



Universidade Federal do Paraná  
Programa de Pós-Graduação em Física

# Crescimento de Filmes Finos de Óxidos de Vanádio Depositados Eletroquimicamente

Alex Boiarski Cezar

Tese apresentada como requisito para a obtenção do grau de Doutor em Ciências pelo Curso de Pós-Graduação em Física do Setor de Ciências Exatas da UFPR.

Orientador: Prof. Dr. Ney Mattoso

Curitiba

2010

*À minha família,  
especialmente aos meus pais Professor Frederico e Dona Nélida*

## Agradecimentos

Este agradecimento, além de ser o meu reconhecimento aos que de uma forma ou de outra me ajudaram durante o doutorado, tem também certo tom de despedida da instituição. Pois este é o desfecho de um período iniciado há 12 anos, quando resolvi fazer vestibular para o curso de física da UFPR. Durante este tempo na UFPR, tive a felicidade de estar integrado a um ambiente sempre muito agradável e cooperativo, que além da minha formação, proporcionou a oportunidade de fazer grandes amizades. Gostaria que este agradecimento fosse a todos que convivi durante este período.

Em especial, agradeço ao meu orientador, Prof. Dr. Ney Mattoso, pela oportunidade de realizar este trabalho, pela orientação, pelo entusiasmo, e pela paciência, a final, foram 6 anos de convivência quando iniciei o mestrado.

Gostaria de agradecer também ao Prof. Dr. Wido H. Schreiner pelas discussões enriquecedoras, pelas medidas de XPS e pelo duo de violão formado no laboratório.

Ao Prof. Dr. Dante Homero Mosca agradeço pelas dicas preciosas, discussões e esclarecimentos que contribuíram para a construção deste trabalho.

Ao novo amigo, Prof. Dr. Ismael Graff, que conheci nos dois últimos anos deste doutorado. Além de me incentivar me ajudou a fazer e interpretar medidas no LNLS.

Um agradecimento muito especial aos meus grandes amigos e músicos da Banda Pepe Malala: Álvaro, Gustavo, Fábio e Fabrício. Só quem convive com pessoas de boa índole sabe o quanto elas são importantes para crescermos como ser humano e entendermos o mundo a nossa volta. Além disso, agradeço aos grandes músicos Guaraná, Marcão, Alexandre, Cristian, Luciano e Leo que em algum momento participaram da nossa gig. Sem essas pessoas provavelmente o doutorado teria sido muito mais difícil.

Gostaria de dedicar um parágrafo de agradecimento aos amigos que fiz ao longo dos bares e botecos da vida. Seria injusto citá-los, pois provavelmente não me lembraria do nome de todos.

Agradeço a ajuda financeira fornecida pelo CNPq com o pagamento da bolsa de estudo e ao LNLS pelo auxílio à estada e à viagem cedidos por ocasião das medidas realizadas. Agradeço também ao laboratório de Superfícies e Interfaces (LSI), ao Laboratório de Óptica de Raios-X e Instrumentação (LORXI), ao Centro de Microscopia Eletrônica todos da UFPR.

Um agradecimento especialíssimo aos amigos de Laboratório (Família LANSEN): Hugo F. Jurca (Gatinho), Juliana Zarpellon (a Sra. Jurca), José L. Guimarães (Guima), Adriano R. de Moraes (Kabeça), Paulo Lâmpada (Pulinho), Jorge Klein (RorRRe ou JJ), Beatriz B. Lipinski (Broni), Vilmar Fernandes (Vilma), Itamar Tomio (Irritamar) muito obrigado por tudo. Não seria capaz de descrever o quanto vocês foram importantes durante estes anos, mas já dizia um grande poeta:

*“ Um dia a maioria de nós irá se separar. Sentiremos saudades de todas as conversas jogadas fora, as descobertas que fizemos, dos sonhos que tivemos, dos tantos risos e momentos que compartilhamos... Eu poderia suportar, embora não sem dor, que tivessem morrido todos os meus amores... mas enlouqueceria se morressem todos os meus amigos!!!”*

Vinícius de Moraes



# Sumário

<b>SUMÁRIO.....</b>	<b>iv</b>
<b>RESUMO .....</b>	<b>vi</b>
<b>ABSTRACT .....</b>	<b>vii</b>
<b>CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO.....</b>	<b>1</b>
<b>CAPÍTULO 2 - FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....</b>	<b>8</b>
2.1 ÓXIDOS DE VANÁDIO .....	8
2.2 ÓXIDO DE VANÁDIO (VO) .....	8
2.3 TRIÓXIDO DE DIVANÁDIO (V <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) .....	10
2.4 DIÓXIDO DE VANÁDIO (VO <sub>2</sub> ) .....	11
2.4.a VO <sub>2</sub> (R).....	13
2.4.b VO <sub>2</sub> (M1).....	14
2.4.c VO <sub>2</sub> (A).....	15
2.4.d VO <sub>2</sub> (B).....	16
2.4.e VO <sub>2</sub> (C).....	17
2.4.f VO <sub>2</sub> (M2).....	18
2.5 PENTÓXIDO DE DIVANÁDIO (V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ) .....	18
<b>CAPÍTULO 3 - TÉCNICAS EXPERIMENTAIS.....</b>	<b>20</b>
3.1 ELETROQUÍMICA.....	20
3.1.1 Fundamentos e Conceitos .....	20
3.1.2 Modelos de Dupla Camada Elétrica.....	24
3.1.3 Transporte de Massa.....	26
3.1.4 Voltametria Cíclica e Cronoamperometria.....	27
3.1.5 Preparação de amostras .....	31
3.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X.....	34
3.3 MICROSCÓPIO ELETRÔNICO DE VARREDURA .....	37
3.4 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO .....	38
3.5 ESPECTROSCOPIA DE FOTOELÉTRONS .....	40
3.6 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO DE RAIOS-X.....	43
3.7 ESPECTROSCOPIA POR DISPERSÃO EM ENERGIA .....	48
3.8 CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA DE FILMES FINOS E SISTEMA DE TRATAMENTO TÉRMICO .....	50

<b>CAPÍTULO 4 - RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>	<b>59</b>
4.1 ANÁLISE DE FILMES $V_xO_y$ EM SUBSTRATO DE AÇO INOX .....	59
4.1.1 <i>Eletroquímica</i> .....	59
4.1.2 <i>Microscopia Óptica</i> .....	63
4.1.3 <i>Espectroscopia de Fotoelétrons (XPS)</i> .....	64
4.1.4 <i>Difração de Raios-X (DRX)</i> .....	66
4.2 ANÁLISE DE FILMES $VO_x$ EM SUBSTRATO DE SILÍCIO (001) .....	71
4.2.1 <i>Eletroquímica</i> .....	71
4.2.2 <i>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)</i> .....	78
4.2.3 <i>Difração de Raios-X (DRX)</i> .....	80
4.3 ANÁLISE DO FILME FINO $VO_2$ SOBRE SI (001) .....	82
4.3.1 <i>Eletroquímica da Amostra CA137</i> .....	82
4.3.2 <i>Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) da amostra CA137</i> .....	83
4.3.3 <i>Difração de raios-X (DRX) da amostra CA137</i> .....	85
4.3.4 <i>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) da amostra CA137</i> .....	86
4.3.5 <i>Espectroscopia de Fotoelétrons (XPS) da amostra CA137</i> .....	87
4.3.6 <i>Espectroscopia de Absorção de Raios-X (XANES)</i> .....	90
4.3.7 <i>Curva de Resistência versus Temperatura</i> .....	91
4.4 DISCUSSÃO .....	92
<b>CAPÍTULO 5 - ÓXIDO DE VANÁDIO DOPADO COM COBALTO .....</b>	<b>101</b>
5.1 ANÁLISE DO FILME FINO $V_2O_5$ DOPADOS COM CO .....	101
5.1.1 <i>Eletroquímica</i> .....	101
5.1.2 <i>Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)</i> .....	104
5.1.3 <i>Espectroscopia de Fotoelétrons (XPS)</i> .....	107
5.1.4 <i>Espectroscopia de Absorção de Raios-X (XANES)</i> .....	108
5.2 DISCUSSÃO .....	109
<b>CONCLUSÕES GERAIS .....</b>	<b>110</b>
6.1 COMENTÁRIOS INICIAIS .....	110
6.2 $VO_x$ SOBRE AÇO INOX .....	110
6.3 $VO_x$ SOBRE SILÍCIO (001) .....	111
6.4 $VO_x$ SOBRE SILÍCIO (001) DOPADOS COM COBALTO .....	113
6.5 COMENTÁRIOS FINAIS .....	113
6.5.1 <i>Artigo Publicado</i> .....	113
6.5.2 <i>Trabalhos Apresentados em Eventos</i> .....	113
6.5.3 <i>Trabalhos Realizados Durante a Tese</i> .....	114
<b>BIBLIOGRAFIA .....</b>	<b>115</b>

## Resumo

Dentre os óxidos de vanádio, tais como  $V_2O_3$ ,  $VO_2$  e  $V_2O_5$ , o  $VO_2$  é o que atrai a maior atenção, pois possui uma transição de fase próxima à temperatura ambiente. Os filmes de  $VO_2$  sofrem uma transição metal-semicondutor abrupta perto de  $68\text{ }^\circ\text{C}$ , acompanhada de mudanças drásticas nas suas propriedades estruturais, elétricas e ópticas. Esta mudança de fase, perto da temperatura ambiente, torna o filme de  $VO_2$  um material atraente para uma ampla variedade de aplicações tecnológicas, tais como sensores, armazenamento óptico e revestimentos para janelas inteligentes, entre outros. Várias técnicas têm sido empregadas para depositar filmes finos de  $VO_2$  tais como sputtering, evaporação, sol-gel e deposição por ablação a laser. Em todas as técnicas conhecidas para produção de  $VO_2$ , tratamentos térmicos posteriores à deposição são normalmente usados como um passo necessário para obter o  $VO_2$ . Apesar de tudo, ainda é difícil produzir filmes finos monofásicos de  $VO_2$  devido à existência de uma complexidade de outras fases.

Neste trabalho, produziram-se filmes finos de  $VO_2$  depositados diretamente sobre substrato de silício (001) usando uma técnica alternativa: a eletrodeposição. Todos os experimentos de eletrodeposição foram realizados à temperatura ambiente, utilizando uma célula estacionária de três eletrodos com um galvanostato/potenciostato comercial. As principais amostras foram produzidas no potencial catódico de  $-0,75\text{ V}/V_{Ag/AgCl}$ , a partir de soluções de  $150\text{ mmol/L}$  de  $VOSO_4 \cdot xH_2O$  dissolvidas em soluções de água bi-destilada. Os filmes de  $VO_2$  são obtidos depositando  $VO_x$  (um xerogel composto principalmente de  $V^{+5}$ ) seguido de um armazenamento em condições atmosféricas por 45 dias. Após esse período as amostras são submetidas a um tratamento térmico a vácuo, na temperatura de  $500\text{ }^\circ\text{C}$ , por cerca de quatro horas, para concluir a formação dos filmes de  $VO_2$ . Durante o tempo de armazenamento ao ar, um processo de oxidação ocorre, convertendo o  $V_2O_{(5-\delta)}(H_2O)$  um xerogel, em  $V_2O_5 \cdot (H_2O)$ . Durante o tratamento ocorre a transformação de fase do  $V_2O_5 \cdot (H_2O)$  em  $VO_2$ . Análises de DRX, XPS e XANES confirmam que, após o tratamento térmico, a amostra é predominantemente constituída de  $VO_2$  e que a fração de  $VO_2$  relativa na amostra está fortemente relacionada com o tempo de armazenamento nas condições atmosféricas antes do tratamento térmico. A resistência em função da temperatura mostra uma histerese com duas temperaturas de transição ( $T1 \approx 55\text{ }^\circ\text{C}$  e  $T2 \approx 77,5\text{ }^\circ\text{C}$ ), que correspondem a diferentes fases monoclinicas (M1 e M2). Os depósitos são fortemente aderidos ao substrato e altamente texturizadas com os planos (011) orientados paralelamente à superfície do filme.

## Abstract

Among the oxides such as  $V_2O_3$ ,  $VO_2$  and  $V_2O_5$ ,  $VO_2$  attracts most of the attention because its phase transition is near room temperature.  $VO_2$  film undergoes an abrupt semiconductor–metal transition around  $68\text{ }^\circ\text{C}$ , accompanied by dramatic changes in its structural, electrical and optical properties. These dramatic changes near room temperature makes the  $VO_2$  film an attractive material for a wide variety of technological applications such as optical switching and detection for sensors, optical storage, laser protection, and smart window coatings. Various techniques have been used to fabricate  $VO_2$  thin films, such as sputtering, evaporation, sol–gel, and pulsed laser deposition (PLD). Post annealing treatment is often used as an intermediate reduction step to obtain  $VO_2$  thin films for all techniques mentioned above. Despite of this, it is still difficult to produce a  $VO_2$  single-phase thin film due to the complexity of available vanadium oxides.

In this study, we report on the fabrication of thin films of  $VO_2$  onto silicon (001) substrates using electrodeposition technique. All the electrodeposition experiments were performed at room temperature using a stationary three-electrode cell with a commercial galvanostat/potentiostat. A series of samples were performed at cathodic potential of  $-0,75\text{ V}/V_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$  from solutions of  $150\text{ mmol/L } VOSO_4 \cdot xH_2O$  dissolved in bi-distilled water solutions. Firstly, the  $VO_x$  films were deposit during  $1800\text{ s}$ , resulting in a xerogel mainly composed of  $V^{+5}$  after the storage in atmospheric conditions. These deposits were annealed under vacuum at  $500\text{ }^\circ\text{C}$  during approximately four hours,. During the storage time an oxidation process occurs, converting the  $V_2O_{(5-\delta)}n(H_2O)$  xerogel to  $V_2O_5 \cdot (H_2O)$ . Subsequently, the  $V_2O_5 \cdot (H_2O)$  film is transformed in  $VO_2$  by annealing. XRD (X-ray diffraction), XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) and XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure) analyses show that  $VO_2$  is predominantly formed after annealing and the amount of  $VO_2$  in the films is strongly depends on the storage time under atmospheric conditions, before annealing. Structural and electrical measurements confirmed that the main phase after annealing is in fact  $VO_2$ . The resistance *versus* temperature measurement shows a broad hysteresis curve with two transition temperatures ( $T1 \approx 55\text{ }^\circ\text{C}$  and  $T2 \approx 77.5\text{ }^\circ\text{C}$ ) which correspond to different monoclinic phases (M1 and M2). These phases are strongly clamped on the substrate and highly textured with (011) planes orientated parallel to the film surface.

# CAPÍTULO 1

## INTRODUÇÃO

A propriedade que torna alguns óxidos de vanádio singulares é o aparecimento de uma transição semicondutor-metal quando a temperatura ou pressão é aumentada. Estas propriedades vêm sendo estudadas desde 1959 quando F. J. Morin<sup>1</sup> publicou o primeiro artigo mostrando a transição de fase em alguns óxidos de vanádio conforme Figura 1.

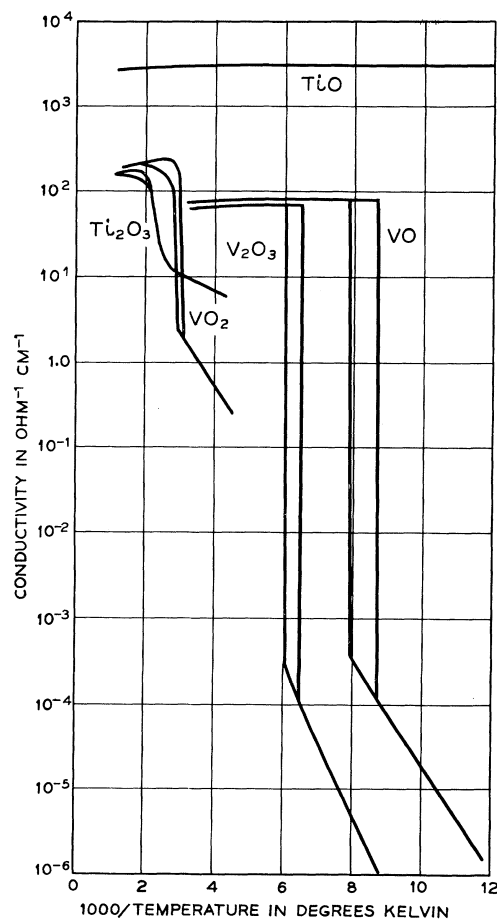


Figura 1 - Condutividade *versus* temperatura para diferentes óxidos<sup>1</sup>.

Particularmente no dióxido de vanádio, essa transição ocorre numa temperatura muito próxima da temperatura ambiente alterando drasticamente suas propriedades ópticas<sup>2,3,4</sup>, elétricas<sup>5,6,7</sup> e estruturais<sup>5,8</sup>.

Do ponto de vista físico, o dióxido de vanádio tornou-se objeto de debate para compreender o mecanismo responsável pela transição de fase metal-isolante na temperatura aproximada de 341 K (68 °C). Em trabalhos mais antigos, cálculos de estrutura de banda indicaram que correlações elétron-rede<sup>9,10</sup> ou elétron-fônon<sup>11</sup> eram as responsáveis pela transição metal-isolante. Além disso, cálculos de dinâmica molecular indicaram que a transição seria do tipo Peierls<sup>12,13,14,15</sup>, na qual a distorção cristalográfica e formação dos dímeros seria a causa da transição metal-isolante. Por outro lado, outros trabalhos classificaram a transição como Mott-Hubbard<sup>16,17,18</sup>, em que a correlação eletrônica seria a responsável, enquanto que a distorção seria apenas uma consequência.

Do ponto de vista tecnológico, as propriedades da transição deste material são interessantes para a concepção e produção de dispositivos baseados nas mudanças das propriedades elétricas e ópticas. Entre esses, podemos destacar sensores<sup>19</sup> e interruptores ópticos<sup>20,21</sup>, dispositivos de armazenamento óptico<sup>22</sup> e janelas inteligentes como mostrado na Figura 2<sup>23</sup>. Uma das vantagens de utilização de VO<sub>2</sub> é a criação de um novo revestimento para vidros (janelas inteligentes) que bloqueia o calor, mas não a luz. O novo revestimento, feito a partir de um derivado do dióxido de vanádio, o qual é capaz de bloquear o calor apenas quando a temperatura sobe acima de um determinado nível de conforto, permitindo que os ocupantes dos prédios e os motoristas beneficiem-se do calor solar em épocas de frio. Ao contrário das coberturas de vidro atuais, que bloqueiam calor e luz, o novo revestimento permite a passagem dos comprimentos de onda da luz visível, mas reflete a luz infravermelha quando a temperatura sobe acima de 302 K (29 °C). A radiação infravermelha causa aquecimento, e o bloqueio destes comprimentos de onda mantém o calor do lado de fora ou do lado de dentro conforme situação. Este tipo de tecnologia é possível baseando-se nas propriedades do VO<sub>2</sub>, como já comentada, de possuir a capacidade de alternar entre as características de um metal e de um semicondutor. Outra característica importante do ponto de vista tecnológico é a dos óxidos mais ricos em oxigênio. Notadamente o V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> mostra alto desempenho na inserção de lítio<sup>24</sup>, conforme descrito por E. Potiron *et al*, pois está entre os materiais mais usados na utilização de baterias recarregáveis devido ao aumento na eficiência de armazenamento de energia. Esta propriedade é útil na produção de baterias de alta capacidade de armazenamento de carga elétrica.

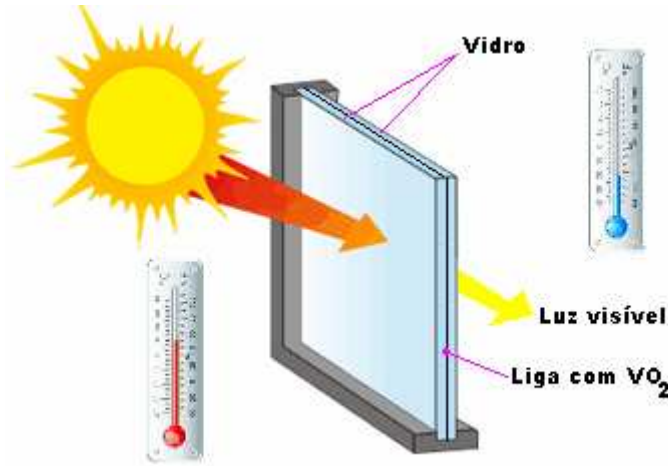


Figura 2 – Janela inteligente contendo uma camada de VO<sub>2</sub> que bloqueia o calor, mas não a luz visível. No lado esquerdo (lado interno da casa) a luz penetra dentro da sala, porém os raios infravermelhos são bloqueados quando o VO<sub>2</sub> transita da fase semicondutora para a fase metálica.

A produção de revestimentos de diferentes óxidos de vanádio na forma de filmes finos esta longe de ser trivial. Ao ligar-se com o oxigênio, o vanádio pode gerar uma família de óxidos com mais do que 15 estequiometrias<sup>25</sup> (V<sub>x</sub>O<sub>y</sub>) distintas, ver Fig. 3, com energias de formação muitas vezes comparáveis. Isto faz com que a produção de filmes finos monofásicos seja difícil.

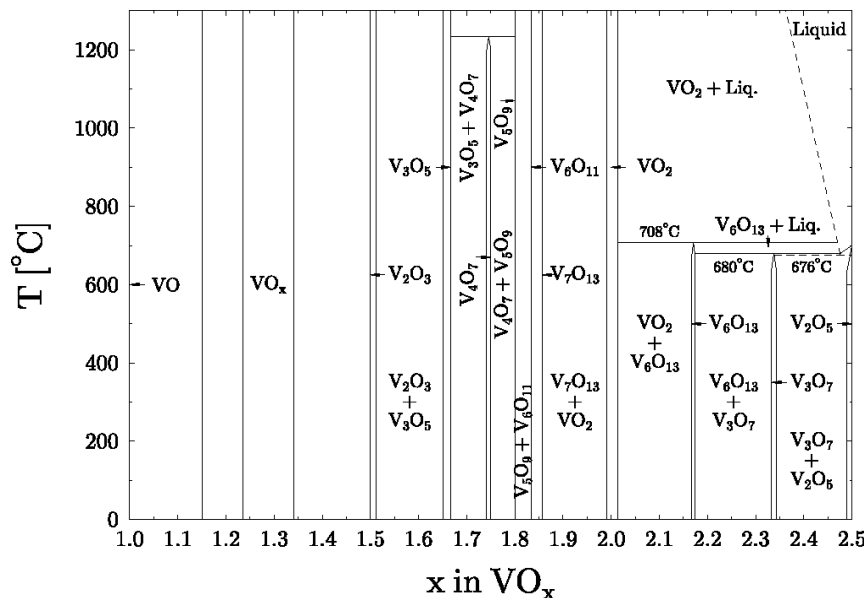


Figura 3. Diagrama de fase experimental do sistema VO<sub>x</sub> (1 ≤ x ≤ 2,5) adaptado da ref [26]

Muitas são as técnicas utilizadas para a fabricação de filmes finos de VO<sub>2</sub> como, por exemplo: *rf magnetron sputtering*<sup>27</sup>, *PLD*<sup>28</sup> (*pulsed laser depositon*), *MOCVD*<sup>29</sup> (*metalorganic chemical vapor deposition*), *ion beam sputtering*<sup>30</sup>, *CVD*<sup>31</sup> (*Chemical*

vapor deposition), *inorganic sol-gel*<sup>32</sup>, *flux evaporation*<sup>33</sup>, *pressurization*<sup>34</sup>, *reactive beam evaporation*<sup>35</sup>, *gel hydration*<sup>36</sup>, *dc reactive sputtering*<sup>37</sup>. Fato comum a todas as técnicas é a necessidade do substrato ser aquecido durante e/ou após a deposição para homogeneizar a estequiometria e aumentar a cristalinidade do filme. Entretanto, os resultados divergem na microestrutura obtida (grau de cristalinidade, tamanho de grão e pureza estequiométrica) o que se reflete nas propriedades da transição (temperatura de transição, magnitude da mudança da resistividade e largura da histerese). Também é verificado, que o substrato desempenha um papel bastante importante através de acoplamentos entre a rede do substrato e da rede do VO<sub>2</sub> (crescimento epitaxial e texturas).

