentes encontram varias aplicações como luminóforos para lâmpada, em radiologia médica, cintiladores, tubos para raios catódicos, lasers e guias de onda. As propriedades ópticas dos materiais luminescentes dependem da sua composição e estrutura, mas as características morfológicas são igualmente importantes para aplicações técnicas específicas. Óxido de gadolínio tem sido largamente utilizado em diversas aplicações, tais como, obtenção de cerâmicas, filmes protetores em telas e painéis com visores de plasmas ou em catálise para produção de alguns compostos orgânicos. Filmes finos de terras raras têm maior eficiência na transmissão luminosa do que o MgO comumente utilizado como em proteção de telas¹. Os filmes podem ser preparados por diversas técnicas, tais como evaporação catódica, pulverização catódica por radiofrequência e deposição de vapor químico (CVD). Entretanto, estas técnicas apresentam certas limitações quanto ao controle da estequiometria e a extensão das áreas a serem depositadas, além do alto custo operacional. Para contornar, técnicas alternativas tem sido desenvolvidas, entre elas, *spin-coating* e *dip-coating*². A primeira consiste em gotejar a solução precursora sobre o substrato submetido a vácuo e conduzir o sistema a uma rotação controlada de forma a espalhar, de forma homogênea, a resina sobre o substrato. A segunda baseia-se na deposição pela imersão de um substrato em um banho que contém uma solução ou uma dispersão de partículas coloidais.². Este trabalho tem como objetivo comparar parâmetros estabelecidos na preparação de filmes finos de Gd_2O_3 pela técnica de *spin-coating* utilizando uma centrifuga adaptada. As condições utilizadas para deposição estão na Tabela 1, e a seguir os filmes serão descritos pela numeração segundo a tabela.

Tabela 1: Condições de preparação dos filmes.

	Gotas	Numero de depósitos	Tempo de tratamento térmico 90-100°C após cada depósito / minutos	Recobrimento com MTMS	
				Antes da deposição	Após a deposição
Filme 1	1000	1	360	Não	Sim
Filme 2	2	10	30	Não	Sim
Filme 3	2	10	30	Sim	Não
Filme 4	2	10	30	Sim	Sim

O Gd_2O_3 foi obtido como hidroxicarbonato de gadolínio pela termólise da uréia e posterior tratamento térmico a 750°C/4h. Para a deposição das partículas partiu-se de uma massa de 0,3 g de Gd_2O_3 suspensa em 24 mL de álcool isopropílico e mantida por 45 minutos em banho de ultrassom para a dispersão das partículas. Esta suspensão foi mantida em refluxo por uma hora à temperatura um pouco acima da de ebulição do isopropanol (P.E. = 86 °C). Logo em seguida, a suspensão obtida foi utilizada para a deposição dos filmes. Os substratos utilizados foram placas de vidro de vidro de borossilicato Corning® as quais foram lavadas com água e detergente em ultrassom por 40 minutos e enxaguadas com etanol. Essas placas foram secas em estufas por aproximadamente 15 minutos à temperatura de aproximadamente 100°C.

Paralelamente o volume de 2 mL de metiltrimetoxisilano (MTMS) foi misturado a 0,1 mL de solução de HCl 0,1 mol.L⁻¹, que foi mantido sob agitação durante 1 hora para polimerização e formação de gel. Esse gel foi gotejado sobre as placas, conforme mostra na tabela I, sob rotação de 3000 rpm durante 1 minuto para a formação de um filme sobre as partículas e/ou sobre o substrato. O filme recoberto foi mantido em estufa à temperatura de aproximadamente 100°C/24 h para a secagem.

Bolsa: CNPq/PIBIC

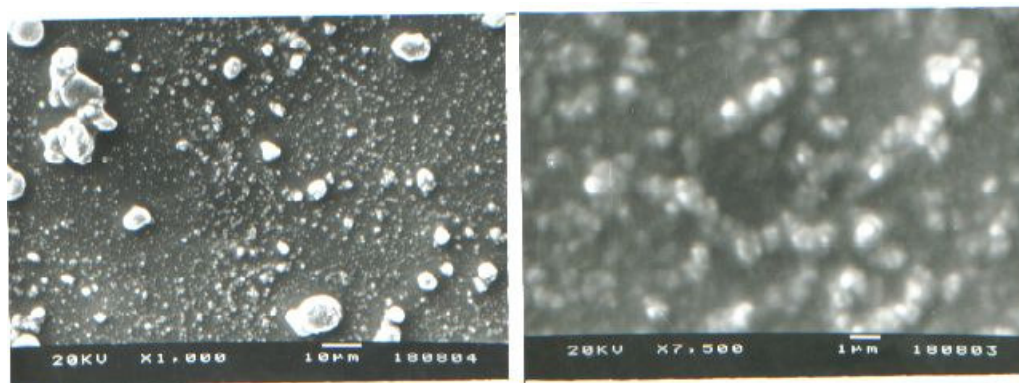
ESTUDO DE FILMES DE Gd_2O_3 POR *SPIN-COATING*. Sheila Pasqualotto, Marian Rosaly Davolos, Marco Aurélio Cebim – Química – Departamento de Química Geral e Inorgânica – Instituto de Química – Campus de Araraquara.