Como exemplo de técnica para a obtenção do VO<sub>2</sub>, mencionada no parágrafo anterior, podemos descrever resumidamente a técnica *dc magnetron sputtering*. A Figura 4 (a) representa um esquema de montagem desta técnica. Nela, conforme descrito por Z. Luo *et al.*<sup>38</sup>, são utilizados um alvo de vanádio, vidro como substrato e uma câmara sob pressão controlada contendo gás argônio. Após o depósito utilizando o processo de *dc magnetron sputtering*, observa-se a formação de um filme de óxido de vanádio (VO<sub>x</sub>). Este filme é tratado termicamente a 300 °C por 45 min em uma atmosfera contendo oxigênio ultrapuro. Na Figura 4 (b) observam-se os padrões de difração de raios-X dos filmes SA, SB e SC que correspondem respectivamente aos filmes depositados com os substratos nas temperaturas de 70, 150 e 220 °C. Podemos observar, na amostra SA, os planos difratados característicos do dióxido de vanádio monoclinico que correspondem ao VO<sub>2</sub> (011) e VO<sub>2</sub> (022).

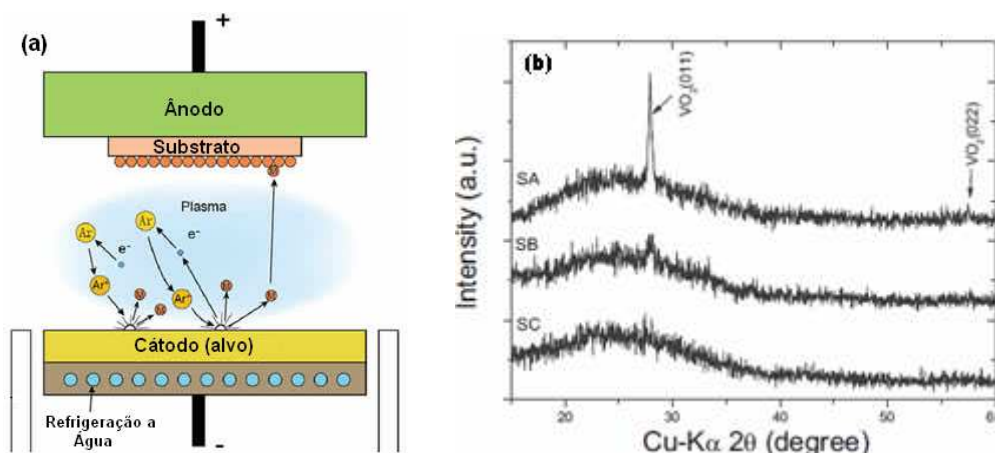


Figura 4 – (a) Esquema de montagem da técnica de *dc e rf magnetron sputtering* para a fabricação de VO<sub>2</sub>. (b) DRX dos filmes de VO<sub>x</sub> conforme Zhenfei Luo *et al.*<sup>38</sup>.

Outra técnica utilizada para a fabricação de filmes finos de dióxido de vanádio (VO<sub>2</sub>) é a técnica de *reactive beam evaporation*. Nesta técnica filmes de óxido de



vanádio ( $\text{VO}_x$ ) são depositados à temperatura ambiente sobre substrato de quartzo. O alvo, compostos de  $\text{V}_2\text{O}_5$ , é inserido numa câmara à pressão de  $3,0 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ . O porta substratos é conectado a um motor elétrico para girar o substrato durante a deposição até obter um filme uniforme, conforme visualizado na Figura 5(a). Após a obtenção dos filmes de  $\text{VO}_x$  as amostras são tratadas termicamente ao ar numa temperatura superior a  $300 \text{ }^\circ\text{C}$  e resfriadas até a temperatura ambiente. Na Figura 5 (b) observam-se os padrões de difração de raios-X desses filmes. Na Figura 5 (b), conforme X. Wu *et al.*<sup>39</sup>, pode-se observar inicialmente que os filmes obtidos possuem a característica de serem amorfos. Após o tratamento térmico observa-se o plano difratado  $\text{VO}_2$  (011) característico do dióxido do vanádio monoclínico.

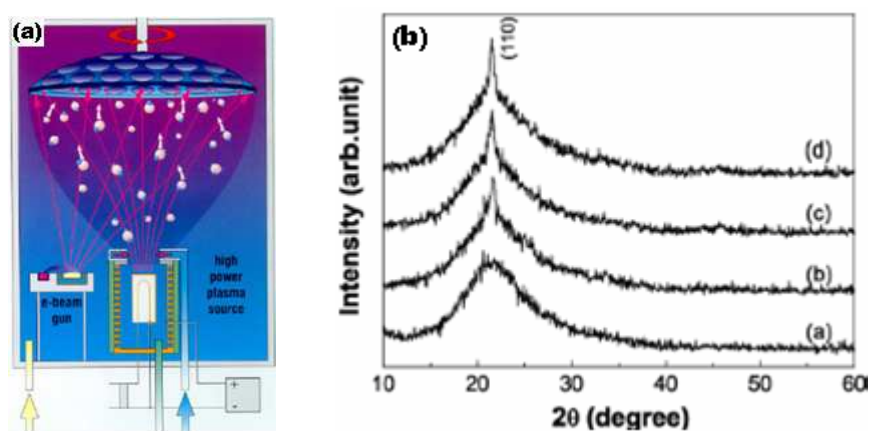


Figura 5 – (a) Esquema adaptado<sup>40</sup> da montagem da técnica de *evaporation* para a fabricação de  $\text{VO}_2$ . (b) DRX dos filmes de  $\text{VO}_x$  conforme Xiaochun Wu *et al.*<sup>39</sup>.

Outra técnica bastante utilizada é o *PLD* (*pulsed laser depositon*) conforme esquema visualizado na Figura 6(a). Nesta técnica o alvo para a ablação é o  $\text{V}_2\text{O}_5$ , conforme J. Lappalainen *et al.*<sup>41</sup> A pressão de base da câmara é de aproximadamente  $10^{-5} \text{ mbar}$  e durante a deposição, sobre substrato de safira, pequena quantidade de oxigênio é adicionada na câmara. Além disso, durante o tempo de deposição, o substrato é mantido na temperatura de  $400^\circ\text{C}$ . Depois de crescido o filme de  $\text{VO}_x$  o conjunto (substrato + filme) é resfriado na taxa de  $3,3 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  até a temperatura ambiente. Na Figura 5 (b) observam-se os padrões de difração de raios-X dos filmes. Esta figura revela várias composições de diferentes fases de óxidos de vanádio com diferentes orientações nos filmes de  $\text{VO}_2$ , incluindo  $\text{V}_6\text{O}_{13}$  e fases de  $\text{V}_2\text{O}_5$ .

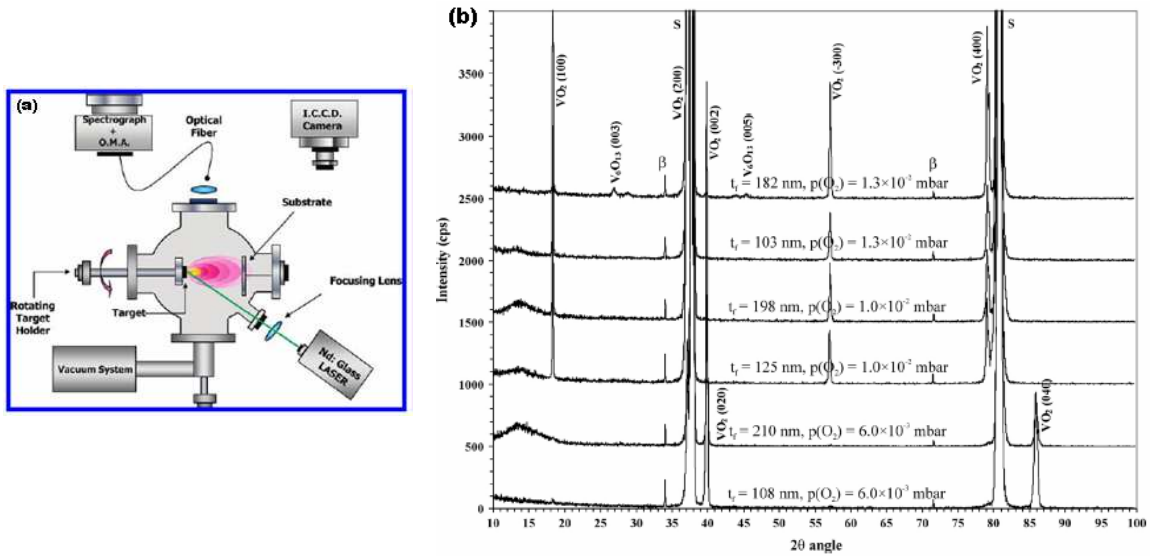


Figura 6 – (a) Esquema de montagem da técnica de PLD para a fabricação de VO<sub>2</sub>. (b) DRX dos filmes de VO<sub>x</sub> conforme J. Lappalainen *et al.*<sup>40</sup>

Outra técnica que vem sendo utilizada para a obtenção do VO<sub>2</sub> é através do método sol-gel. Neste método, conforme descrito por Y. Ningyi *et al.*<sup>42</sup>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> em pó é colocado em um cadinho de cerâmica e derretido a 900 °C sob condições atmosféricas por 15 min. Uma solução de concentração de 0,1 mol/l de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> é obtida derramando-se água destilada a 20 °C sobre o V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> derretido. SiO<sub>2</sub>/Si é escolhido como substrato e o filme de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> é preparado por *spin-coating*. O filme de gel de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> formado é aquecido sob condições atmosféricas por temperaturas que variam de 400 a 600 °C. O filme obtido é tratado termicamente sob condições de pressão e temperatura controlados. Na Figura 7 observam-se os padrões de difração de raios-X dos filmes de óxido de vanádio obtido pelo método sol-gel. Esta figura revela inicialmente a fase V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> dos filmes *a* e *b* descritos pelo autor. A fase inicial é obtida pelo aquecimento do filme de gel de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> a 400 °C em condições atmosféricas. As amostras *a* e *b*, com predominância da fase VO<sub>2</sub>, são formadas através da redução do filme de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> pelo processo de tratamento térmico em vácuo sob pressão de 1-2 Pa, a 480 °C, por 20 min. No entanto, para as duas amostras *a* e *b*, o tempo em que a temperatura de 480 °C é alcançado são diferentes. Podemos observar na Figura 7 que na amostra *a* os picos da fase VO<sub>2</sub>(B) são mais intensos do que a fase VO<sub>2</sub>(M1) e que há o aparecimento da fase V<sub>6</sub>O<sub>11</sub>. Para a amostra *b* a fase predominante é a fase VO<sub>2</sub>(M1) com o surgimento da fase V<sub>4</sub>O<sub>9</sub>.

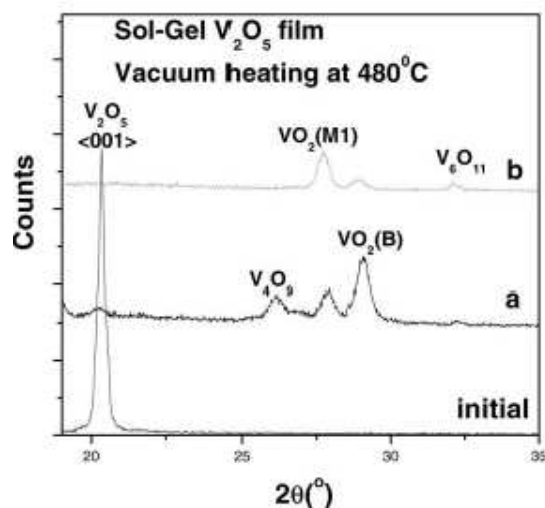


Figura 7 – DRX dos filmes de  $\text{VO}_x$  obtidos a partir do método de sol-gel conforme Y. Ningyi *et al.*<sup>41</sup>.

Notadamente, a técnica usando somente o processo eletroquímico não é utilizada por não ser trivial. Na teoria, a produção de  $\text{VO}_2$  pelo processo eletroquímico dar-se-ia num potencial<sup>24,43</sup> anódico entre 0,2 e 0,4 V/SHE, com pH entre 3,5 e 4. Porém na prática, a corrente relativa a este potencial é da ordem de alguns nanoamperes, tornando inviável a produção direta do  $\text{VO}_2$  pelo processo eletroquímico. Portanto, esta tese de doutorado tem como objetivo principal demonstrar a viabilidade da produção de  $\text{VO}_2$  pelo processo da eletrodeposição, uma técnica barata e de fácil implementação para aplicações industriais. A idéia é eletrodepositar um filme fino de óxido de vanádio com uma maior quantidade de oxigênio, por exemplo  $\text{V}_2\text{O}_5$ , e através de tratamentos térmicos, em atmosfera e temperatura controladas, produzir o  $\text{VO}_2$ .

No tocante à organização, este trabalho está dividido em seis capítulos. O Capítulo 1, denominado de Introdução, apresenta um breve histórico da pesquisa e dos fenômenos físicos que envolvem o  $\text{VO}_2$ . No Capítulo 2 é apresentado um resumo destinado a explicar algumas características dos óxidos de vanádio monovalentes. Neste capítulo dará-se-á ênfase ao dióxido de vanádio, explicando detalhes das diferentes estruturas cristalinas que ele possui. O Capítulo 3, denominado de Técnicas Experimentais, descreve as técnicas de caracterização utilizadas para a análise dos filmes produzidos nesta tese. No Capítulo 4 são apresentados os resultados e as discussões do processo de fabricação e caracterização do  $\text{VO}_2$ . No Capítulo 5 são apresentados alguns resultados preliminares relacionados com a dopagem do filme de óxido de vanádio com um material magnético, o cobalto. No Capítulo 6 são apresentadas as conclusões gerais.

# CAPÍTULO 2

## FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

### 2.1 Óxidos de Vanádio

Os óxidos de vanádio têm recebido atenção considerável nos últimos anos. Na forma sólida, eles constituem uma fascinante classe de materiais com propriedades excepcionais. Quando as dimensões destes óxidos são reduzidas a tamanhos na ordem de nanômetros, os mesmos passam a apresentar novas propriedades. Chamam a atenção, inicialmente, tanto a diversidade estequiométrica, como a quantidade de diferentes estruturas cristalinas que estes compostos podem adotar. São apenas 4 os óxidos de vanádio que formam um sólido onde todos os átomos de vanádio possuem a mesma valência<sup>44</sup>. São eles: VO com valência +2; V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> com valência +3; VO<sub>2</sub> com valência +4; V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> com valência +5. Os demais óxidos formam sólidos em que os átomos de vanádio apresentam valências mistas e surgem como séries de óxidos, ou fases, entre os óxidos de valência única. Podemos citar, por exemplo, que entre o V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e o VO<sub>2</sub>, existe uma série homóloga<sup>45</sup> V<sub>n</sub>O<sub>2n-1</sub> (3 ≤ n ≤ 9). Uma segunda série é observada entre o VO<sub>2</sub> e o V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, como por exemplo V<sub>4</sub>O<sub>9</sub>, V<sub>6</sub>O<sub>13</sub> e V<sub>3</sub>O<sub>7</sub>, com uma proposta<sup>25</sup> para V<sub>n</sub>O<sub>2n+1</sub> (3 ≤ n ≤ 6). Nas seções seguintes, será apresentado um resumo das propriedades estruturais, eletrônicas, ópticas e químicas encontradas nos óxidos monovalentes.

### 2.2 Óxido de Vanádio (VO)

O óxido de vanádio (VO) ou óxido de vanádio (II)<sup>46</sup> possui coloração preta, cinza ou verde, ponto de fusão de 1.790 °C e densidade de 5.758 Kg.m<sup>-3</sup>. Na temperatura ambiente o VO possui a estrutura do NaCl<sup>47</sup> conforme a Figura 8. Além disto, ele é estável numa faixa de composição entre VO<sub>0,75</sub> a VO<sub>1,33</sub>.

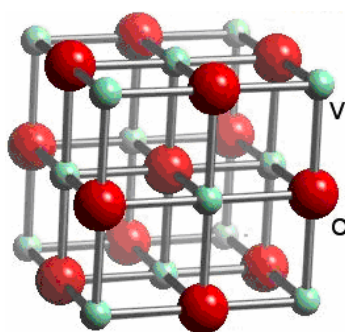


Figura 8. Representação da estrutura do VO.<sup>46</sup>

A medida da condutividade elétrica do monóxido de vanádio, estudada inicialmente por Morion<sup>1</sup>, revelou que o material é semicondutor a baixas temperaturas com energia de ativação de 0,14 eV. Em 126 K (-147 °C) a condutividade dá um salto de  $10^6$  e seu comportamento torna-se metálico. Já a 373 K (100 °C) a condutividade do óxido de vanádio é de  $10^3 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ , elevando-se lentamente com a temperatura.

Algumas das propriedades do óxido de vanádio estão resumidas na Figura 9.

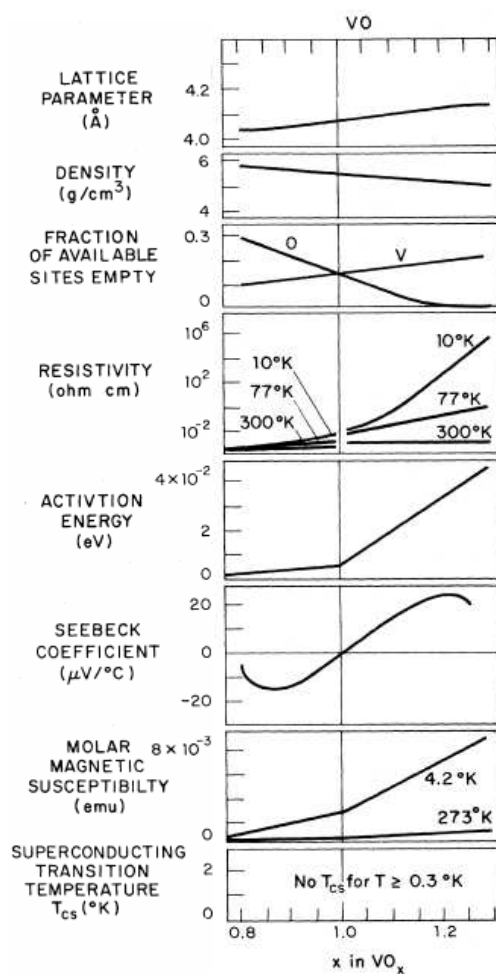


Figura 9. Algumas propriedades físicas em função da composição do VO<sub>x</sub>.<sup>48</sup>

### 2.3 Trióxido de Divanádio ( $V_2O_3$ )

O trióxido de divanádio ( $V_2O_3$ ), sesquióxido de vanádio ou ainda óxido vanádio (III)<sup>49</sup> possui coloração preta, ponto de fusão de 2243 K (1.970 °C) e densidade de 4.870  $Kg.m^{-3}$ . Na temperatura ambiente o  $V_2O_3$  exibe a estrutura do corundo de simetria romboédrica, esquematizado na Figura 10.

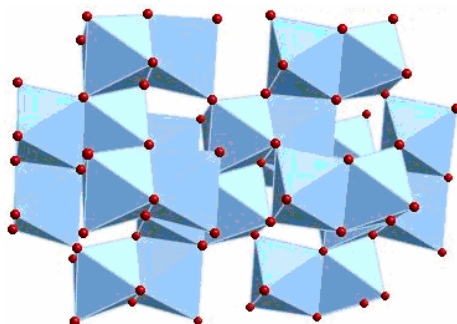


Figura 10. Representação da estrutura do  $V_2O_3$ , onde as esferas vermelhas representam átomos de vanádio nos vértices dos octaedros de oxigênio.<sup>49</sup>

Dentre os óxidos de vanádio mais interessantes e amplamente estudados temos o  $V_2O_3$ , por ser um dos primeiros exemplos de materiais que exibem uma transição metal-isolante tipo Mott-Hubbard. Exibe uma fase paramagnética metálica como reproduzido na Figura 11, em temperaturas altas, e uma fase antiferromagnética isolante, em temperaturas abaixo de 150 K (-123°C)<sup>50</sup>.

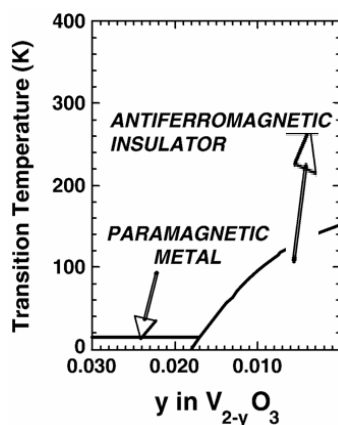


Figura 11. Diagrama de fases geral para a transição metal-isolante do  $V_{2-y}O_3$  em função da temperatura.<sup>50</sup>

O  $V_2O_3$  pode ser considerado como uma rede hexagonal suavemente distorcida com os íons metálicos encontrando-se essencialmente nos planos basais<sup>47</sup>. Aproximadamente em 150 K (-123 °C) há uma transição de fase para a simetria monoclinica (fase antiferromagnética isolante), na qual ocorre uma contração de 3,5 % no volume, indicando uma transição de primeira ordem<sup>51</sup>.

As propriedades elétricas do  $V_2O_3$  podem ser vistas na Figura 12. Aproximadamente em 150 K (-123 °C) ocorre um salto na condutividade de magnitude  $10^7$ . Para temperaturas mais elevadas, a resistividade cresce linearmente com o aumento da temperatura.

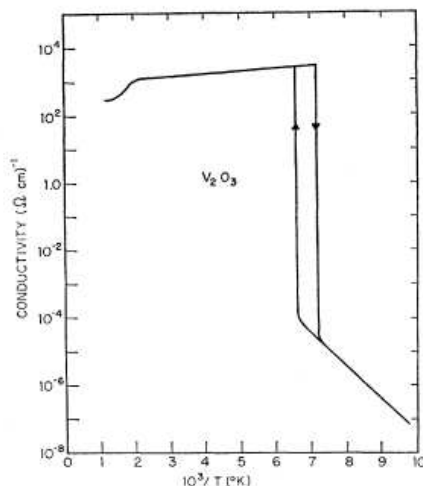


Figura 12. Condutividade *versus* temperatura para uma amostra de  $V_2O_3$ .<sup>47</sup>

## 2.4 Dióxido de Vanádio ( $VO_2$ )

O  $VO_2$  tem uma transição de fase semicondutor-metal em uma temperatura crítica de  $T_c = 341K$  (68 °C), um dos motivos pelos quais tem atraído grande interesse na pesquisa e desenvolvimento de materiais para aplicação industrial. Durante a transição de fase, cristalograficamente<sup>52,53,12</sup>, ocorre uma mudança da estrutura monoclinica para a estrutura tetragonal rutila, conforme mostra a Figura 13. Em função desta transição ocorre uma drástica mudança na resistividade elétrica ( $\Delta R_{max} = 10^5 \Omega$ ) e nas propriedades ópticas<sup>54</sup>.

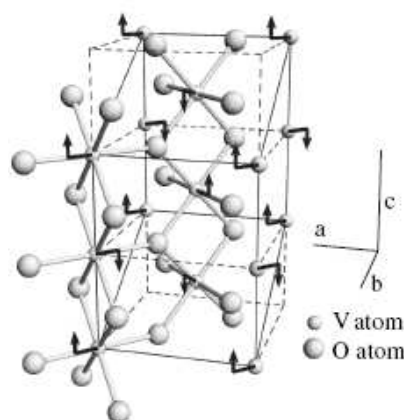
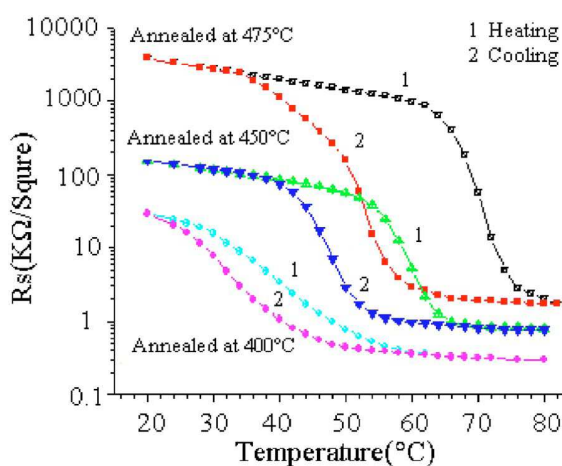


Figura 13. Estrutura cristalina do  $VO_2$  na fase rutila metálica e na monoclinica isolante. As flechas mostram a direção dos deslocamentos dos íons de V na fase metálica. Adaptado da ref. [53].



Esforços têm sido feitos para reduzir a temperatura crítica para próximo da temperatura ambiente. Isto é possível, adicionando-se metais como o tungstênio (W) ou o molibdênio (Mo), ou ainda substituindo O por F. Por exemplo, em filmes finos de VO<sub>2</sub> dopados com uma pequena quantidade de W, a temperatura da transição de fase é reduzida<sup>55,56</sup> para 318K (45 °C).

Na Figura 14, conforme descrito por Wang *et al.*<sup>52</sup>, as características da curva resistividade *versus* temperatura dependem do processo de tratamento térmico<sup>55,57</sup>. Além disto, imperfeições nos cristais e a existência substancial de uma fase amorfa<sup>54</sup> afetam a temperatura de transição.



**Figura 14.** Curvas de resistência vs temperatura de filmes finos de VO<sub>2</sub> depositados por “sputtering” subseqüentemente tratados termicamente em diferentes temperaturas.<sup>55</sup>

O dióxido de vanádio pode adotar diferentes estruturas cristalinas. Estas estruturas estão divididas em sete polimorfos: VO<sub>2</sub>(R), tetragonal rutila; VO<sub>2</sub>(M1), monoclinica; VO<sub>2</sub>(A), monoclinica; VO<sub>2</sub>(B), tetragonal; VO<sub>2</sub>(C), tetragonal; VO<sub>2</sub>(M2), monoclinica; VO<sub>2</sub>(T), tricíclica. De todas as estruturas conhecidas do dióxido de vanádio, a mais estável é a VO<sub>2</sub>(R), pois quando aquecida a 341 K (68 °C) mostra uma transição reversível de fase metal-isolante VO<sub>2</sub>(M1) ↔ VO<sub>2</sub>(R). A transição de fase do VO<sub>2</sub> é caracterizada por uma mudança na estrutura cristalina acompanhada por um salto na condutividade elétrica de um fator >10<sup>5</sup> e uma grande mudança na transmitância óptica na região do infravermelho<sup>58</sup>. Além destas fases, a decomposição do hexavanadato de amônia produz a fase alotrópica metaestável chamada de VO<sub>2</sub>(B)<sup>59</sup>. Transformações entre diferentes polimorfos de VO<sub>2</sub> são relatadas na literatura. A transformação, em função do aumento da temperatura do VO<sub>2</sub>(B) para VO<sub>2</sub>(R), é feita



realizando um tratamento hidrotérmico, obtendo-se  $\text{VO}_2(\text{B}) \rightarrow \text{VO}_2(\text{A}) \rightarrow \text{VO}_2(\text{R})$ <sup>59</sup>. A fase  $\text{VO}_2(\text{A})$  é metaestável e tem uma estrutura tetragonal. A transformação de  $\text{VO}_2(\text{B})$  em  $\text{VO}_2(\text{R})$  também tem sido estudada por termogravimetria. Outro polimorfo de  $\text{VO}_2$ , designado  $\text{VO}_2(\text{C})$ , descoberto em 1998, tem sido obtido por desidratação<sup>60</sup> de  $\text{VO}_2 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ .

### 2.4.a $\text{VO}_2(\text{R})$

A estrutura mais estável do dióxido de vanádio é a chamada estrutura rutila  $\text{VO}_2(\text{R})$ , sendo estável no intervalo compreendido de 341K (68 °C) a 1813K (1540 °C). A célula tetragonal tem parâmetros  $a_R = b_R = 4,55 \text{ \AA}$ ,  $c_R = 2,88 \text{ \AA}$ ,  $Z = 2$ , e grupo de simetria espacial  $P4_2/mmm$ . Os átomos de vanádio  $\text{V}^{4+}$  localizam-se no centro de um octaedro formado pelos átomos de  $\text{O}^{2-}$ , originando uma célula de simetria tetragonal, mostrado na Figura 15. No octaedro de oxigênio, a distância entre os átomos de V e os de O ligantes é de 0,1933 nm e entre os átomos de V e as outras quatro moléculas de O é de 0,1922 nm.

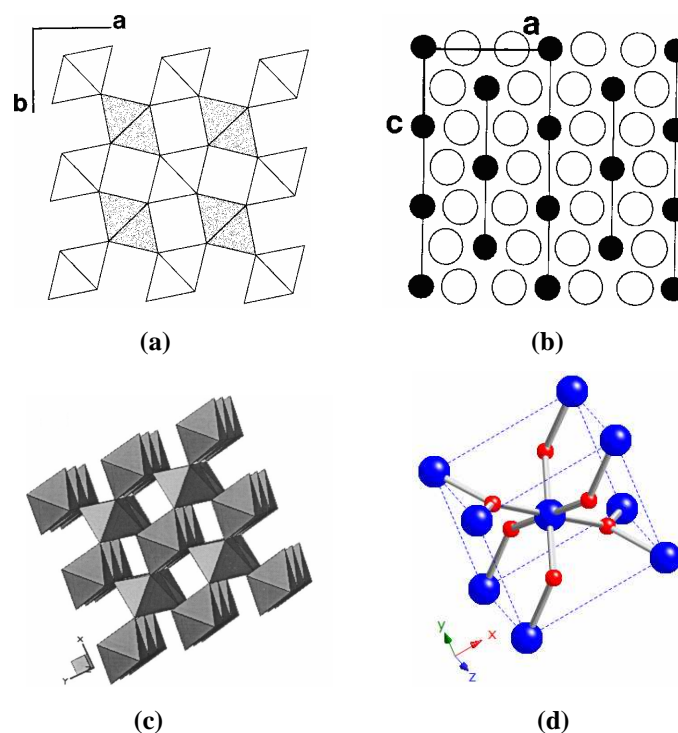


Figura 15. (a) Projeção da estrutura tetragonal rutila ao longo de [001], mostrando duas orientações perpendiculares do octaedro. O desenho em branco representa átomos de vanádio em  $z = 0$  e em cinza átomos de vanádio em  $z = \frac{1}{2}$ . (b) Projeção<sup>59</sup> ao longo da direção [010]. Os átomos de vanádio e oxigênio estão desenhados em preto e em branco respectivamente. (c) Representação<sup>58</sup> 3D de (a). (d) Representação da célula unitária utilizando-se do programa Crystalmaker, onde as esferas vermelhas representam átomos de vanádio.

As posições atômicas do VO<sub>2</sub>(R) são mostradas na Tab. 1.

Tabela 1. Posições atômicas relativas para VO<sub>2</sub>(R).

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
<i>V</i>	0	0	0
<i>O</i>	0,305	0,305	0

### 2.4.b VO<sub>2</sub>(M1)

Quando a temperatura diminui abaixo de 341K (68 °C) é observada a fase VO<sub>2</sub>(M1). A relação da estrutura da nova célula monoclinica criada em relação à estrutura rutila<sup>59</sup> (VO<sub>2</sub>(R)) é  $\mathbf{a}_{M1} = 2\mathbf{c}_R$ ,  $\mathbf{b}_{M1} = \mathbf{a}_R$ ,  $\mathbf{c}_{M1} = \mathbf{b}_R - \mathbf{c}_R$ . Os parâmetros da fase VO<sub>2</sub>(M1) na temperatura ambiente são  $a_{M1} = 5,75 \text{ \AA}$ ,  $b_{M1} = 5,42 \text{ \AA}$ ,  $c_{M1} = 5,38 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 122,6^\circ$ ,  $Z = 4$  e grupo de simetria espacial P2<sub>1</sub>/c. As posições atômicas para o VO<sub>2</sub>(M1) são mostradas na Tab. 2. O padrão do octaedro formado pelos átomos de oxigênio alinhados ao longo de duas direções perpendiculares encontrados no VO<sub>2</sub>(R) repete-se no VO<sub>2</sub>(M1), mas o octaedro deixa de ser regular e apresenta uma menor distância V-O (0,176 nm), correspondendo a uma dupla ligação. Na estrutura VO<sub>2</sub>(M1) os átomos de vanádio deslocam-se do centro dos octaedros mostrados na Figura 16(a) e formam cadeias que não são mais paralelas ao eixo *c* como na estrutura rutila e, entre os átomos de vanádio, surgem duas distâncias diferentes 0,2615 nm e 0,3162 nm ao invés de 0,2851 nm. Por isso, a célula unitária dobra de tamanho ao longo do eixo *c*.

Tabela 2. Posições atômicas para VO<sub>2</sub>(M1).

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
<i>V</i>	0,242	0,975	0,025
<i>O1</i>	0,1	0,21	0,2
<i>O2</i>	0,39	0,69	0,29

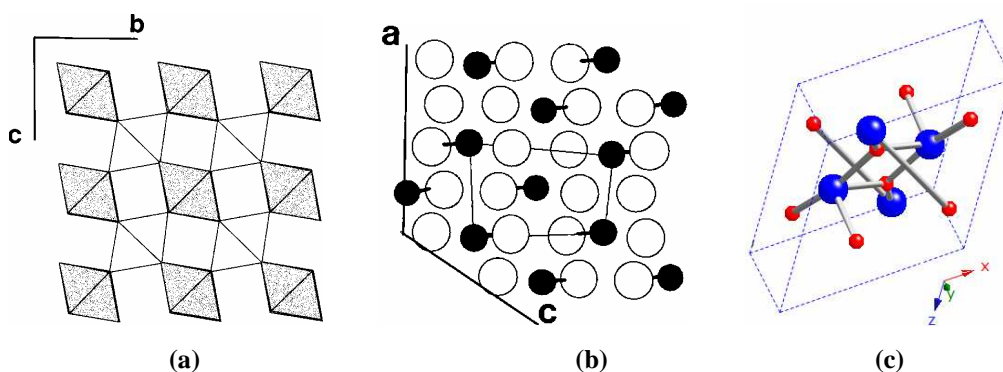


Figura 16. (a) Projeção da estrutura  $\text{VO}_2(\text{M1})$  na direção  $[100]$  (eixo  $c$  da célula rutila). (b) Projeção na direção  $[010]$ . A dupla ligação V- O é desenhada com uma linha contínua e grossa<sup>59</sup>. A célula rutila é desenhada por uma linha cinza enfatizando a distorção entre  $\text{VO}_2(\text{R})$  e  $\text{VO}_2(\text{M1})$ . (c) Representação da célula unitária utilizando-se do programa Crystalmaker onde as esferas vermelhas representam átomos de vanádio e as azuis átomos de oxigênio.

### 2.4.c $\text{VO}_2(\text{A})$

Uma outra fase metaestável do dióxido de vanádio é chamada de  $\text{VO}_2(\text{A})$ . Ela foi relatada como uma fase intermediária na transformação  $\text{VO}_2(\text{B}) \rightarrow \text{VO}_2(\text{R})$ . É caracterizada como uma célula tetragonal com parâmetros  $a = b = 8.44 \text{ \AA}$ ,  $c = 7.68 \text{ \AA}$ ,  $Z = 16$  e grupo de simetria espacial<sup>59</sup>  $P4_2/nmc$ . As posições atômicas estão listadas na Tab. 3. A Figura 17 mostra a projeção ao longo da direção  $[001]$ .

Tabela 3. Posições atômicas relativas para  $\text{VO}_2(\text{A})$ .

	$x$	$y$	$z$
$V$	0,1894	0,0176	0,0118
$O1$	0,1674	0,0012	0,3743
$O2$	0,1634		0,3416
$O3$	0,1352		0,8930

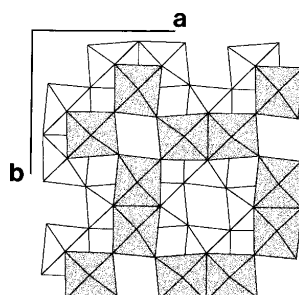


Figura 17. Projeção ao longo da direção  $[001]$  da estrutura  $\text{VO}_2(\text{A})$ . A estrutura consiste em 4 camadas do octaedro oxigênio perpendiculares ao eixo  $c$ , respectivamente linhas brancas e cinzas<sup>59</sup>.

Assim como o VO<sub>2</sub>(B), visto adiante, os eixos são alinhados ao longo de uma única direção, neste caso o eixo *c* da estrutura tetragonal. Como o parâmetro *c* do VO<sub>2</sub>(A) é o dobro do parâmetro *b* do VO<sub>2</sub>(B), no VO<sub>2</sub>(A) o octaedro de oxigênios é menos deformado.

#### 2.4.d VO<sub>2</sub>(B)

A estrutura monoclinica VO<sub>2</sub>(B) foi obtida inicialmente por tratamento hidrotermal<sup>59</sup> do V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Os parâmetros dessa célula monoclinica são: *a*<sub>B</sub> = 12,03 Å, *b*<sub>B</sub> = 3,693 Å, *c*<sub>B</sub> = 6,42 Å, β = 106,6°, *Z* = 8 e grupo de simetria espacial *C*2/*m*. As posições atômicas estão listadas na Tab.4. A estrutura VO<sub>2</sub>(B), pode ser considerada como formada por duas camadas idênticas de átomos ao longo de **b**. A Figura 18 mostra o arranjo do octaedro no plano (010) de VO<sub>2</sub>(B).

Tabela 4. Posições atômicas relativas para VO<sub>2</sub>(B).

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
<b>V1</b>	0,803	0	0,725
<b>V2</b>	0,902	0	0,300
<b>O1</b>	0,863	0	0,991
<b>O2</b>	0,738	0	0,373
<b>O3</b>	0,934	0	0,595
<b>O4</b>	0,642	0	0,729

Na estrutura, o octaedro de oxigênios é deformado, os átomos de V estão posicionados fora do seu centro, levando a dois tipos de octaedros com eixos alinhados ao longo de uma única direção cristalográfica [010].

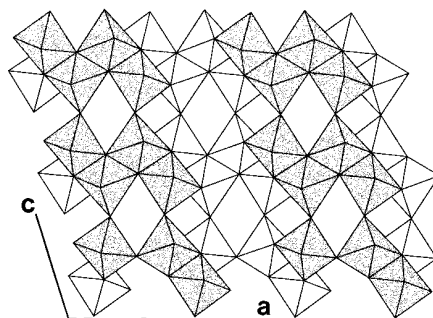


Figura 18. Projeção da estrutura VO<sub>2</sub>(B) ao longo da direção [010]. Para simplificar os átomos não estão representados<sup>59</sup>. O octaedro em *y* = 0 e *y* = 1/2 são, respectivamente representados em branco e cinza.

Transições entre os diferentes tipos de polimorfos são encontradas na literatura<sup>59,61,62</sup>. Partindo-se do VO<sub>2</sub>(B) em direção ao VO<sub>2</sub>(R), a fase VO<sub>2</sub>(A) pode apenas ser obtida sob condições particulares<sup>62</sup> e as transições das estruturas VO<sub>2</sub>(A) e VO<sub>2</sub>(B) na estrutura VO<sub>2</sub>(R) são irreversíveis.

### 2.4.e VO<sub>2</sub>(C)

Um novo polimorfo do dióxido de vanádio foi designado<sup>60</sup> como sendo VO<sub>2</sub>(C). Ele é preparado por desidratação de um hidrato de óxido de vanádio, VO<sub>2</sub>·½H<sub>2</sub>O. Este hidrato cristaliza no grupo espacial tetragonal *I4/mmm*, com  $a = 3,7211 \text{ \AA}$ ,  $c = 15,421 \text{ \AA}$ ,  $Z = 4$  e  $R = 0,045$ . As posições atômicas relativas estão listadas na Tabela 5.

Tabela 5. Posições atômicas relativas para VO<sub>2</sub>(C).

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
<i>VI</i>	1,0	0	0,20749
<i>O1</i>	1,0	0,5	0,25
<i>O2</i>	1,0	0	0,1077
<i>O3</i>	0,5	0	0

A estrutura consiste de camadas de pirâmides quadradas do VO<sub>2</sub>, cada qual dividindo seus quatro cantos basais com 4 pirâmides quadradas vizinhas de VO<sub>2</sub>. A Figura 19 mostra uma visão da estrutura do VO<sub>2</sub>(A).

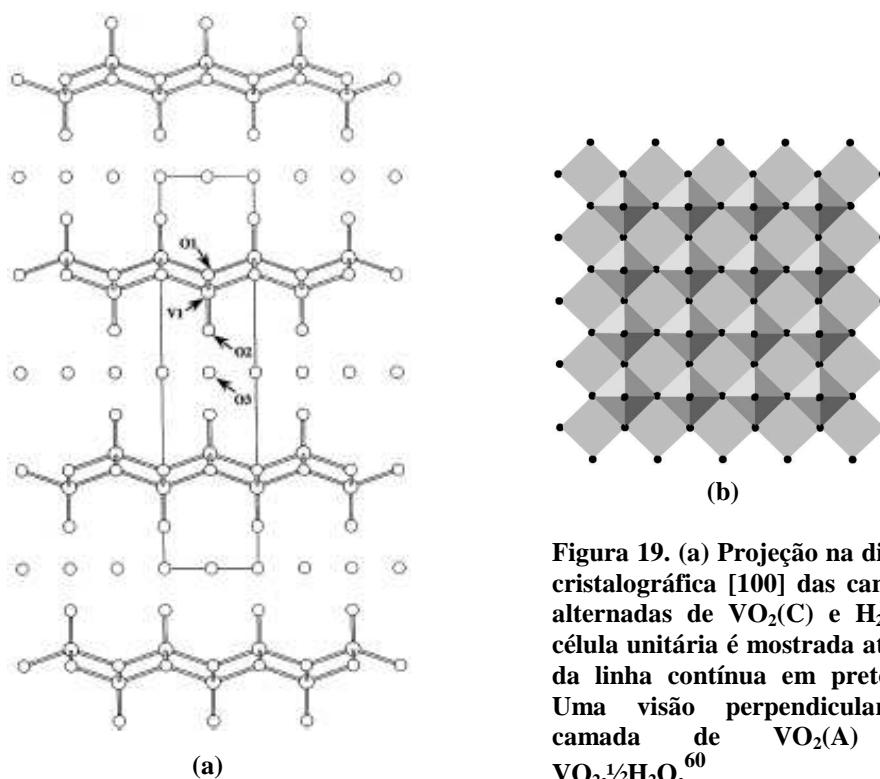


Figura 19. (a) Projeção na direção cristalográfica [100] das camadas alternadas de  $\text{VO}_2(\text{C})$  e  $\text{H}_2\text{O}$ . A célula unitária é mostrada através da linha contínua em preto. (b) Uma visão perpendicular da camada de  $\text{VO}_2(\text{A})$  em  $\text{VO}_2 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ .<sup>60</sup>

#### 2.4.f $\text{VO}_2(\text{M2})$

A aplicação de uma pressão uniaxial<sup>63</sup> ao longo da direção  $[110]_{\text{R}}$  no sistema no  $\text{VO}_2$  contribui para o aparecimento de uma fase monoclinica M2. Os parâmetros da célula monoclinica M2 são:  $a_{\text{B}} = 9,083 \text{ \AA}$ ,  $b_{\text{B}} = 5,763 \text{ \AA}$ ,  $c_{\text{B}} = 6,4,532 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 91,3^\circ$ ,  $Z = 8$  e grupo de simetria espacial  $C2/m$  conforme Galy *et al.*<sup>64</sup>.

#### 2.5 Pentóxido de Divanádio ( $\text{V}_2\text{O}_5$ )

O pentóxido de divanádio ( $\text{V}_2\text{O}_5$ ) ou óxido<sup>65</sup> de vanádio (V) possui coloração amarela-laranja, ponto de fusão de  $685^\circ\text{C}$  e densidade de  $3.350 \text{ Kg.m}^{-3}$ . O  $\text{V}_2\text{O}_5$  é o mais estável dos óxidos de vanádio e em temperatura ambiente exibe uma estrutura lamelar ortorrômbica<sup>66</sup> com parâmetros de rede iguais a  $a = 11.510$ ,  $b = 3.563 \text{ \AA}$ , e  $c = 4.369 \text{ \AA}$ . Além disso, o pentóxido de divanádio é um semicondutor com condutividade predominantemente tipo-n e devido às suas propriedades é usado em catalisadores, dispositivos ópticos e em microeletrônica. Também é considerado uma das classes mais importantes de materiais com aplicação em armazenamento de energia. O alto potencial redox do  $\text{V}^{5+}/\text{V}^{4+}$  versus lítio assegura que uma alta energia pode ser liberada pelo  $\text{V}^{5+}$  quando usado como eletrodo positivo em células de lítio. Em particular,  $\text{V}_2\text{O}_5$  está entre a categoria de materiais mais estudadas como eletrodo positivo para células de lítio, pois

possui uma alta densidade de energia e capacidade de retenção cíclica. A representação da estrutural do  $V_2O_5$  é mostrada esquematicamente na Figura 20.