Foi utilizado o MTMS para modificar a aderência das partículas do óxido no substrato e/ou para a proteção do filme.

Os filmes foram caracterizados por difratometria de raio-X (DRX) para verificar se há presença de fase cristalina do óxido de gadolínio nos filmes e, microscopia eletrônica de varredura (MET) para verificar a uniformidade das partículas sobre o substrato. Utilizou-se para o DRX um difratômetro de raios X modelo D 5000 da SIEMENS, variando o ângulo de incidência de 4° a 70° , sob radiação $K\alpha$ do cobre e monocromador de grafite, com passo de $0,03^\circ/3s$. Para MEV, os filmes depois de secos foram metalizadas com ouro por aproximadamente 10 minutos utilizando-se o metalizador *Baltec* SCD 050 e analisados utilizando o microscópio eletrônico de varredura Zeiss DSM 940A.

Por DRX observa-se a presença dos picos referentes do óxido de gadolínio no filme 1. Nos filmes 2, 3 e 4 observa-se alguns picos referentes ao óxido de gadolínio embora com menor intensidade. Isso se deve, a menor quantidade de óxido de gadolínio presente no substrato. O siloxano do recobrimento do filme provavelmente é não cristalino e responsável pelo halo nos filmes 2, 3 e 4 nos quais a relação siloxano:óxido de gadolínio é maior. No filme 1 a espessura de óxido de gadolínio é provavelmente maior.

Por MEV observa-se em todos os filmes que quando aumentado em 1000 ou 7500 vezes há aglomerados como mostra a Figura 1; no filme 1 as partículas estão mais aglomeradas, e o filme apresenta-se mais espesso, isso se deve ao número maior de gotas durante o depósito (1000 gotas) e também pelo fato das partículas estarem relativamente aglomeradas. Os Filmes 2, 3 e 4 apresentam-se menos espessos devido ao número de depósitos (10 depósitos com 2 gotas cada). O MTMS utilizado para aderir as partículas de Gd_2O_3 não apresentou nenhuma diferença quando este foi posto sobre o filme, ou sob os depósitos. Observa-se apenas opacidade um pouco maior quando o filme é recoberto.



(a) (b)
Figura 1: Filmes de Gd_2O_3 , com uma aproximação maior observa-se a formação de aglomerados.

Com base nesses resultados conclui-se que a técnica de *spin coating* mostrou-se bastante eficiente uma vez que o filme ficou aparentemente homogêneo embora tenha sido observada a formação de aglomerados através de MET. O filme feito gotejando-se mil gotas, mesmo que aparentemente homogêneo, ficou opaco e neste caso as partículas/aglomerados são maiores. O recobrimento com siloxano sobre as partículas do óxido foi adequado para proteger e melhorar a

Bolsa: CNPq/PIBIC

ESTUDO DE FILMES DE Gd_2O_3 POR *SPIN-COATING*. Sheila Pasqualotto, Marian Rosaly Davolos, Marco Aurélio Cebim – Química – Departamento de Química Geral e Inorgânica – Instituto de Química – Campus de Araraquara.

aderência do filme ao substrato. Quando se adiciona siloxano sob a suspensão das partículas de Gd_2O_3 não há aderência das partículas tanto quanto no caso do depósito de siloxano sobre as partículas. Isso ocorre provavelmente devido ao grupo metila do filme de siloxano. Nos difratogramas de raios X, observa-se picos referentes ao óxido de gadolínio, estrutura cúbica e as intensidades relativas entre os diferentes filmes são proporcionais a quantidade de óxido de gadolínio depositada. Através de MET observa-se que as partículas estão aglomeradas.

Referência Bibliográfica:

¹I. Koiwa et al. Elec. Comm. Japan, Part 2, Vol. 79, No. 8, 1996.

² BRINKER, C. J., SCHERER, G. W; **Sol gel science**: The physics and chemistry of sol-gel processing. Boston, Academic Press, 1991. 908 p

Bolsa: CNPq/PIBIC