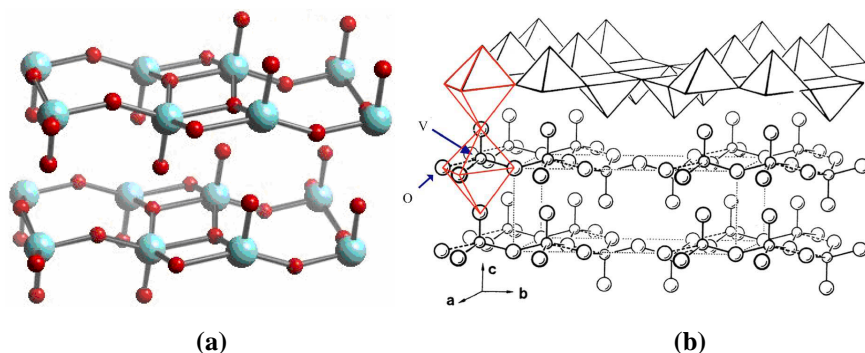


Figura 20. (a) Representação estrutural do  $V_2O_5$  onde as esferas em vermelho representam átomos de Vanádio e em azul Oxigênio.<sup>65</sup> (b) Em vermelho estrutura ortorrômbica do  $V_2O_5$ . Erro! Indicador não definido.

É importante salientar que filmes de  $VO_2$  também podem ser obtidos pela produção de  $V_2O_5$ . Experiências<sup>42</sup> indicam que, com um tratamento térmico adequado em atmosfera redutora, o processo de redução do  $V_2O_5$  para  $VO_2$  segue a seqüência:  $V_2O_5 \rightarrow V_3O_7 \rightarrow V_4O_9 \rightarrow V_6O_{13} \rightarrow VO_2$ , utilizando a série de fases não estequiométrica  $V_nO_{2n+1}$ .

# CAPÍTULO 3

## TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

### 3.1 Eletroquímica

#### 3.1.1 Fundamentos e Conceitos

O objeto de estudo da eletroquímica são os fenômenos químicos que envolvem a separação de cargas elétricas. Em muitos casos esta separação de cargas leva à transferência de cargas na superfície de um eletrodo. Geralmente as reações de transferência de cargas ocorrem em eletrodos diferentes separados fisicamente e imersos num condutor iônico ou eletrólito. Tipicamente os eletrodos podem ser formados por metais sólidos (Pt, Al, Cu), metais líquidos (Hg, Amálgamas), carbono (grafite) e semicondutores (Si)<sup>67</sup>. Quando uma espécie perde elétrons ocorre o que chamamos de oxidação, os elétrons perdidos que foram transferidos para outra espécie dão origem ao processo denominado de redução. Estes processos envolvendo perdas e ganhos de cargas elétricas ocorrem nos eletrodos, que podem atuar somente como doadores, promovendo a redução de um cátion, ou como sorvedouro de cargas, o que leva à oxidação de um ânion, pois esse ânion transfere carga ao eletrodo<sup>68</sup>.

Todos esses processos descritos anteriormente podem ser expressos por meio de uma reação eletroquímica de oxi-redução, que resulta das meias reações eletroquímicas em cada eletrodo, para as espécies oxidadas e reduzidas, e pode ser escrita como:



nos quais  $O$  e  $R$  são as espécies oxidadas e reduzidas respectivamente e  $n$  o número de elétrons envolvidos na reação. As reações de oxidação e redução ocorrem na célula de maneira heterogênea, ou seja, em eletrodos diferentes, e a transferência de cargas ocorre na interface eletrodo/eletrólito.

Para que haja redução, os elétrons devem possuir uma energia mínima para serem transferidos. Isto significa que deve ser imposto um potencial negativo ao eletrodo que doará elétrons para que ocorra redução. Entretanto, para a oxidação o nível desocupado deve apresentar uma energia máxima de forma que possa receber elétron



das espécies na solução. Isto equivale a aplicar um potencial positivo ao eletrodo onde ocorrerá a oxidação. Os valores dos potenciais aplicados podem ser controlados externamente, desta forma é possível controlar o sentido em que a reação ocorrerá<sup>69</sup>.

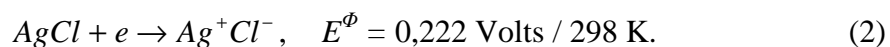
Quando são realizados experimentos em que há controle do potencial aplicado, o principal objetivo é monitorar a corrente elétrica que flui a um determinado eletrodo. Esta corrente se deve a mudanças no estado de oxidação das espécies eletroativas, sendo denominada de corrente faradaica, ou seja, obedece a lei de Faraday (i.e. a reação de 1mol da substância envolve uma carga de  $n \times 96.487$  Coulombs). A corrente faradaica é uma medida direta da taxa das reações de oxi-redução nos eletrodos. A medida da corrente (I) em função do potencial (V) de excitação fornece um gráfico chamado voltamograma (I x V). Quando a corrente é medida, em um potencial fixo, a resposta em função do tempo é chamada de transiente de corrente. Os voltamogramas e os transientes de corrente serão estudados mais detalhadamente na seção 2.1.4. Os processos que não envolvem troca de cargas elétricas são denominados não-faradaicos<sup>70</sup> e não serão utilizados neste trabalho.

As células eletroquímicas podem ser classificadas em dois tipos: as células Galvânicas e as Eletrolíticas. Quando a célula converte espontaneamente a energia obtida numa reação química em corrente elétrica, tem-se uma célula galvânica. De forma contrária, sempre que é necessário fornecer energia elétrica (potencial elétrico), usando uma fonte de tensão externa a célula para direcionar as reações nos eletrodos, convertendo energia elétrica em energia química, tem-se uma célula eletrolítica. Nesta célula, tipicamente composta por no mínimo dois eletrodos, o pólo positivo (ânodo) e o pólo negativo (cátodo), ocorre a eletrólise das espécies eletroativas. Os termos eletrodeposição e eletrocristalização são freqüentemente utilizados para designar a redução cátion, presente num determinado eletrólito, sobre a superfície de um eletrodo. Nesse estudo, em todas as medidas, foi utilizada a célula eletrolítica.

Experimentos em que a diferença de potencial entre o cátodo e o ânodo é mantida constante são denominados potenciostáticos, e para que isto ocorra há a necessidade de introduzir um terceiro eletrodo, chamado de eletrodo de referência que será explicado mais adiante. O controle do potencial é realizado pelo potenciostato que também mede a corrente que flui no sistema. No entanto, numa célula eletrolítica um outro tipo de experimento pode ocorrer quando a corrente que flui a um determinado eletrodo é mantida constante, por meio do ajuste de potencial. Neste caso, o experimento é denominado galvanostático.

Nas células eletrolíticas o cátodo é chamado de eletrodo de trabalho e o ânodo de contra-eletrodo. O contra-eletrodo utilizado é a platina (Pt), pois é constituído de um material inerte na faixa de potencial que se deseja trabalhar. Sua função é exclusivamente de fonte ou sorvedouro de elétrons. Geralmente, a diferença de potencial entre eletrodo de trabalho e contra-eletrodo varia devido à mudança na resistência elétrica da solução, o que ocorre devido à cinética de transferência de massa e redução dos íons. Assim a carga é flutuante na frente do eletrodo de trabalho provocando um potencial efetivo diferente daquele imposto entre o contra-eletrodo e o eletrodo de trabalho. Deste modo, outros potenciais devem ser medidos em relação a um potencial de referência. Portanto deve ser introduzido um eletrodo de referência que forneça um valor de potencial constante à célula eletrolítica. É indispensável que este eletrodo possua um potencial de referência estável com a temperatura e o tempo. Também não devem ocorrer reações químicas envolvendo os componentes do eletrólito e o eletrodo de referência. Desta forma é possível manter constante o sobrepotencial imposto ao eletrodo de trabalho.

Os eletrodos consistem em um eletrodo metálico em contato com uma solução contendo íons que formam um sal moderadamente solúvel com os íons metálicos. Devido ao baixo produto de solubilidade do sal, o potencial torna-se muito estável. Um eletrodo bastante utilizado é o  $Ag/AgCl/Cl^-$ . Este eletrodo consiste em um filamento de prata recoberto com uma camada de cloreto de prata imerso num eletrólito de cloreto de potássio. Todo o conjunto é envolvido por um de vidro que possui uma junção de membrana polimérica ou uma cerâmica porosa que atua como ponte salina. A meia-reação para o eletrodo de referência é dada por:



As reações mais importantes, decorrentes da aplicação do potencial sobre a célula eletroquímica, ocorrem no eletrodo de trabalho. Ao ligarmos a fonte, há o aparecimento de uma corrente elétrica, devido à redução de íons no eletrodo negativo (eletrodo de trabalho) e à oxidação de espécies no eletrodo positivo (contra-eletrodo). Instantaneamente, inicia-se um processo de transporte de massa e transferência de elétrons, de forma a manter a neutralidade da solução. Do seio da solução, os íons se direcionam para a superfície do eletrodo, formando-se então, uma corrente anódica, de íons negativos (ânions), em direção ao eletrodo positivo (ânodo), e uma corrente catódica, de íons positivos (cátions), em direção ao eletrodo negativo (cátodo). No

cátodo, os cátions se aproximam da superfície do mesmo e são adsorvidos. Neste momento recebem elétrons, se tornam neutros, desorvem e retornam à solução, como mostrado na Figura 21.

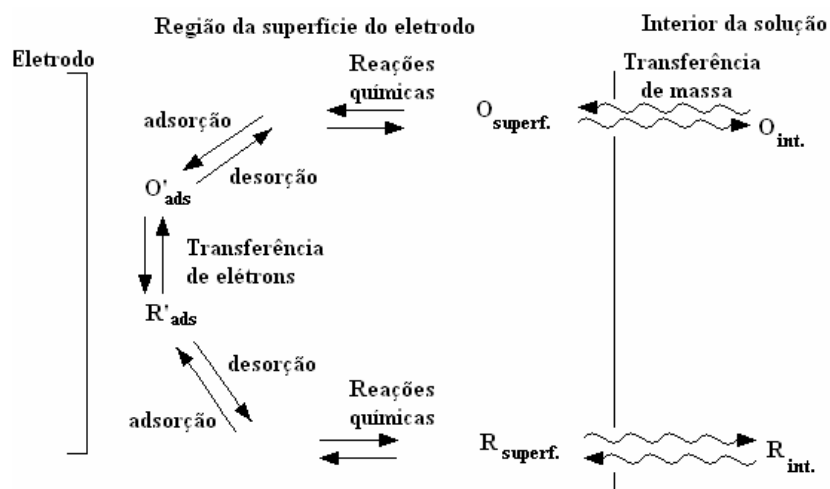


Figura 21 – Representação esquemática dos processos de transporte de massa e de transferência de carga que ocorrem na célula eletroquímica, na superfície do eletrodo de trabalho Erro! Indicador não definido.

É comum se ter um sobrepotencial  $\eta$  para aumentar a velocidade na qual uma reação ocorre no eletrodo, fornecendo-se também energia para íons que se movem na solução. Assim, a tensão total na célula ( $V$ ), necessária para dar início a mudanças químicas por eletrólise, é dada por:

$$V = E_e^C - E_e^A - |\eta_A| - |\eta_C| - iR, \quad (3)$$

onde  $\eta_A$  e  $\eta_C$  são os sobrepotenciais no ânodo e no cátodo, respectivamente.  $E_e^C$  e  $E_e^A$  são os potenciais de equilíbrio do cátodo e do ânodo e o termo  $iR$  é a queda de tensão ôhmica na solução. Em todas as células, os sobrepotenciais e a resistência do eletrólito são termos que devem ser minimizados, pois ambos variam com a corrente e de maneiras diferentes. Quando  $iR$  é pequeno, não há problema em se usar uma célula de dois eletrodos, pois esta contribuição pode ser minimizada através do seu desenho apropriado e da instrumentação. Mas quando a corrente ou a resistência da solução são altas,  $iR$  também é grande. Neste caso, o eletrodo de referência é colocado muito próximo da superfície do eletrodo de trabalho, e o potencial deste é controlado em função daquele, usando-se um potenciostato. O equipamento usado para monitorar a diferença de potencial entre os dois eletrodos possui uma impedância de entrada alta, de forma que uma corrente desprezível passa pelo eletrodo de referência. Como, essencialmente, nenhuma corrente passa pelo eletrodo de referência, seu potencial

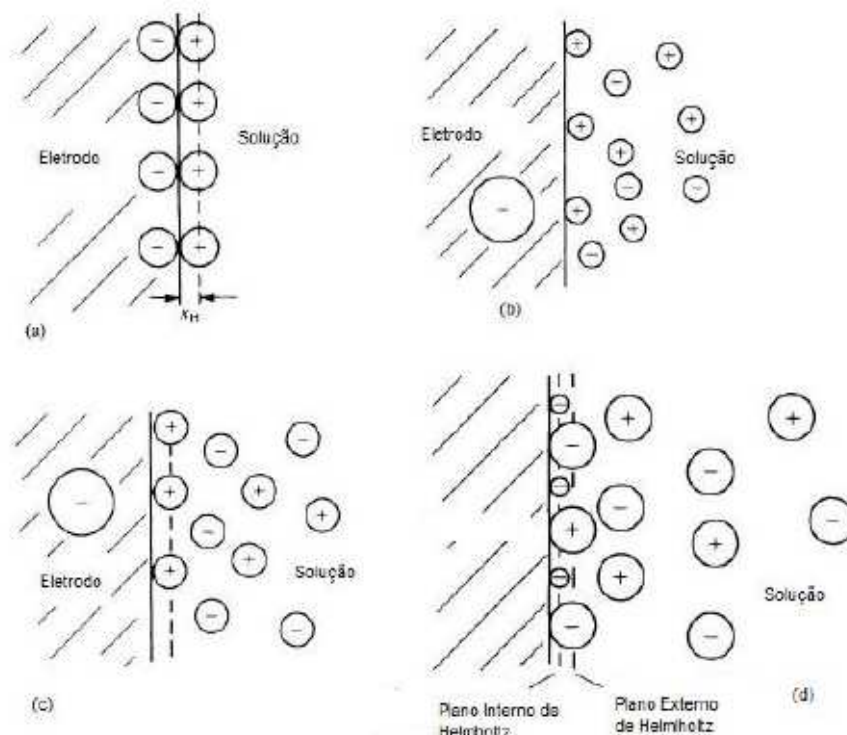
permanece constante e igual ao valor de circuito aberto. Assim, a contribuição da queda de potencial  $iR$  da solução, sobre o potencial medido, será mínima. O circuito direciona a corrente entre eletrodo de trabalho e o contra-eletrodo. Este eletrodo pode ser qualquer eletrodo de interesse, escolhendo-se usualmente um que não produza, por eletrólise, substâncias que possam alcançar a superfície do eletrodo e causar possíveis reações de interferência.

### 3.1.2 Modelos de Dupla Camada Elétrica

A primeira tentativa de descrever o arranjo espacial de cargas elétricas na interface eletrodo-eletrólito foi realizada por Helmholtz em 1853. Este modelo trata tal distribuição como um capacitor de placas paralelas. Na verdade somente uma das placas realmente existe, sendo formada pelo eletrodo, e a outra placa é formada por íons de mesmo sinal especificamente adsorvidos na interface. O plano paralelo ao eletrodo, que corta o centro dos íons adsorvidos a uma distância  $x_H$  do eletrodo é denominado plano interno de Helmholtz, no qual  $x_H$  a distância entre as placas do capacitor<sup>71</sup>.

Uma das limitações deste modelo é a não dependência do acúmulo de cargas na interface, com o potencial aplicado, pois para um capacitor de placas paralelas a capacitância depende exclusivamente de fatores geométricos. A Figura 22(a) mostra a disposição espacial das cargas segundo o modelo de Helmholtz.

Após a proposta feita por Helmholtz surgiu de maneira independente o modelo proposto por Gouy e Chapman (modelo da camada difusa). Este modelo tem seu foco principal justamente nos problemas do modelo de Helmholtz, pois Gouy e Chapman consideram a influência do eletrólito e do potencial aplicado na capacitância da dupla camada. Desta forma, a dupla camada não seria compacta, mas teria espessura variável, sendo que os íons podem se mover livremente. Os resultados experimentais obtidos se ajustam melhor a este modelo, mas não totalmente. A Figura 22(b) mostra a disposição espacial das cargas segundo o modelo da camada difusa.



**Figura 22: Modelos de dupla camada elétrica. (a) Modelo de Helmholtz. (b) Modelo de Gouy e Chapman. (c) Modelo de Stern. (d) Modelo de Grahame<sup>69</sup>.**

Outro modelo surgiu com Stern, que combinou o modelo de Helmholtz e Gouy-Chapman. Neste modelo Stern considerou que a dupla camada era formada por uma camada compacta próxima ao eletrodo e uma camada difusa que se estendia até o interior da solução. A distância  $x_H$  do eletrodo é onde ocorre a transição entre as duas zonas (compacta e a difusa). Neste modelo o plano que está a essa distância é denominado plano externo de Helmholtz. Fisicamente isto equivale a dois capacitores associados em série, um formado pela camada difusa e outro formado pela camada compacta. A Figura 22(c) mostra a dupla camada elétrica segundo o modelo de Stern. Mesmo Stern distinguindo os íons adsorvidos no eletrodo e os da dupla camada foi Grahame que desenvolveu o modelo que é constituído por três regiões: a região dos íons especificamente adsorvidos (íons mais próximos ao eletrodo), a região dos íons solvatados e não-especificamente adsorvidos e a região difusa que está fora do plano externo de Helmholtz. A Figura 22(d) mostra a dupla camada elétrica segundo o modelo de Graham.

### 3.1.3 Transporte de Massa

Nesta seção será apresentado o movimento dos íons entre cátodo e ânodo, que é de fundamental importância na dinâmica dos sistemas eletroquímicos, pois sempre é desejável que haja controle sobre os sistemas estudados.

O transporte de massa no interior do eletrólito quando um íon se move de um lugar para outro é descrito basicamente por três diferentes processos:

- *Difusão*: movimento espontâneo dos íons sob influência do gradiente de concentração, ou seja, de regiões de maior concentração para regiões de menor concentração, tendendo a anular o gradiente de concentração;
- *Migração*: movimento das partículas carregadas que estão sob influência de um campo elétrico externo;
- *Convecção*: transporte de massa devido ao gradiente de densidade do fluido (convecção natural), ou devido a movimentos de vibração e rotação dos eletrodos (convecção forçada).

Os processos de difusão e convecção podem ocorrer para todas as espécies presentes no eletrólito, entretanto a migração ocorre apenas para partículas eletricamente carregadas. A Figura 23 representa os três processos de transporte de massa em eletrólitos<sup>72</sup>.

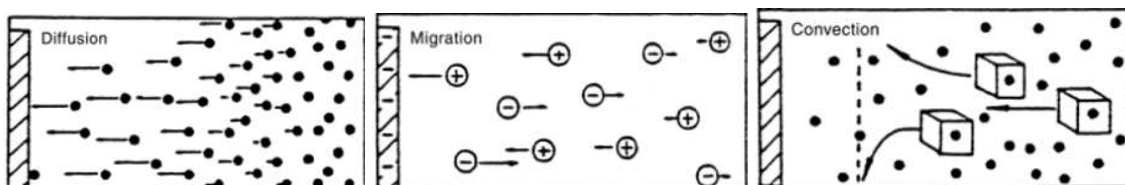


Figura 23 – Esquema dos três processos de transporte de massa no interior da solução<sup>72</sup>.

Durante o processo de redução dos íons no cátodo (considerando íons positivos e a célula eletrolítica) há uma diminuição na concentração na interface levando ao surgimento do gradiente de concentração, que por sua vez é responsável pelo processo de difusão dos íons da região mais concentrada para a região menos concentrada. O fluxo das espécies pode ser obtido pela primeira lei de Fick para a difusão, e pode ser escrita como:

$$J(x) = -D \frac{\partial C(x)}{\partial x}, \quad (4)$$

onde:

$J(x)$  é o fluxo das espécies ( $\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}\text{cm}^{-2}$ )

$D$  é o coeficiente de difusão ( $\text{cm}^2\text{s}^{-1}$ )

$\frac{\partial C(x)}{\partial x}$  é o gradiente de concentração ( $\text{mol}\cdot\text{cm}^{-4}$ )

A lei de Fick descreve bem o fluxo das espécies quando o gradiente de concentração é o parâmetro de maior relevância na equação do fluxo das espécies. Entretanto, na presença de um sobrepotencial aplicado externamente é necessário considerar também o efeito da migração iônica, pois há fluxo de espécies devido à presença do campo elétrico. Isso leva à adição de um termo extra na lei de Fick, que pode ser reescrita como:

$$J(x) = -D \frac{\partial C(x)}{\partial x} + t_N \left( \frac{i}{nF} \right), \quad (5)$$

onde o termo  $t_N \left( \frac{i}{nF} \right)$  representa a contribuição da migração iônica no fluxo total, sendo que,  $t_N$  é o número de transporte,  $i$  é a densidade de corrente ( $\text{Acm}^{-2}$ ),  $F$  é a constante de Faraday ( $\text{C}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) e  $n$  é a valência da espécie considerada.

Para que o efeito da migração iônica seja diminuído ou quase anulado, faz-se necessário utilizar um sal inerte, ácido ou base, escolhido de maneira apropriada para a faixa de sobrepotencial em que se deseja trabalhar. O sal é adicionado ao eletrólito em altas concentrações fazendo com que o número de transporte tenda a zero para as espécies eletroativas, pois o número de transporte representa a fração de corrente transportada por cada íon. Este número deve ser o menor possível para que o processo seja basicamente controlado por difusão<sup>73</sup>.

### 3.1.4 Voltametria Cíclica e Cronoamperometria

A técnica de voltametria cíclica é amplamente utilizada na obtenção de informações qualitativas das reações eletroquímicas que ocorrem nos eletrodos. Sua importância está na rapidez com que a informação sobre a termodinâmica, processos de oxidação e redução, cinéticas das reações de transferência de elétrons, processos de adsorção, são obtidas. Geralmente para a caracterização eletroquímica de um sistema, a técnica de voltametria cíclica é a primeira técnica empregada para que sejam

determinados os potenciais de oxidação e redução das espécies eletroativas. No caso da eletrodeposição de metais, é de fundamental importância determinar o potencial de redução ou na faixa de potencial em que a redução dos íons ocorre (em experimentos potenciostáticos). A escolha do potencial pode influenciar as reações que ocorrem no eletrodo de trabalho, alterando as características morfológicas e químicas do material eletrodepositado.

Voltametria cíclica, também chamada de ciclovoltametria, consiste em variar linearmente o potencial aplicado a um eletrodo estacionário imerso num eletrólito estático. Tal variação ocorre sempre em relação ao eletrodo de referência e pode ser repetida continuamente gerando vários ciclos. A Figura 24 mostra como varia o potencial imposto ao eletrodo de trabalho em relação ao tempo. Durante o ciclo de variação do potencial, o potenciostato mede a corrente que flui no eletrodo de interesse, obtendo como resposta um gráfico chamado de voltamograma cíclico ( $I \times V$ ). Este gráfico depende de parâmetros químicos físicos como, por exemplo, a concentração do eletrólito e a velocidade de varredura.

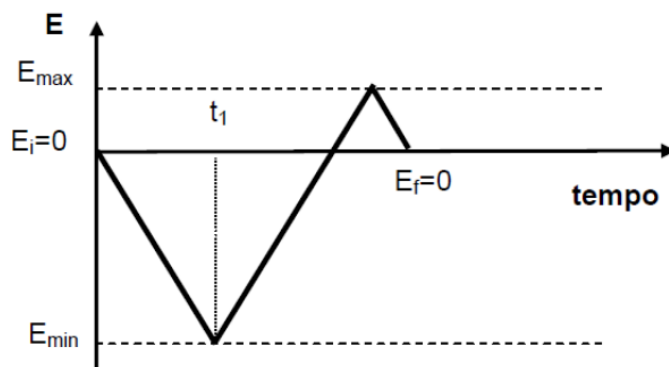
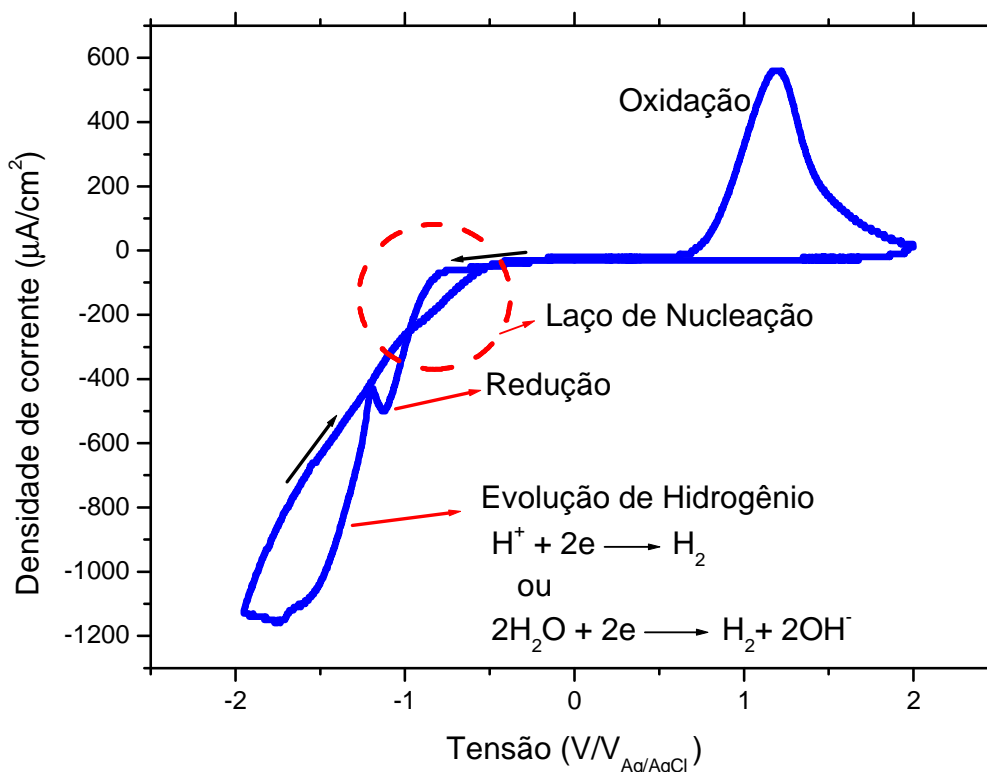


Figura 24 – Representação da forma do potencial imposto ao eletrodo de trabalho durante a obtenção de um voltamograma cíclico<sup>74</sup>

A amplitude do potencial depende do que se deseja estudar. Devido à versatilidade da técnica é possível chegar a altos potenciais, sendo que a limitação é basicamente instrumental.



A Figura 25 mostra um típico voltamograma cíclico com apenas um ciclo, sob um potencial que varia de acordo com a função mostrada na Figura 19, obtido a partir de uma solução aquosa contendo  $\text{VOSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ .



**Figura 25 – Voltamograma cíclico evidenciando a formação do depósito, evolução de hidrogênio e oxidação do eletrodo. Este voltamograma foi obtido utilizando-se uma solução de 4 mmol/L de  $\text{VOSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  com um pH de 4,20.**

A varredura de potencial ocorre na direção de potenciais negativos para que seja possível identificar a faixa de potencial em que ocorrerá redução de íons no eletrodo. Essa redução ocorre somente a partir de um potencial inicial  $E$ . Se a varredura inicia em um potencial menos negativo que  $E$  não há redução ocorrendo no eletrodo, logo não há corrente fluindo na célula.

À medida que o potencial se torna mais negativo e atinge o potencial  $E$  a corrente faradaica (corrente catódica) aumenta abruptamente devido à reação de redução dos íons no eletrodo. Os íons próximos à superfície do eletrodo são consumidos na reação de redução, e supridos pelos processos de difusão e migração na solução, embora o regime seja dominado pela difusão. Em determinado momento a corrente diminui, pois a taxa de redução supera a taxa de difusão, voltando a aumentar rapidamente devido à evolução de hidrogênio. Após alcançar o potencial de reversão pode-se formar na volta o laço de nucleação conforme Figura 25. Esse laço mostra que é possível reduzir os íons com um gasto menor de energia, pois o substrato está revestido com

depósito. Em potenciais menos negativos há a presença de uma corrente anódica (corrente positiva) devida à remoção do depósito ou oxidação do eletrodo.

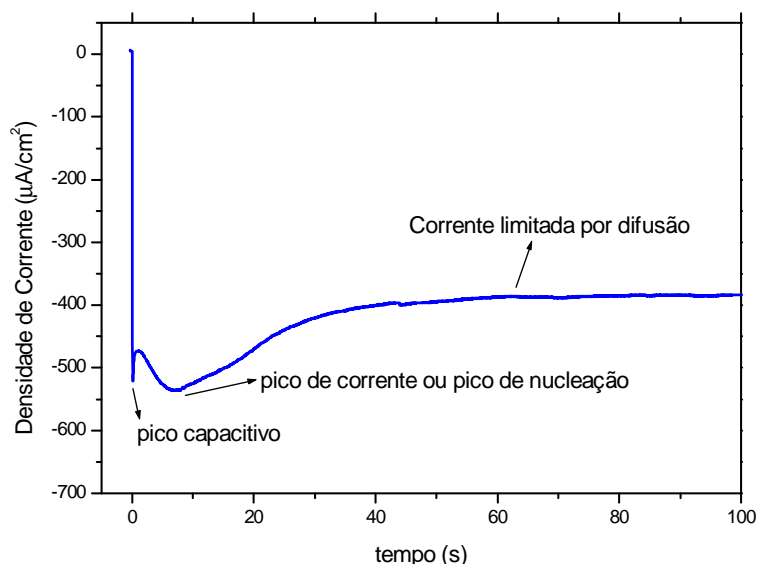
Para que seja possível eletrodepositar um material potenciostaticamente é necessário escolher o potencial na faixa de redução, ou seja, onde ocorreu o aumento brusco na corrente conforme visualizado na Figura 25, e fixá-lo, medindo a corrente que flui na célula em função do tempo. O que se obtém como resposta é o transiente de corrente. Essa técnica também chamada cronoamperometria e permite controlar parâmetros importantes durante a eletrodeposição tais como: carga eletrodepositada e conseqüentemente a espessura do depósito, além da cinética de reação. Uma análise mais detalhada dos transientes fornece informações importantes sobre o modo de crescimento do depósito ou processos de nucleação.

O potencial de redução  $E(M^{Z+}/M)$  da reação eletroquímica  $M^{Z+} + Ze^- \leftrightarrow M$  é dado por:

$$E\left(\frac{M^{z+}}{M}\right) = E^0\left(\frac{M^{Z+}}{M}\right) + \frac{RF}{zF} \ln\left(\frac{a_{M^+}}{a_M}\right) \quad (6)$$

Esta equação é conhecida como Lei de Nernst<sup>75</sup>. Esta equação mostra que o potencial de Nernst depende da concentração dos íons metálicos. Os símbolos na Equação 6 são:  $E^0(M^{Z+}/M)$  é a energia padrão redox da reação medida com respeito ao potencial de referência;  $R$  é a constante dos gases ideais ( $R = 8,32 \text{ J/mol}$ );  $T$  é a temperatura ( $T = 298 \text{ K}$ );  $z$  número de elétrons trocados;  $F$  constante de Faraday ( $F = 96500 \text{ C/mol}$ );  $a_{M^+}$  atividade dos íons metálicos; e  $a_M$  atividade de um metal puro (convencionalmente  $a_M = 1$ )

A Figura 26 mostra um típico transiente de corrente obtido em uma eletrodeposição potenciostática no potencial catódico de -1,1V em relação ao eletrodo Ag/AgCl, para o mesmo eletrólito do voltamograma anterior. No início do processo a densidade de corrente aumenta devido ao consumo dos íons próximos ao eletrodo, atingindo um valor máximo em um dado instante, caracterizando a formação dos núcleos de depósito. A partir desse instante a corrente passa a ser limitada pela difusão iônica da camada difusa à região próxima ao eletrodo, o que leva à diminuição da corrente.



**Figura 26 – Transiente de corrente obtido em uma deposição potencioestática no potencial de -1,1 V/V<sub>Ag/AgCl</sub> de um filme contendo 8 mmol/L de VOSO<sub>4</sub>.xH<sub>2</sub>O sobre silício.**

Nesta tese foram utilizados dois substratos. Primeiramente, para a realização dos estudos preliminares, o substrato escolhido foi um substrato condutor de aço inox, visto o custo mais elevado dos substratos semicondutores. Posteriormente, escolheu-se um substrato semiconductor de silício (001). As próximas duas seções detalharão o processo de preparo das amostras de aço inox e de silício respectivamente. Ao término do processo do preparo, estas amostras serão chamadas de eletrodo de trabalho.

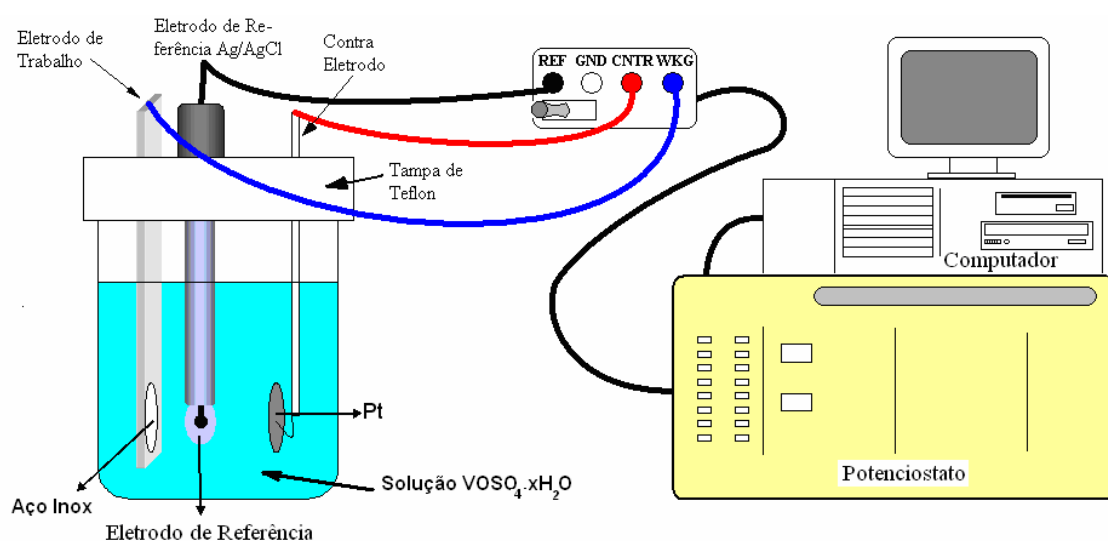
### 3.1.5 Preparação de amostras

Nesta seção serão descritos os procedimentos para o preparo das amostras. As soluções utilizadas serão todas formadas a partir do reagente VOSO<sub>4</sub>. xH<sub>2</sub>O (Sigma-Aldrich) dissolvidos em água bidestilada sem qualquer introdução de aditivos. Detalhes específicos como concentração, pH e temperatura serão apresentados junto ao Capítulo 4. Na seqüência serão apresentados os procedimentos para o preparo dos substratos de aço inox e Si(001).

#### 3.1.5.1 Substrato de Aço Inox

Inicialmente utilizou-se como substrato uma folha comercial de aço inox com espessura 0,15 mm, cortada em quadrados de aproximadamente 28 mm de lado. A superfície do substrato cortado é então polida mecanicamente com alumina e algodão. A amostra, já cortada, é colocada sobre uma chapa condutora e ambos cobertos com uma fita adesiva (3M®) que possui um orifício de aproximadamente 1 cm<sup>2</sup> de área de forma

a torná-la um eletrodo de trabalho com área de depósito limitada pelo orifício. O eletrodo de trabalho então é inserido num sistema composto por um Potenciostato/Galvanostato (EGG273A), um becker (Pyrex® 250ml), uma tampa de Teflon® com orifícios destinados aos eletrodos de referência, contra eletrodo e eletrodo de trabalho. Um computador conectado ao sistema por uma placa GPIB faz a leitura e armazenamento das medidas como mostrado na Figura 27. O equipamento usado na eletroquímica (Potenciostato/Galvanostato e computador) está localizado no Laboratório de Nanoestruturas para Sensores (LANSEN) na Universidade Federal do Paraná (UFPR)



**Figura 27 – Esquema da montagem do equipamento para a eletrodeposição. À esquerda célula eletroquímica, no centro o eletrômetro e à direita, potenciostato e computador.**

### 3.1.5.2 Substrato de Si (001)

A preparação das amostras de silício torna-se diferente, pois o esse material não possui as características metálicas e condutoras do aço inox. O silício é um semicondutor que impossibilita a passagem da corrente somente com um contato direto com a chapa inoxidável condutora fixada pela fita adesiva (eletrodo de trabalho). O processo inicia-se utilizando substratos comerciais de silício tipo-p (dopados com boro), polidos de um dos lados, com orientação (001), adquiridos da Virginia Semiconductor, Inc. USA. Os discos de silício são cortados com ponta de diamante produzindo pedaços retangulares com aproximadamente 10 mm<sup>2</sup>. A resistência elétrica (R) das lâminas possui valor  $\geq 10 \Omega$  à temperatura ambiente

Durante a preparação do substrato de silício uma das etapas de extrema importância é a limpeza, pois para se utilizar substratos semicondutores em eletroquímica deve-se evitar a contaminação com resíduos ou substâncias orgânicas. A finalidade é garantir a produção de amostras com bom padrão de reprodutibilidade e com boas características químicas e morfológicas. Depois de cortadas, as lâminas de silício são inseridas dentro de um becker contendo álcool isopropílico, e levadas ao ultrassom, no qual permanecem por cinco minutos, para a remoção de resíduos de partículas em suspensão. Estando livre desses contaminantes as lâminas são enxaguadas com água bidestilada e levadas, de 2 a 5 segundos, numa solução de concentrada de ácido fluorídrico (48% PA) para a remoção da camada de óxido nativo ( $\text{SiO}_2$ ), presente na superfície do silício. Além de remover o óxido, esse procedimento torna a superfície do silício passivada ao deixar as ligações pendentes na superfície saturadas por átomos de hidrogênio<sup>76</sup>.

Após a limpeza, é aplicada na superfície rugosa (ou não polida) do silício a liga eutética gálio-alumínio, que torna ôhmica a junção metal-semicondutor. Em seguida o substrato é colado, com cola à base de prata, em uma lâmina de aço inoxidável, que por sua vez é recoberta com fita adesiva (3M®), deixando exposto apenas o substrato de silício como mostrado na Figura 28. Isto constitui o chamado eletrodo de trabalho.

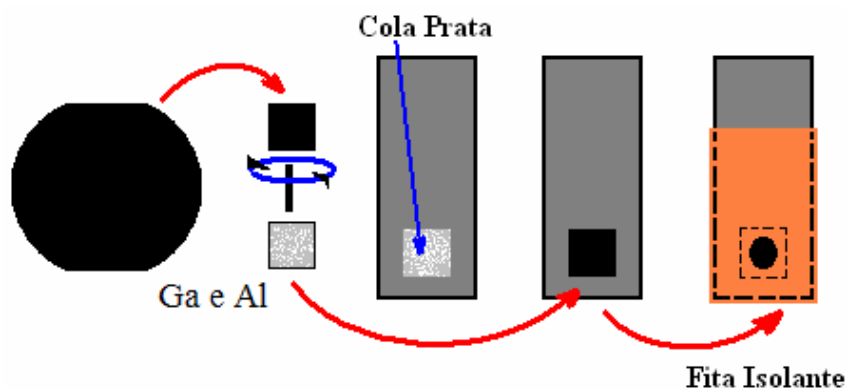
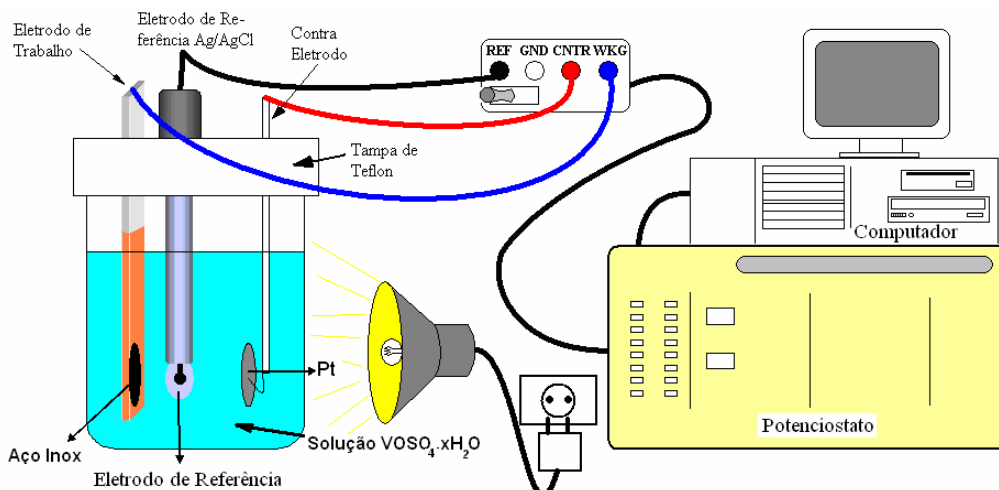


Figura 28– Esquema da montagem do substrato de Si na lâmina de aço inoxidável.

O eletrodo de trabalho é inserido num becker (Pyrex® 250ml) com uma tampa de Teflon® com orifícios destinados aos eletrodos de referência, contra eletrodo e eletrodo de trabalho. O sistema é conectado a um Potenciostato/Galvanostato (EGG273A) que se comunica com um computador, conectado ao sistema por uma placa GPIB, fazendo a leitura e armazenamento das medidas conforme Figura 29. O sistema composto pelo eletrodo de trabalho, eletrodo de referência, contra-eletrodo e becker contendo o sal de  $\text{VOSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , é inserido em uma câmara escura. Dentro da câmara há

uma lâmpada dicróica de 12 V – 50 W que ilumina todo o sistema na faixa da luz visível entre 400 nm e 700 nm. Isto faz-se necessário devido à utilização do silício como eletrodo de trabalho. Sob iluminação há geração de portadores de carga elétrica da banda de valência para a banda de condução. Desta forma há oferta suficiente de elétrons para a solução tornando possível a redução de íons na superfície do substrato semiconductor com taxas relativamente elevadas.



**Figura 29 – Esquema da montagem do equipamento para a eletrodeposição foto-assistida sobre silício. À esquerda célula eletroquímica, no centro o eletrômetro e a fonte de luz. À direita, potenciostato e o computador.**

### 3.2 Difração de Raios-X

O difratômetro é o instrumento utilizado para fazer a análise de difração de raios-x<sup>77,78,79</sup> (técnica que examina a estrutura cristalina do material) e está representado esquematicamente na Figura 30. Ele é normalmente utilizado com radiação monocromática.

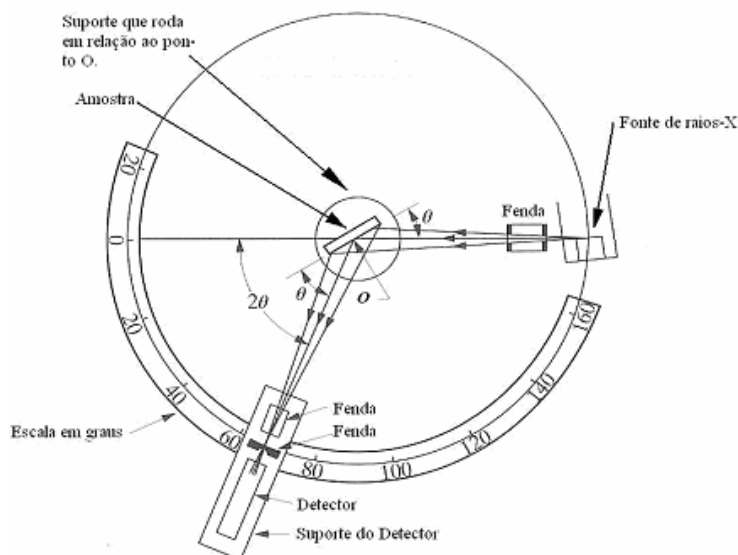


Figura 30 – Representação esquemática de um Difratorômetro<sup>77</sup>.

Basicamente a fonte de raios-x funciona gerando radiação através da colisão de elétrons num alvo metálico de alta pureza. Esta colisão faz com que os elétrons mais internos sejam arrancados do átomo, por consequência, elétrons de camadas mais próximas decaem emitindo raios-x. O alvo metálico utilizado no difratômetro onde foram feitas as nossas medidas foi o cobre, tendo como característica, quando bombardeado por elétrons com energia de 40 keV, o fato de possuir uma forte linha de emissão do  $CuK\alpha$  com comprimento de onda de 0,15418 nm. Quando um feixe de raios-X entra num cristal ocorre a difração, e os elétrons deste são forçados a vibrar devido à oscilação dos campos do feixe incidente emitindo radiação em todas as direções formando um campo de ondas na amostra. Em certas direções, as ondas espalhadas sofrem interferência construtiva, e em outras, interferência destrutiva. Quando ocorre a interferência construtiva o feixe difratado permite identificar os planos cristalinos do metal analisado como mostrado na Figura 31 abaixo:

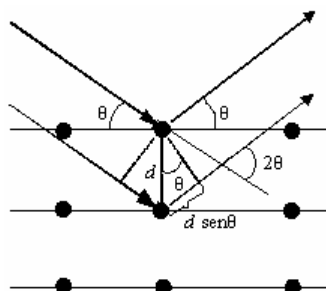


Figura 31– Representação esquemática dos planos cristalinos da difração de raios-x.

A equação que relaciona a estrutura cristalina e a condição geométrica para ocorrer a difração é dada por:

$$2d\sin\theta = n\lambda . \tag{7}$$

Essa equação é conhecida como a lei de Bragg, e mostra a dependência do ângulo de difração  $\theta$  como o comprimento de onda  $\lambda$  dos raios-X e da distância  $d$  entre os planos. Podemos ainda, analisando a difração de raios-X de um material, calcular a média do tamanho de grãos desse material (ver Figura 32).

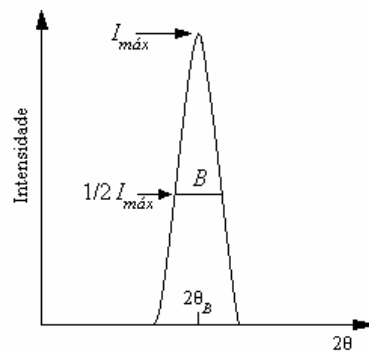


Figura 32– Medida de  $B$  no pico de difração de um cristal.

A fórmula de Scherrer, que permite o cálculo direto da média do comprimento de coerência ( $L$ ) do cristal (região cristalina livres de defeitos), é dada ao longo da direção de espalhamento por:

$$L = \frac{0,9\lambda}{B \cos \theta_B} , \tag{8}$$

onde  $B$  (usualmente medido em graus) deve ser considerado em radianos. Para amostras policristalinas, cujo tamanho de grão é muito pequeno, é razoável correlacionar o comprimento de coerência com o tamanho de grão desde que  $B$  exceda a divergência instrumental.

O equipamento usado para analisar as amostras por difração de raios-X foi um difratômetro Shimadzu XRD-7000 que está localizado no Laboratório Institucional de Difração de Raios-X no Departamento de Física da UFPR. O difratômetro foi operado a 40 kV e 30 mA, com radiação Cu  $K\alpha$  usando a varredura  $\theta$ - $2\theta$  na geometria Bragg-Brentano. O intervalo  $2\theta$  varrido foi de  $10^\circ$  a  $120^\circ$ , para o substrato de aço inox, e de  $20^\circ$  a  $60^\circ$ , para o substrato de Si (001). A velocidade da varredura utilizada foi de 0,5 graus/min com um tempo de contagem de 7,2 segundos por ponto. Além disto, a



otimização da orientação das amostras de silício foi realizada pela maximização referente à difração proibida pelo fator de estrutura para o plano (002) do silício.

### **3.3 Microscópio Eletrônico de Varredura**

A técnica de microscopia eletrônica varredura<sup>80</sup> permite a visualização de superfícies em altas magnificações. O princípio de funcionamento consiste na emissão de um feixe de elétrons de um filamento de tungstênio, sob uma diferença de potencial que pode variar de 0,5 a 30 kV. Essa diferença de potencial acelera os elétrons (primários) até a superfície das amostras, e como resultado da interação do feixe com a amostra ocorrem concomitantemente uma série de fenômenos, como por exemplo, a emissão de elétrons secundários, elétrons Auger, elétrons retroespalhados, emissão de raios-X característicos e luminescência, sendo que todos estes sinais são captados por detectores específicos. Desta forma, micrografias da superfície, composição e cristalografia da amostra podem ser determinadas.

O feixe de elétrons proveniente do filamento é convergido por um conjunto de lentes magnéticas para uma pequena área ou microvolume da amostra. O feixe varre a amostra lateralmente por meio das bobinas de deflexão ou varredura e um detector registra os elétrons secundários em sincronia com a varredura do monitor, onde as imagens são construídas. Esses elétrons possuem energia inferior a 50 eV e são provenientes de uma camada de 50 nm da superfície da amostra, possibilitando a formação da imagem. A Figura 33 mostra o esquema básico de um microscópio eletrônico de varredura.

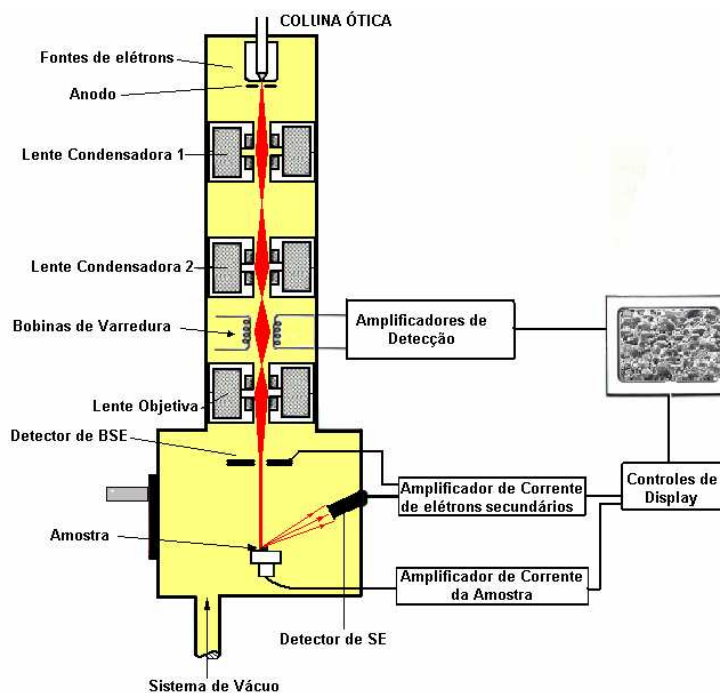


Figura 33 – Desenho esquemático do MEV.

O equipamento utilizado para efetuar a coleta de imagens por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foi um microscópio Jeol JSM-6360LV que está localizado no Centro de Microscopia Eletrônica (CME) na Universidade Federal do Paraná (UFPR). O microscópio, com resolução máxima de 3 nm, está equipado com um detector de espectroscopia por dispersão em energia (Energy Dispersion Spectroscopy-EDS). Todas as amostras, antes de serem analisadas, foram fixadas com cola prata ou fita dupla face de cobre sobre um porta amostras metálico e metalizadas com ouro por um metalizador Balzers SCD030.

### 3.4 Microscopia Eletrônica de Transmissão

O microscópio eletrônico de transmissão<sup>81</sup> (MET) funciona basicamente com uma fonte de emissão de elétrons acelerados entre o cátodo e o ânodo. Uma vez acelerados, os elétrons divergentes passam por lentes condensadoras cuja função é torná-los paralelos para que incidam perpendicularmente sobre a amostra. Ao incidirem sobre a amostra há basicamente três tipos de feixes que irão emergir: feixe diretamente transmitido sem mudanças relevantes em relação ao feixe incidente; feixe devido ao espalhamento elástico, ou seja, o feixe difratado que obedece a lei de Bragg; e o feixe espalhado inelasticamente devido à interação com os elétrons dos átomos da amostra. No modo imagem, ao emergir da amostra, o feixe passa através de uma abertura, na

qual somente o feixe transmitido passará pelas outras lentes, cuja função é ampliar a imagem. No modo difração do MET, a corrente da objetiva é alterada deslocando o plano focal da imagem para a posição do plano imagem no modo imagem. Deste modo, não é utilizada a abertura como feito no modo imagem, gerando assim a imagem do plano focal no local onde era formada a imagem pela lente objetiva, a qual é amplificada pelas lentes projetoras e não utilizando a abertura, como feito no modo imagem, gerando assim a imagem do plano focal, a qual é amplificada pelas lentes projetoras. Uma vez que os feixes de elétrons são invisíveis ao olho, a imagem é revelada pela projeção dos elétrons sobre uma tela fluorescente ou sobre uma película fotográfica. O desenho esquemático do MET está representado na Fig. (34).

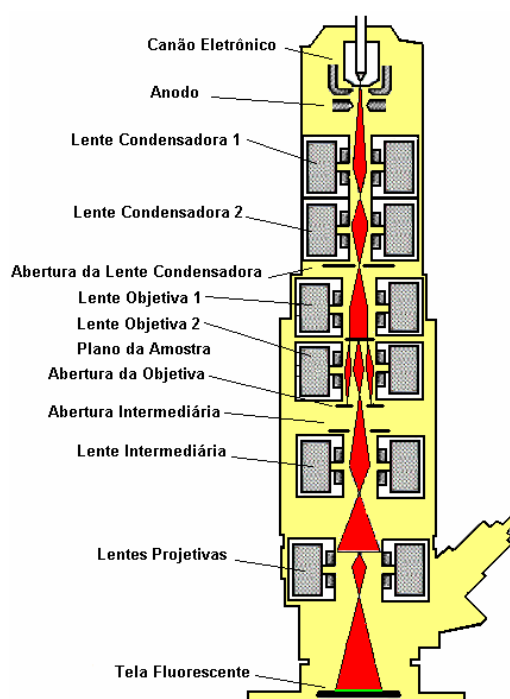


Figura 34 – Desenho esquemático do caminho do feixe de elétron no MET.

O equipamento utilizado para efetuar a coleta de imagens por Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) foi um microscópio Jeol JEM 1200EX-II que está localizado no Centro de Microscopia Eletrônica (CME) na Universidade Federal do Paraná (UFPR). O microscópio, com resolução máxima de 0,2 nm e capacidade operacional de até 120 kV, está equipado com uma câmera digital CCD (charge coupled device). Todas as amostras, antes de serem analisadas, foram raspadas sobre uma grade metálica de cobre com 200 “*mesh*” e revestidas com uma fina película de carbono. Posteriormente as amostras foram inseridas no porta amostras do microscópio.

### 3.5 Espectroscopia de Fotoelétrons

O princípio básico da técnica de Espectroscopia de Fotoelétrons (XPS) consiste em incidir fótons de raios-x com uma energia  $h\nu$  na superfície da amostra, de modo que eles transfiram sua energia para os elétrons próximos à superfície. Esses elétrons com energias de ligação características são excitados e alguns são ejetados da superfície do sólido com uma energia cinética  $E_B = h\nu - E_C - \Phi$  (ver Figura 35 (a)). Uma fração desses fotoelétrons é coletada através de um sistema de lentes eletrostáticas e filtros de energia, que os levam a um analisador de energia, ao final do qual se encontra um detector. Todo esse aparato instrumental precisa ficar num ambiente de ultra-alto vácuo para que os fotoelétrons preservem suas energias e tenham um livre caminho médio suficientemente longo para alcançar o detector.

A técnica de XPS é caracterizada como uma técnica de análise superficial. Na Figura 36 é mostrado o gráfico do livre caminho médio versus a energia cinética dos elétrons. Este livre caminho médio representa a profundidade de escape do elétron em relação à superfície da amostra.

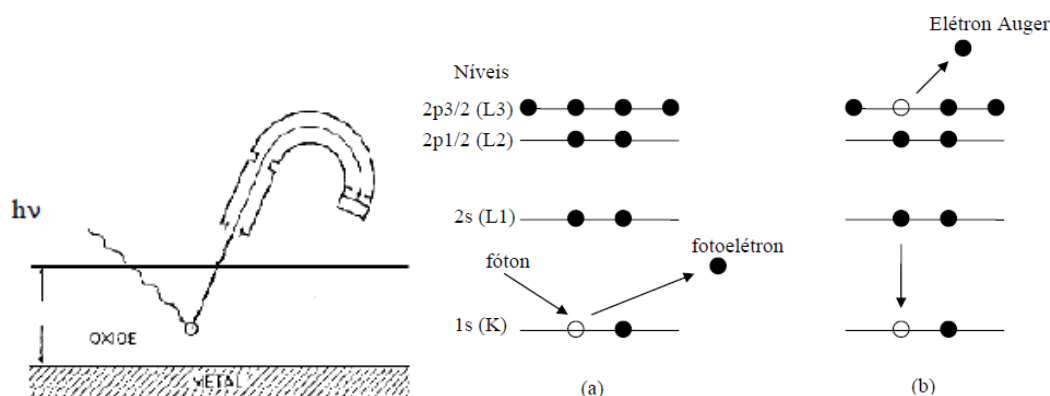


Figura 35 – Esquema representativo do (a) processo de emissão do XPS, e (b) mecanismo de decaimento devido ao “buraco” no caroço do átomo durante a fotoemissão.

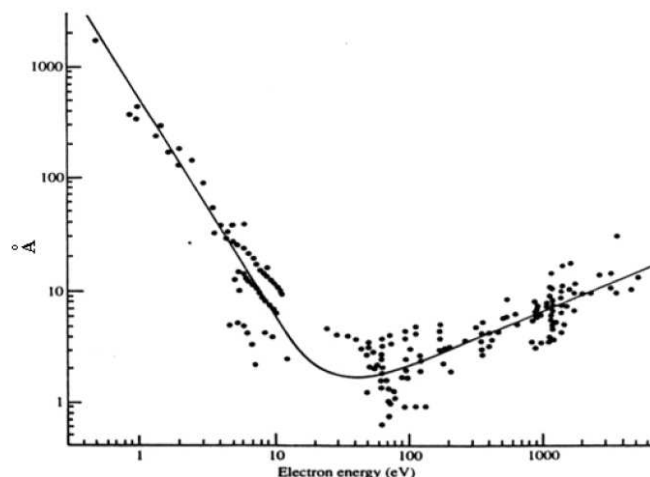


Figura 36 – Gráfico do livre caminho médio versus a energia cinética dos elétrons [www.ifa.au.dk].

Usualmente, há disponível uma fonte dual de fótons de raios-x (Mg e Al) para promover o processo de fotoemissão, sendo uma utilizada de cada vez. As linhas principais de emissão desses materiais são a Mg  $K_{\alpha}$  com energia de 1253,6 eV e a Al  $K_{\alpha}$  com energia de 1486,6 eV. Estas energias são suficientes para excitar e ejetar uma boa parte dos elétrons das camadas eletrônicas dos átomos da Tabela Periódica. No detector (“channeltron”), os fotoelétrons que chegam são contados. O espectro característico do XPS, fornecido pela intensidade do sinal detectado (taxa de fotoelétrons que incidem no detector) *versus* a energia cinética (convertida em energia de ligação através da equação (9)), é mostrado na Figura 35.

Juntamente com o processo de emissão de fotoelétrons, ocorrem outros fenômenos devidos à ionização do átomo (fotoionização). Um destes fenômenos, representado na Figura 35 (b), ocorre quando o fotoelétron é emitido de um nível interno do átomo, deixando um estado eletrônico vazio (buraco). Eventualmente, pode ocorrer o preenchimento deste buraco, por um elétron de uma camada superior, juntamente com a emissão de um elétron. Os elétrons emitidos através deste mecanismo são chamados de elétrons Auger, cujas linhas de emissão podem ser vistas no espectro mostrado na Figura 37.

A energia referente ao fotoelétron emitido de um estado de energia ligado, que deixou seu estado eletrônico sem alterar a configuração antes da fotoionização, é  $E_b$ , muitas vezes chamada de energia de Koopman (ou energia de ligação). Desta forma, a energia cinética ( $E_c$ ) do elétron fotoemitido pela amostra é igual a

$$E_B = h\nu - E_C - \Phi, \quad (9)$$

onde  $E_C$  é a energia cinética do fotoelétron emitido,  $h$  é a constante de Planck ( $h = 6,626 \times 10^{-34}$  J.s),  $\nu$  é a frequência,  $h\nu$  é a energia do fóton,  $E_B$  é a energia de ligação do elétron ao átomo e  $\Phi$  a função trabalho do material. Essa energia de ligação  $E_B$  citada anteriormente é também conhecida como energia de Koopman<sup>82</sup>. A função trabalho do espectrômetro pode contribuir com a adição de alguns eV no valor da energia de ligação do elemento analisado.

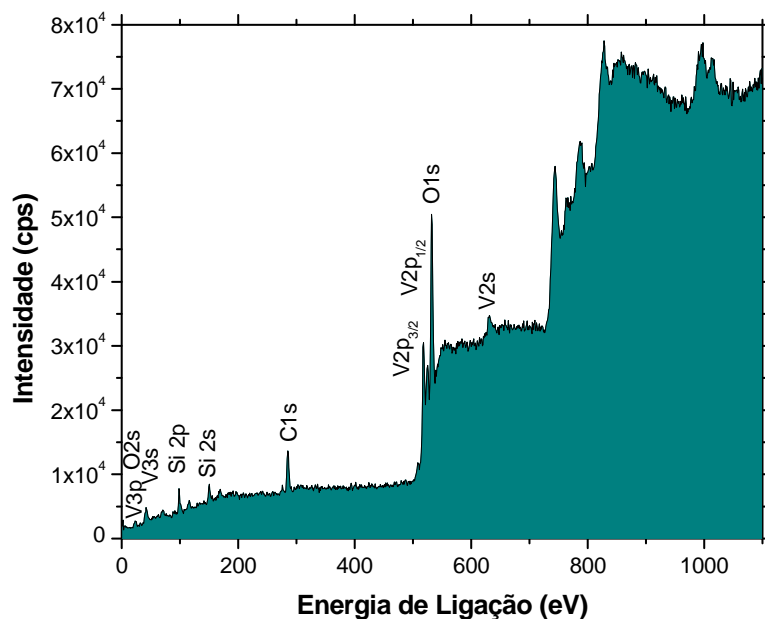


Figura 37 – Espectro característico do XPS, para uma amostra de  $V_2O_{5-\delta}.H_2O$ .

Considerando uma configuração de átomo livre, o buraco formado na banda de valência pelo fotoelétron emitido faz com que os outros elétrons se arranjam de tal forma a se adaptarem a nova configuração. A diferença na energia devido a esta configuração é representada por uma alteração de relaxação intra-atômica  $E_a$ , que adicionando ao teorema de Koopman, temos

$$E_B = h\nu - E_C - \Phi + E_a . \tag{10}$$

Como resultado desta ionização é gerado um estado de energia abaixo do estado fundamental. Promovendo assim uma linha de emissão menos energética, chamada de “shake-up”, porém de intensidade menor que a linha de emissão da energia de banda analisada. Esta linha de emissão é geralmente de poucos eV abaixo da linha de emissão principal.

Existe ainda a possibilidade de se formar “plasmons” na superfície da amostra durante o processo de fotoemissão, devido à existência dos estados excitados da

matéria, formando então linhas de emissão satélites, alguns eV mais energéticas que a linha de emissão principal.

Linhas de baixas intensidades ocorrem em regiões de energia de banda pequena do espectro (0-15 eV), referente à banda de valência, ocupado por elétrons de baixa energia de ligação. Nesta região do espectro há níveis de energia (ou linhas de emissão) muito próximos que nos dão a estrutura de banda.

Um espectro XPS característico, que varre desde a energia mínima até a energia máxima dos fotoelétrons, permite fazer uma análise quantitativa da composição atômica superficial da amostra, através da área integrada dos níveis de energia relacionados a cada elemento. Um software comercial da fabricante (VG Microtech) com os parâmetros do próprio espectrômetro é usado para realizar essas análises composicionais. A identificação dos níveis de energia de todos os elementos químicos aqui tratados foram retirados do *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*<sup>82</sup>.

A análise individual de cada nível de energia, possibilita estudar a(s) vizinhança(s) química(s) a que se encontra ligado o elemento, seja através do deslocamento em energia da centróide do espectro (deslocamento químico), seja pela decomposição do espectro (sobrepostos) referente a cada nível de energia a que esteja ligado o fotoelétron.

O equipamento usado para efetuar a coleta dos dados desta tese é um espectrômetro VG Microtech ESCA 3000 que está localizado no Laboratório de Superfícies e Interfaces (LSI) na Universidade Federal do Paraná (UFPR). A análise foi feita utilizando fonte de raios-x Al K<sub>α</sub> de 1486,6 eV a uma corrente de emissão de 20 mA e um potencial de 15 kV. Os fotoelétrons foram coletados em um analisador semi-hemisférico com resolução de 0,8 eV. As correções nas linhas de emissão dos dados coletados foram corrigidas pelo carbono (C 1s) a 284,5 eV. Foram utilizados íons de argônio durante 30 minutos para uma taxa de desbaste aproximada de 100 Å/h. As análises dos dados e a decomposição dos espectros gerados foram feitas utilizando o programa SPD32 e o software VGX900-W, acoplados ao equipamento.

### **3.6 Espectroscopia de Absorção de Raios-X**

A técnica XAFS (*X-Ray Absorption Fine Structure*)<sup>83</sup> é capaz de extrair informação detalhada acerca das distâncias interatômicas que separam um determinado átomo central em análise, dos seus imediatos vizinhos, o número e natureza destes.

Absorção de raios-X de estrutura fina (XAFS) refere-se aos detalhes de como raios-X são absorvidos por um átomo nas energias próximas e acima das energias de ligação dos níveis internos desse átomo. Medidas de XAFS são relativamente diretas, desde que se tenha uma fonte de raios-X com intensidade e energia ajustáveis

A luz de uma fonte síncrotron é produzida quando cargas elétricas aceleradas até velocidades relativísticas são defletidas por campos magnéticos. Essas cargas (em geral elétrons ou pósitrons) percorrem uma órbita fechada dentro de um sistema de ultra-alto-vácuo, o que dá origem à expressão anel de armazenamento.

Quando raios-X incidem em uma amostra, o campo elétrico oscilante da radiação eletromagnética interage com elétrons ligados a um átomo. A radiação será então ou espalhada por esses elétrons, ou absorvida excitando os elétrons. A Figura 38 ilustra os processos envolvidos na interação de raios-X com um material.

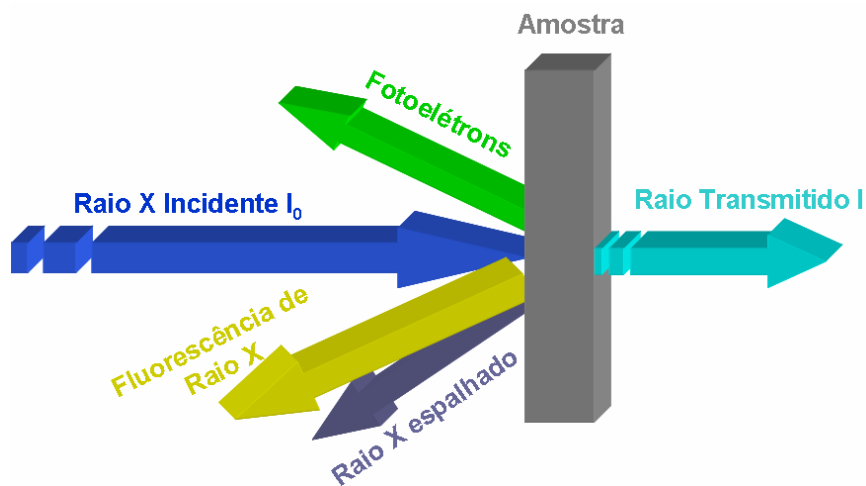


Figura 38: Processos envolvidos na interação de raios X com a matéria.

Um feixe monocromático de raios-X de intensidade  $I_0$  passando através de uma amostra de espessura  $x$ , será reduzido à intensidade  $I$  de acordo com a Lei de Beer<sup>84</sup>:

$$I = I_0 e^{-\mu x} \quad (11)$$

onde  $\mu$  é o coeficiente linear de absorção, que dá a probabilidade do raio-X ser absorvido, e que depende do tipo do átomo e da densidade  $\rho$  do material.

Em certas energias a absorção pode aumentar intensamente, originando a borda de absorção. A borda de absorção ocorre quando a energia do fóton incidente é suficiente para causar excitação de um elétron, de uma camada interna de um átomo absorvedor para um estado *continuum*, isto é, produzir o efeito fotoelétrico. Assim, as energias da radiação absorvida nas bordas correspondem às energias de ligação dos



elétrons nas camadas K, L, M, etc., do elemento absorvedor. As bordas de absorção são classificadas de acordo com sua energia, em K, L<sub>1</sub>, L<sub>2</sub>, L<sub>3</sub>, M<sub>1</sub>, ..., correspondendo às excitações de um elétron dos orbitais (estados) 1s (<sup>2</sup>S<sub>1/2</sub>), 2s (<sup>2</sup>S<sub>1/2</sub>), 2p (<sup>2</sup>P<sub>1/2</sub>), 2p (<sup>2</sup>P<sub>3/2</sub>), 3s (<sup>2</sup>S<sub>1/2</sub>), ..., respectivamente.

Existem dois principais mecanismos para o decaimento de um átomo no estado excitado após a absorção de raios-X. O primeiro é a fluorescência de raios-X (Figura 39), no qual um elétron de uma camada interna de maior energia preenche um buraco numa camada mais interna, emitindo um fóton de raio-X de energia definida. As energias emitidas são características do átomo, e podem ser usadas para identificar átomos em um sistema, e quantificar suas concentrações<sup>84</sup>. Por exemplo, um elétron saltando da camada L<sub>3</sub> para a camada K dá origem à linha de fluorescência K<sub>α1</sub> (ver Figura 39).

O segundo processo para o decaimento é o Efeito Auger, no qual um elétron salta para uma camada mais interna, transferindo a energia para um outro elétron que é ejetado do átomo para o *continuum*, gerando um elétron Auger (ver Figura 38).

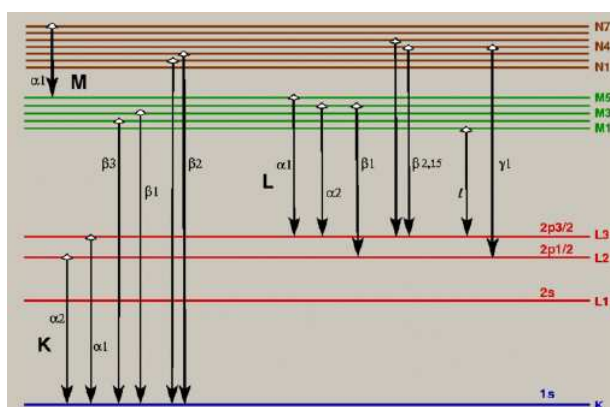


Figura 39: Transições eletrônicas das linhas de emissão para um elemento qualquer.

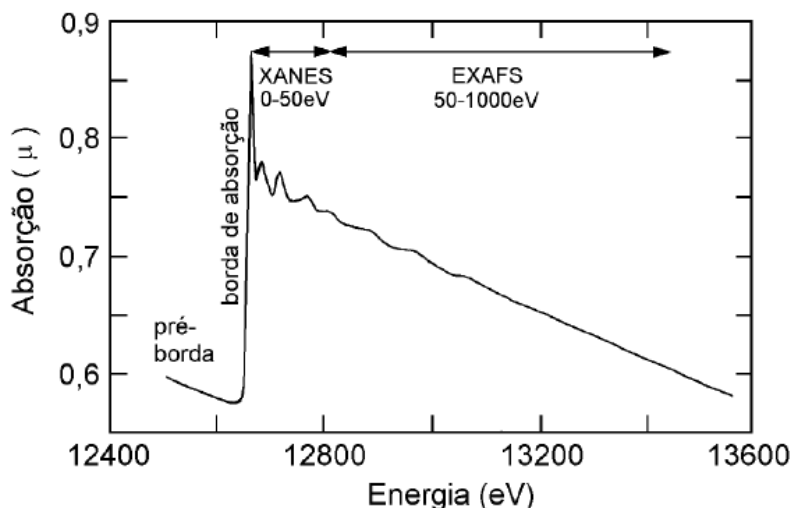
Um gráfico representando uma medida de espectroscopia de absorção de raios-X é mostrado na Figura 40. O espectro XAS pode ser descrito dividindo-o em três regiões principais.

A região da pré-borda se refere às transições eletrônicas com absorção de energia menor que a energia de ligação, as quais ocorrem apenas quando o átomo absorvedor possui estados desocupados ou parcialmente desocupados, tais transições têm baixas probabilidades e, portanto, produzem somente pequenas oscilações no espectro de absorção.

A borda de absorção, região caracterizada pelo aumento intenso da absorção quando a energia absorvida é suficiente para retirar elétrons do átomo absorvedor, ou

seja, quando ocorre a absorção de energia maior que a energia de ligação, ocorre transição para o estado *continuum*, não localizado no átomo absorvedor, e o excesso de energia é carregado pelo fotoelétron na forma de energia cinética.

Na região da pós-borda tem-se a parte do espectro compreendida até a faixa de 50 eV acima da borda de absorção, chamada XANES (*X-ray Absorption Near Edge Structure*), e a faixa que vai de 50 a 1000 eV acima da borda de absorção, chamada EXAFS (*Extended X-ray Absorption Fine Structure*).



**Figura 40:** Espectro de absorção de raios X (borda K do Se) mostrando as regiões de pré-borda, XANES e EXAFS.

A parte XANES da região da pós-borda apresenta variações estreitas e intensas da absorção. A análise teórica do espectro XANES envolve a solução da equação de Schrödinger para um intervalo de baixa energia, no qual a interação do elétron com o átomo é muito forte. Mais especificamente, o elétron é ejetado para um estado a apenas algumas dezenas de elétrons-volt acima da energia de Fermi, com energia cinética baixa e livre caminho médio grande, favorecendo processos de espalhamentos múltiplos inelásticos do fotoelétron. Portanto, a interação de muitos corpos, espalhamentos múltiplos, distorção da função de onda do estado excitado pelo campo Coulombiano etc., são efeitos de grande importância nas características do espectro XANES<sup>85</sup>.

A parte EXAFS da região da pós-borda apresenta oscilações mais suaves na absorção. No espectro EXAFS, considera-se o envolvimento de apenas dois átomos, um absorvedor e outro retroespalhador. No limite de EXAFS de alta energia a interação entre os elétrons e os átomos vizinhos torna-se menos intensa. Em altas energias, o espalhamento dos elétrons excitados é bastante fraco. Uma contribuição significativa para a função de onda do estado final nas proximidades do átomo absorvedor é devida à

trajetória na qual o elétron é espalhado somente uma única vez antes de retornar ao átomo absorvedor (espalhamento simples). Uma vez que o regime EXAFS é dominado pelo espalhamento simples, a informação que o mesmo contém é puramente geométrica, e mais facilmente extraída que as contidas nos espectros XANES<sup>85</sup>.

No caso de átomos isolados ou de não haver nenhum vizinho suficientemente próximo na região após a borda de absorção, verifica-se uma queda suave na absorção até a próxima borda de absorção. Para sistemas condensados (estado sólido ou líquido), após a borda de absorção são observadas oscilações no coeficiente e absorção  $\mu(E)$ . Essas oscilações são explicadas como sendo resultado da interferência entre a função de onda do fotoelétron e o retroespalhamento dessa onda pelos átomos vizinhos ao absorvedor. Interferências construtivas levam aos picos, e interferências destrutivas, aos vales das oscilações EXAFS.

A divisão entre as regiões XANES/EXAFS foi definida por Bianconi<sup>86</sup> como aproximadamente a energia na qual o comprimento de onda do elétron excitado é igual à distância entre o átomo absorvedor e seus primeiros vizinhos. A região XANES do espectro de absorção de raios-X apresenta variações estreitas e intensas da absorção com o fotoelétron possuindo energia cinética baixa e livre caminho médio grande, favorecendo processos de espalhamentos múltiplos inelásticos. Um espalhamento secundário foi considerado por Lee, *et al.*<sup>87</sup>

A região XANES contém informações estruturais a respeito do ambiente que o íon absorvedor ocupa em um material, e informações características e específicas do íon absorvedor. Pode-se citar como principais diferenças da região XANES comparada com a região EXAFS, em relação às informações que ela contém: é na região XANES onde ocorre o aumento abrupto da absorção dos fótons de raios X chamada “linha branca”; arranjo espacial dos átomos vizinhos ao absorvedor; distância radial; mudanças na distribuição de cargas deslocam a posição da linha branca: informação sobre valência(s) do átomo absorvedor.

Neste trabalho, as medidas utilizando luz síncrotron foram realizadas no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron em Campinas, SP, utilizando a linha de espectroscopia de absorção de raios-X de estrutura fina (D08-XAFS2) no modo de fluorescência. Na preparação das amostras padrões de  $V_2O_3$ ,  $VO_2$  e  $V_2O_5$ , adquiridas na Sigma-Aldrich, as mesmas foram moídas, passadas por uma peneira de abertura de

malha de 20  $\mu\text{m}$ , e depois decantadas em uma membrana. O procedimento para analisar a borda K do vanádio (5.465 eV) dessas amostras realizou-se em três etapas. A primeira refere-se aos valores de energia antes do pico pré-borda, na qual se utilizou uma varredura de energia entre 5.350 e 5.450 eV, com um passo de 3 eV a uma taxa de aquisição de 1 segundo por passo. Para a região XANES localizada entre as energias 5.450 e 5.550 eV, utilizou-se um passo de 0,5 eV com uma taxa de aquisição de 1 segundo por passo. Para a região EXAFS localizada entre 5.550 e 6.500 eV, utilizou-se um passo de 2 eV com uma taxa de aquisição de 1 segundo por passo.

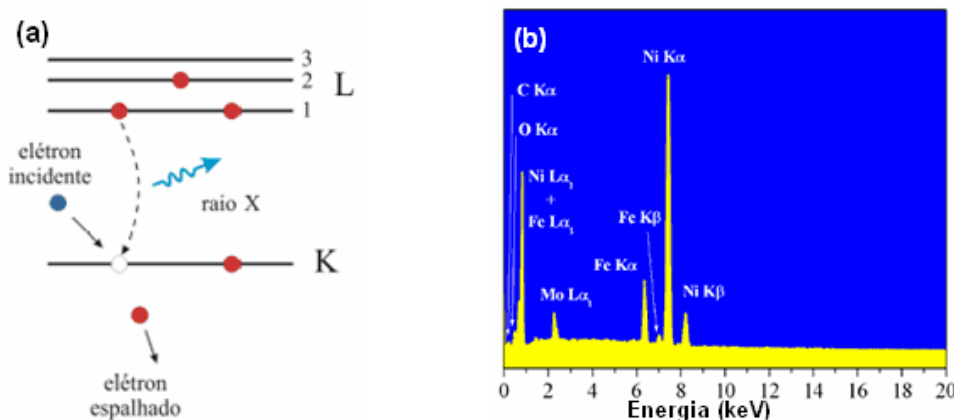
Além destas amostras outra série de amostras contendo diferentes frações de cobalto (Co), que serão descritas no Capítulo 5, também foi analisada com esta técnica. Para as amostras dopadas com cobalto o procedimento para analisar a borda K do cobalto (7.709 eV) realizou-se também em três etapas. A primeira, referente aos valores de energia antes do pico pré-borda, utilizou-se uma varredura de energia entre 7.600 e 7.700 eV, com um passo de 3 eV a uma taxa de aquisição de 4 segundos por passo. Para a região XANES localizada entre as energias 7.700 e 7.820 eV, utilizou-se um passo de 0,5 eV com uma taxa de aquisição de 5 segundos por passo. Para a região EXAFS localizada entre 7.820 e 8.720 eV, utilizou-se um passo de 2 eV com uma taxa de aquisição de 4 segundos por passo.

### **3.7 Espectroscopia por Dispersão em Energia**

A técnica de espectroscopia por dispersão em energia (*Energy Dispersion Spectroscopy – EDS*) é um dos recursos do MEV e utiliza a determinação da energia do fóton de raios-X produzido pela transição eletrônica de um elétron mais energético para um estado desocupado de menor energia, como visto na Figura 41(a). Como estas transições envolvem normalmente níveis de energia mais internos do átomo, portanto são características destes átomos, esta técnica é caracterizada como uma espectroscopia elementar. Sendo assim, não são capazes de diferenciar moléculas, apenas os átomos que as constituem<sup>88</sup>.

Os detectores de EDS são normalmente feitos de silício. Por ser um cristal o arranjo periódico dos átomos faz com que os orbitais eletrônicos se superponham. Deste modo os elétrons assumem valores de energia distribuídos em bandas. Os cristais semicondutores, como o silício, possuem duas bandas; uma banda completamente cheia de elétrons denominada de banda de valência e outra totalmente vazia, à temperatura

ambiente, denominada banda de condução. Entre estas bandas existe uma faixa de energia que é proibitiva para os elétrons ocuparem. Esta faixa de energia é denominada de “*gap*” de energia. Toda a condução eletrônica só pode ser feita pela banda de condução. Deste modo um cristal de silício só pode conduzir uma corrente elétrica se alguns dos elétrons da banda de valência ocuparem a banda de condução, mas para isto estes elétrons devem suplantar o *gap* de energia. Isto pode ser realizado em altas temperaturas ou pela absorção de um fóton energético, como no caso dos fótons de raios-X. Os cristais extremamente puros ou sem defeitos cristalinos correspondem a este comportamento e são denominados de intrínsecos. Em várias aplicações de microeletrônica utilizam-se cristais de silício dopados para aumentar a sua condutividade elétrica à temperatura ambiente.



**Figura 41 – (a) Representação esquemática do processo de emissão de raios-X provenientes das colisões do feixe de elétrons incidente com a matéria. (b) Espectro EDS de uma liga de Ni-Fe-Mo<sup>87</sup>.**

Dentre estas dopagens, algumas são realizadas com elementos de três elétrons na última camada criando um equivalente de uma carga positiva a mais, denominada buraco, como no caso da dopagem com boro. Este tipo de dopagem é denominado tipo-p. Outras dopagens são realizadas com fósforo que possuem cinco elétrons gerando um desbalanço de um elétron a mais para conduzir, caracterizando uma dopagem tipo-n. Como é muito difícil ou caro encontrar um cristal de silício intrínseco, por esta razão utiliza-se um cristal dopado tipo-p no qual é criada uma camada intrínseca pela implantação iônica de lítio, o qual possui um elétron disponível para a condução. Neste caso, esta camada com lítio possui então as características de um cristal semiconductor intrínseco e, portanto sendo a camada ativa para a detecção dos fótons de raios-X. Na montagem do detector é necessária a utilização de uma janela que separe as atmosferas de onde se encontra a amostra (normalmente em alto-vácuo) e onde se encontra o

crystal. Esta janela deve ter a rigidez mecânica necessária e ao mesmo tempo ser transparente aos raios-X. Para tanto o material mais compatível é o berílio. Além disso, os elétrons e buracos emitidos dos átomos de silício devem ser coletados através da aplicação de uma diferença de potencial apropriada. Neste sentido um filme fino de ouro é depositado na superfície do cristal de silício para a coleta da carga. O limite de detecção do detector está em torno de  $10^{-15}$  g, enquanto a sensibilidade relativa é de aproximadamente 1% mas pode variar dependendo das especificações utilizadas durante a análise. A Figura 41(b) mostra um típico espectro de EDS.

O equipamento utilizado para obter os espectros de EDS foi um detector Si(Li) da Thermo instalado junto ao MEV que está localizado no CME na UFPR. O software utilizado para a análise dos dados foi o Noran System Six. A energia de excitação dos elétrons utilizada foi de 15 keV.

### **3.8 Caracterização Elétrica de Filmes Finos e Sistema de Tratamento Térmico**

Inicialmente, os métodos de estudo de formação de compostos intermetálicos, em função da resistência ou da resistividade elétrica, eram feitos através de medidas efetuadas antes e depois do tratamento térmico. Entretanto, este método foi aprimorado, e hoje é possível fazer medidas *in situ* da variação da resistividade elétrica durante tratamento térmico, através da observação da reação do estado sólido entre dois materiais (processo de interdifusão), ou da transformação de fase de um único material<sup>89,90,91,92</sup>. Estas transformações alteram a rede cristalina do material e, conseqüentemente, sua resistividade. Os coeficientes de difusão e a energia de ativação<sup>93,94,95</sup> também são estudados por este tipo de técnica. As técnicas analíticas e as propriedades medidas diferem para metais, semicondutores e isolantes (dielétricos). Para metais, a propriedade elétrica básica é a resistividade.

Algumas técnicas têm sido exploradas para medir as propriedades elétricas dos filmes finos, desde a metade do século passado<sup>96</sup>. Uma das técnicas de medir resistência elétrica de filmes finos é chamada de resistência em folha  $R_s$ , e sua unidade é expressa em  $\Omega/\square$  (Ohms por quadrado). A resistência de um filme numa seção retangular (medida na direção paralela à superfície do filme) conforme a Figura 42, é descrita por:

$$R = \frac{\rho L}{d b} . \tag{12}$$

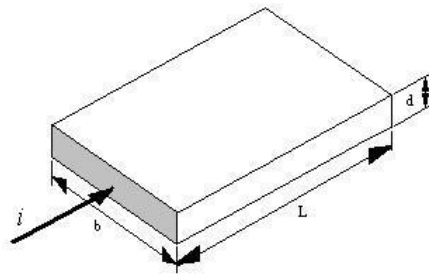


Figura 42– Desenho da definição da resistência em folha.

Para o caso  $L = b$  temos

$$R = \frac{\rho}{d} = R_s . \tag{13}$$

Para muitos metais condutores e filmes semicondutores, a técnica empregada para a medida de resistência é a utilização de quatro terminais dispostos sobre a superfície da amostra na qual se quer medir. Dois destes terminais têm a função da passagem de corrente sobre a amostra, os outros dois restantes tem a finalidade de medir a tensão<sup>97</sup>. A Figura 43 mostra algumas configurações de contato para exemplificar esta técnica:

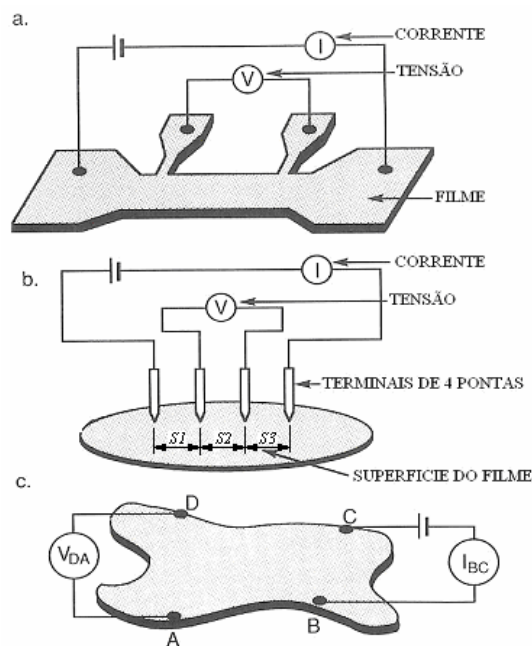


Figura 43– Técnica para medida de resistência elétrica em filmes finos. (a) A corrente e as tensões são medidas através de extensões do próprio filme. (b) Método 4 pontas para medida de resistência de folha. (c) Método de Van der Pauw para medida da resistividade em geometria arbitrária<sup>97</sup>.

O método mais comum é o método de 4 pontas em linha mostrado na Figura 43(b). Quando as pontas são colocadas no material de volume semi infinito, a resistividade é dada por

$$\rho = \frac{V}{I} \left( \frac{2\pi}{\frac{1}{S_1} + \frac{1}{S_3} - \frac{1}{(S_1 + S_2)} - \frac{1}{(S_2 + S_3)}} \right). \quad (14)$$

Quando  $S_1=S_2=S_3=S$  na Figura 43(b) esta equação se reduz a

$$\rho = \frac{V}{I} 2\pi S. \quad (15)$$

Se o substrato no qual o filme foi depositado for infinitamente extenso em relação às pontas de contato, a Equação 14 pode ser escrita como sendo

$$\rho = \frac{Vd\pi}{I \ln 2} \quad (16)$$

ou

$$\frac{\rho}{d} = R_S = 4.532 \frac{V}{I}. \quad (17)$$

O método utilizado na Figura 43(c) é conhecido como o método de Van der Pauw<sup>97</sup>. Neste método aplica-se uma corrente em BC e através da medida de diferença de potencial DA definimos

$$R_{CD,AB} = \frac{V_B - V_A}{I_{CD}} \quad (18)$$

analogamente

$$R_{DA,BC} = \frac{V_C - V_B}{I_{DA}}. \quad (19)$$

Este método de medida baseia-se no teorema de que entre  $R_{BC,DA}$  e  $R_{CD,AB}$  existe a relação simples

$$\exp\left(-\frac{\pi d V_{CD}}{\rho I_{AB}}\right) + \exp\left(-\frac{\pi d V_{DA}}{\rho I_{BC}}\right) = 1. \quad (20)$$



Para um caso geral a solução para a resistividade pode ser encontrada por

$$\rho = \frac{\pi x}{\ln 2} \frac{(R_{CD,AB} + R_{DA,BC})}{2} f\left(\frac{R_{CD,AB}}{R_{DA,BC}}\right). \quad (21)$$

Entre o fator  $f$  na Equação 20 e a razão de  $R_{CD,AB} / R_{DA,BC}$ , existe a relação

$$\cosh\left\{\frac{\left(\frac{R_{CD,AB}}{R_{DA,BC}}\right) - 1}{\left(\frac{R_{CD,AB}}{R_{DA,BC}}\right) + 1} \frac{\ln 2}{f\left(\frac{R_{CD,AB}}{R_{DA,BC}}\right)}\right\} = \frac{1}{2} \exp\left(\frac{\ln 2}{f\left(\frac{R_{CD,AB}}{R_{DA,BC}}\right)}\right) \quad (22)$$

que é representada no gráfico da Figura 44.

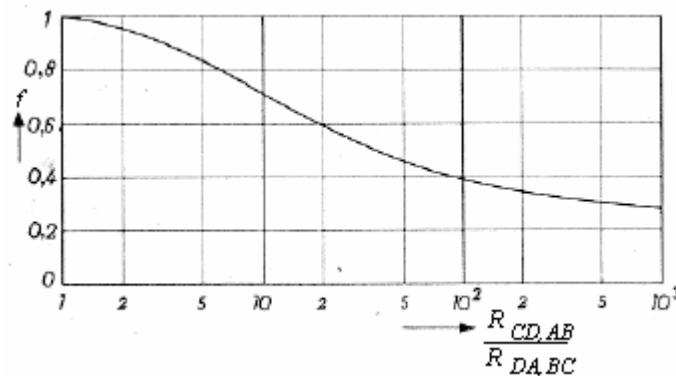


Figura 44– Gráfico que determina a relação entre a função  $f$  e a razão entre as resistências.

Visando à realização de medidas elétricas CA (corrente alternada) para esta tese, um porta-amostra de quatro pontas foi projetado e construído. Este porta-amostra pode ser conectado ou retirado do sistema de tratamento térmico com facilidade através de um cabo de conexão.

Para o processo de tratamento térmico em alto-vácuo ( $10^{-7}$  Torr) foi necessário adaptar o sistema já existente no LANSEN da UFPR. O antigo sistema possuía uma bomba difusora com armadilha de nitrogênio líquido, cuja função era reduzir a pressão de base do sistema, porém essa combinação possuía duas desvantagens. Possíveis

contaminações na amostra por óleo da bomba difusora e utilização de nitrogênio líquido sempre que um tratamento térmico era feito. No novo sistema, foi colocada, em substituição à bomba difusora com armadilha de nitrogênio líquido, uma bomba turbomolecular, que possui inúmeras vantagens se comparada ao antigo sistema como menor tempo de chegada à pressão estabelecida e sistema livre de contaminação por óleo. Além disso, no novo sistema foi colocada uma válvula agulha acoplada a um cilindro com a possibilidade de armazenamento de uma mistura gasosa, visando ampliar os tipos de tratamentos térmicos, como por exemplo, possibilitando realizá-los em atmosfera redutora.

O sistema de medida CA aprimorado está apresentado esquematicamente na Figura 45. O sistema foi desenvolvido para a realização de medidas elétricas CA durante tratamento térmico em vácuo ou em atmosfera redutora contendo uma mistura gasosa de, por exemplo, 99% de argônio e 1% de hidrogênio. O sistema conta com uma bomba mecânica, uma bomba turbo-molecular e um cilindro de gás acoplado ao sistema através de uma válvula agulha (ver Figura 46).

O aquecimento do sistema conta com um forno tubular de alumínio com oito lâmpadas halógenas, contendo quatro lâmpadas de 500 W e quatro de 350 W ligadas alternadamente (500 W-350 W-500 W,...). Isso foi feito devido à limitação de potência a ser controlada e para que haja uma distribuição de calor uniforme dentro do forno. O forno é controlado por um controlador de temperatura (Sesyn CNF-45 series), que controla a programação e o monitoramento dos tratamentos térmicos. Ligado ao controlador temos um termopar tipo K que mede a temperatura dentro do tubo de quartzo onde se encontra o porta-amostra e a amostra. Para a refrigeração do forno utilizamos água, que circula dentro das paredes do forno através de entradas laterais.

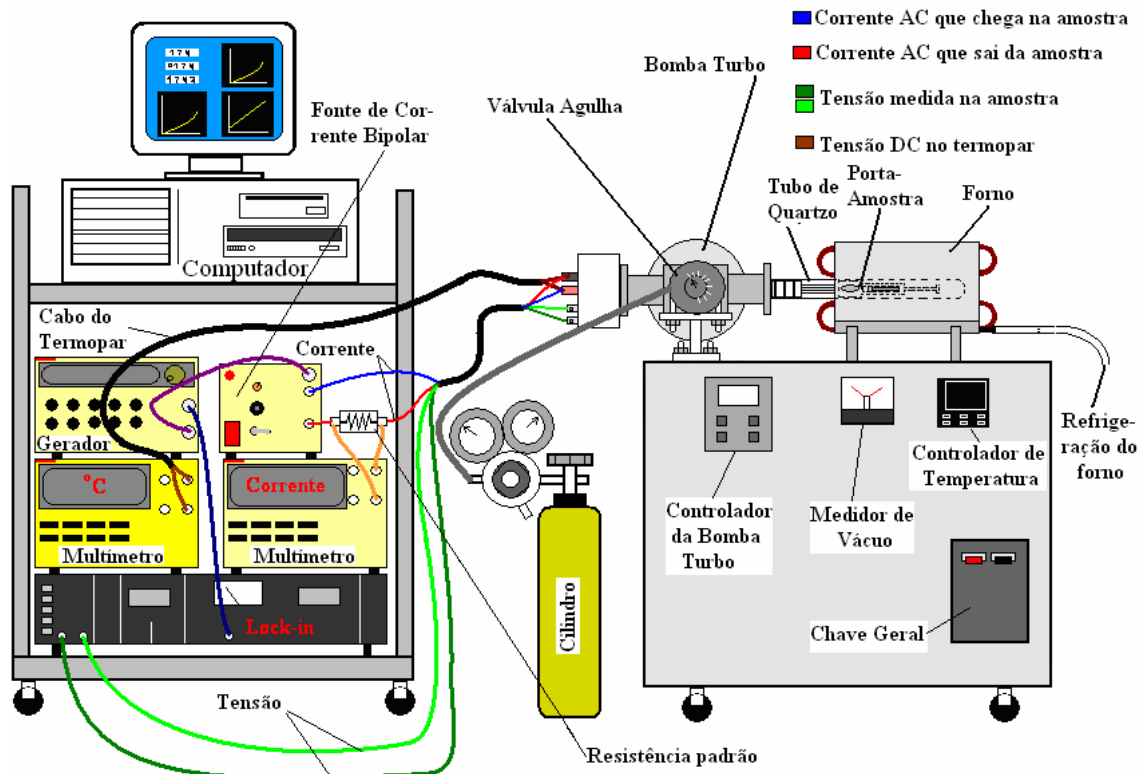


Figura 45 – Representação esquemática do sistema utilizado para medida elétrica.

As medidas elétricas foram feitas com corrente alternada (CA) visando minimizar acúmulos de carga nas agulhas do porta-amostra. O sistema conta com uma fonte de corrente bipolar conectado em série com a amostra e com uma resistência padrão de 125  $\Omega$ . Em paralelo à resistência padrão existe um multímetro 6½ dígitos (Hewlett Packard 34401) que mede a tensão (CA) sobre o resistor. Isto é feito para monitorar a corrente que flui pela amostra. Os sinais de tensão DC do termopar, situado dentro do tubo de quartzo, também são monitorados por um multímetro 6½ dígitos (Keithley 2000). Os sinais de tensão (CA), registrados através das agulhas centrais do porta-amostra, são monitorados por um amplificador de sinais (Lock-in Amplifier EG&G MODEL 5210), que monitora, filtra e amplifica os sinais de tensão conforme uma frequência de referência gerada através de um gerador de função (Hewlett Packard 33120A) conectado ao Lock-in e a fonte de corrente bipolar. Todos os equipamentos de medida estão conectados ao computador através de uma placa GPIB. O computador possui um software na plataforma HP-VEE para monitorar e registrar as medidas de tempo, tensão, corrente e temperatura durante tratamento térmico.

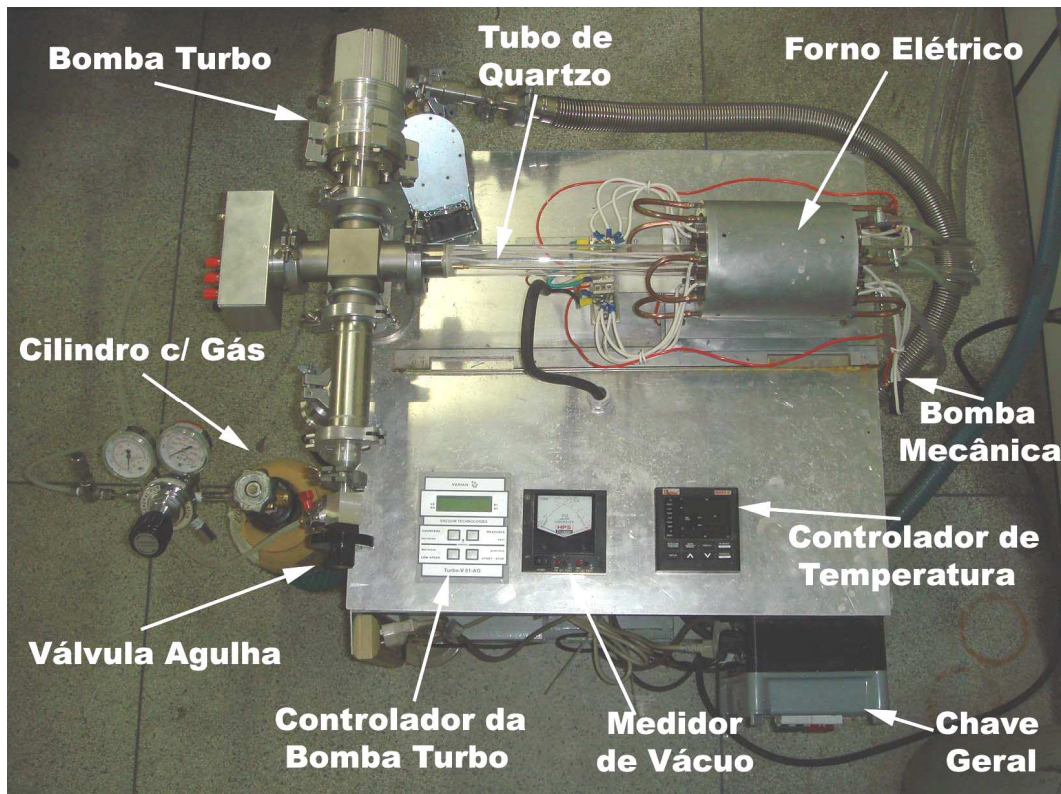


Figura 46 – Sistema para tratamento térmico com atmosfera redutora.

O método utilizado para a medida de resistência é o de quatro pontas em arranjo linear. Resumidamente consiste em pressionar, com quatro pontas metálicas, a superfície do filme depositado, de forma que seus espaçamentos sejam regulares e constantes. Dois dos contatos externos servem para que a corrente possa passar pelo filme depositado, sendo que os outros dois contatos centrais medem a queda de tensão no filme.

O porta-amostra foi projetado e construído de forma que as quatro pontas (agulhas) metálicas exerçam sobre o filme depositado a mesma pressão. Isso é possível graças ao sistema de agulhas metálicas dobradas em V, fixando e pressionando como se fossem molas, o filme no interior do porta-amostra como mostrado na Figura 47.

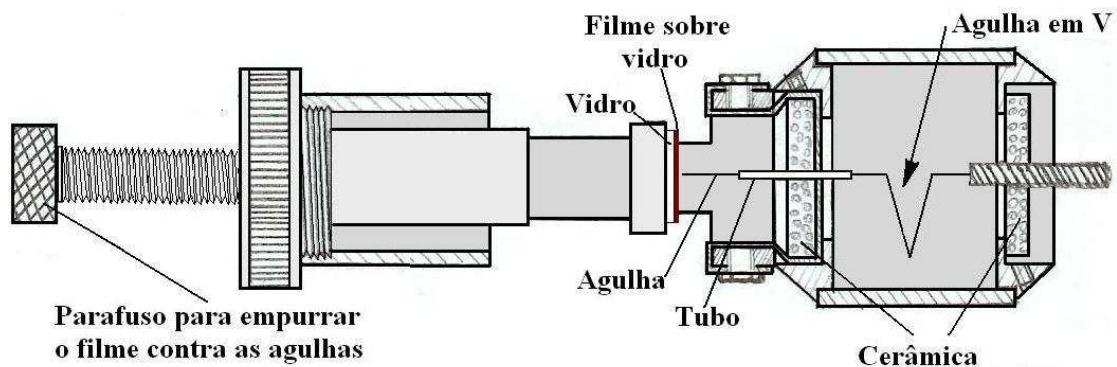


Figura 47 – Desenho esquemático do porta-amostra para medida de resistência elétrica.

As quatro agulhas metálicas passam por dentro de pequenos tubos cilíndricos. Estes tubos têm a função de guiar e tornar perpendicular a incidência do contato das agulhas com o filme eletrodepositado. Além disso, os tubos mantêm equidistantes as agulhas durante a medida (aproximadamente 2,5 mm de distância entre agulhas). Para que não houvesse curto-circuito entre o corpo do porta-amostra (feito de aço) e as agulhas metálicas, estas são isoladas com uma cerâmica resistente a altas temperaturas. O contato entre as quatro agulhas e o filme eletrodepositado, como pode ser visto na Figura 48, é feito através de um parafuso que se conecta à base do porta-amostra e se encaixa à base do suporte de vidro.

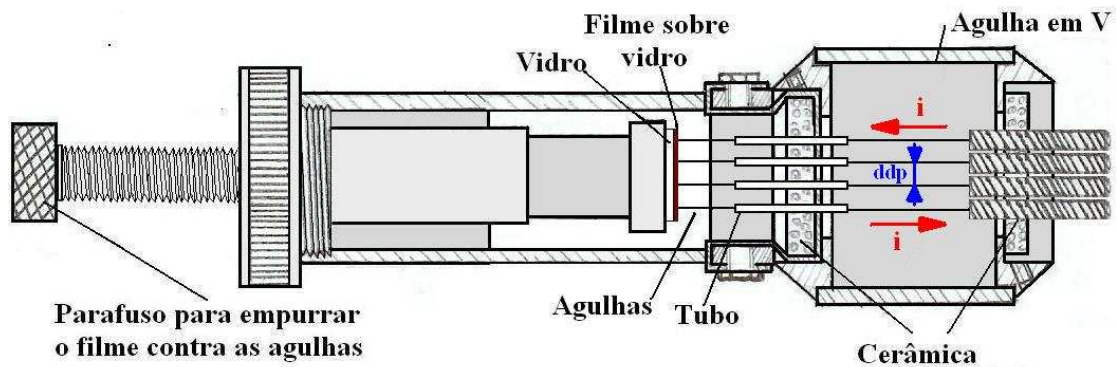


Figura 48 – Desenho esquemático do porta-amostra para medida de resistência elétrica. Vista que mostra os 4 contatos.

Pode-se observar na Figura 48 que as duas agulhas centrais medem a tensão no filme, enquanto que as duas agulhas mais externas tem a função de alimentar o circuito com uma corrente. Uma foto do porta-amostra desmontado e montado pode ser vista na Figura 49.

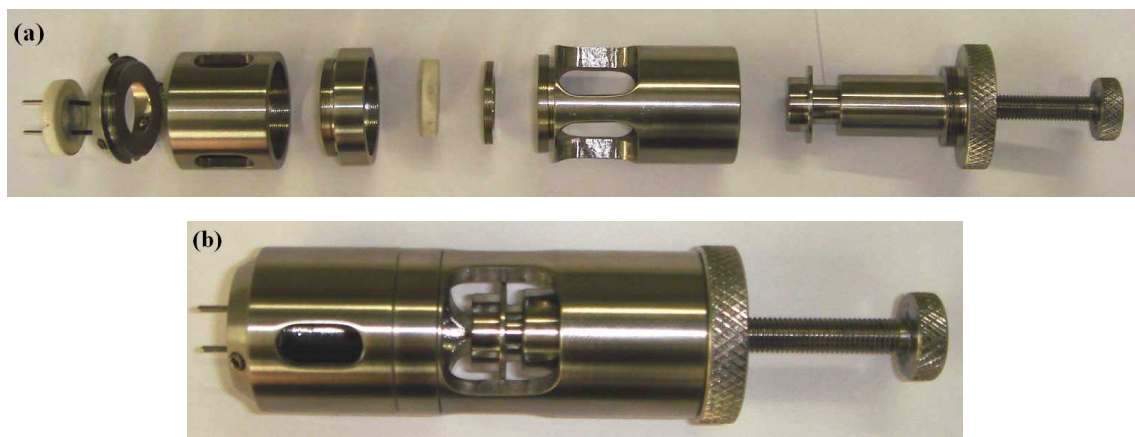


Figura 49 – (a) Foto do porta-amostra desmontado; (b) Foto do porta-amostra montado.



Para medir a resistência em função da temperatura, inicialmente aproxima-se lentamente as agulhas em forma de V, com o auxílio do parafuso do porta-amostra, de modo a encostar levemente as duas agulhas externas sobre o filme. Esse processo é realizado para monitorar o exato momento que a corrente flui pela amostra. Em seguida, o mesmo processo é feito com os dois contatos centrais que medem a queda de tensão no filme.

# CAPÍTULO 4

## RESULTADOS E DISCUSSÕES

A preparação de amostras de dióxidos de vanádio ( $\text{VO}_2$ ) pelo processo eletroquímico, em substratos de aço inox e Si, foi investigada nessa primeira parte da tese. Inicialmente a viabilidade do processo foi demonstrada analisando as diferentes estequiometrias apresentadas pelos diferentes filmes finos de óxidos de vanádio. Para isso foi utilizada uma solução de Sulfato Óxido de Vanádio ( $\text{VOSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ) na qual variou-se inicialmente os parâmetros referentes à concentração e ao pH. Além da variação dos parâmetros citados no processo eletroquímico, foi necessário um posterior tratamento térmico com temperatura e tempo controlados com a finalidade de torná-los cristalinos e subseqüentemente caracterizá-los por DRX, visto que os filmes, em alguns casos, como depositados são amorfos.

### 4.1 Análise de Filmes $\text{V}_x\text{O}_y$ em Substrato de Aço Inox

#### 4.1.1 Eletroquímica

O processo eletroquímico para a obtenção do  $\text{VO}_2$  inicia-se com uma solução eletrolítica de 100 ml contendo Sulfato Óxido de Vanádio ( $\text{VOSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ) na concentração de 2 mmol/L e pH igual a 3,70. Isso é feito visando obter diretamente  $\text{VO}_2$  conforme Potiron *et al.*<sup>24</sup>, cujo valor de pH deve estar acima de 3,5 com potenciais entre 0,20 e 0,48 V/SHE, ver Figura 50.

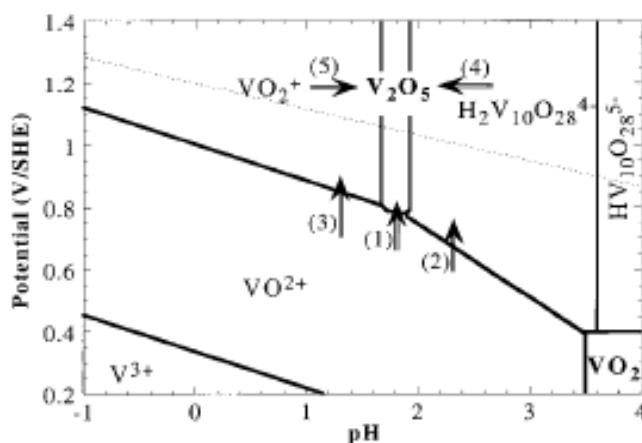


Figura 50 – Diagrama potencial *versus* pH para espécies de  $\text{VOSO}_4$  em solução aquosa. Os valores são obtidos para uma concentração total de  $10^{-2,5}$  molL<sup>-1</sup>.<sup>24</sup>

Feita a solução eletrolítica, inicia-se a análise através da curva de ciclovoltagem exibida na Figura 51, na qual podemos notar que aproximadamente em  $0,3 \text{ V/V}_{\text{Ag/AgCl}}$  obteríamos o dióxido de vanádio utilizando o processo de cronoamperometria. Porém, a corrente relativa a esse potencial é tão pequena que podemos desconsiderar a formação de um filme, mesmo para depósitos feitos durante várias horas.

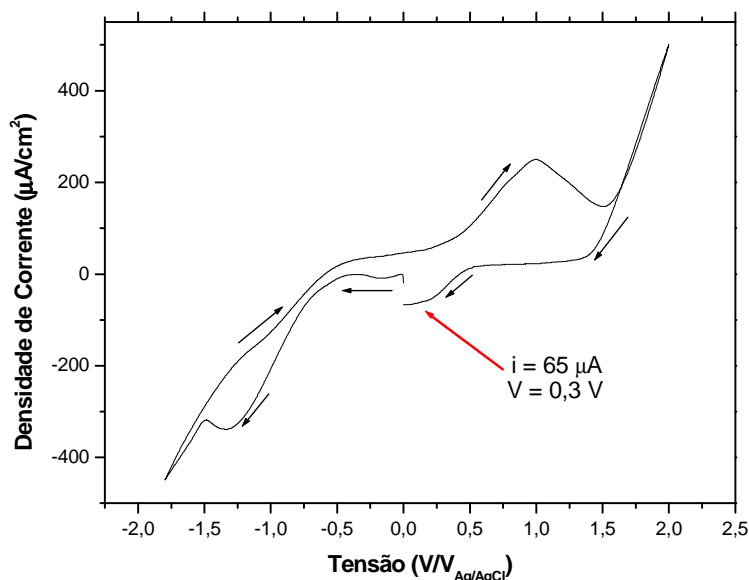


Figura 51 - Ciclovoltagem característica da solução 2 mmol/L de  $V_xO_y$  sobre uma superfície de aço inox.

Devido à diminuta corrente relativa ao potencial  $0,3 \text{ V/V}_{\text{Ag/AgCl}}$ , a produção direta do  $VO_2$ , através da técnica de eletrodeposição, torna-se muito difícil. Uma nova abordagem foi iniciada. Este novo processo consiste em obter uma amostra contendo um filme de óxido de vanádio com uma razão oxigênio-vanádio maior que 2 através da eletrodeposição catódica, para que desse modo, após tratamento térmico em atmosfera redutora, obtivéssemos o  $VO_2$ . Assim, iniciou-se o novo processo analisando as curvas de ciclovoltagem, cronoamperometria (potencial constante), visando obter o  $V_2O_5$ , cuja razão O/V é de 2,5. A produção de diferentes amostras, com diferentes concentrações e pH, como mostra a Tabela 6, foi iniciada.



Tabela 6: Tabela comparativa de massa, volume, pH e concentração para diferentes depósitos de amostras contendo solução de  $VOSO_4 \cdot xH_2O$ .

	<i>Massa (g/mol)</i>	<i>Volume (ml)</i>	<i>pH</i>	<i>Concentração (mmol/L)</i>
<i>Amostra 1</i>	0,065	200	4,35	2
<i>Amostra 2</i>	0,065	100	4,20	4
<i>Amostra 3</i>	0,130	100	3,70	8
<i>Amostra 4</i>	0,815	300	3,43	13
<i>Amostra 5</i>	0,815	200	3,32	25
<i>Amostra 6</i>	0,815	100	3,10	50

A análise das curvas de ciclo voltametria, para as diferentes amostras produzidas conforme a Tabela 6 é visualizada na Figura 52. Observa-se que quando o potencial é varrido na direção catódica, a taxa de transferência de elétrons no eletrodo aumenta, e a corrente, conseqüentemente, também. Por exemplo, para a amostra 6, até o potencial de aproximadamente  $-1,5 \text{ V}/V_{Ag/AgCl}$ , a velocidade é limitada pela transferência de carga da superfície do eletrodo. A partir desse ponto, o principal meio de transporte dos reagentes à superfície do eletrodo é a difusão, uma vez que o experimento é realizado em uma solução sem agitação conforme descrito por A. J. Bard *et al.*<sup>98</sup> O transporte de massa é um processo lento, não permitindo a manutenção de uma concentração constante próxima do eletrodo. Quando a direção de varredura é invertida as espécies reduzidas são oxidadas. A presença de picos de oxidação caracteriza a dissolução do depósito ou oxidação de possíveis outras fases formadas durante a eletrodeposição. Podemos notar que com o aumento da concentração a corrente relativa à redução e à oxidação do filme sobre o substrato aumenta devido a uma maior quantidade de íons na solução. Além disso, diminuir a concentração torna o pH mais alcalino.

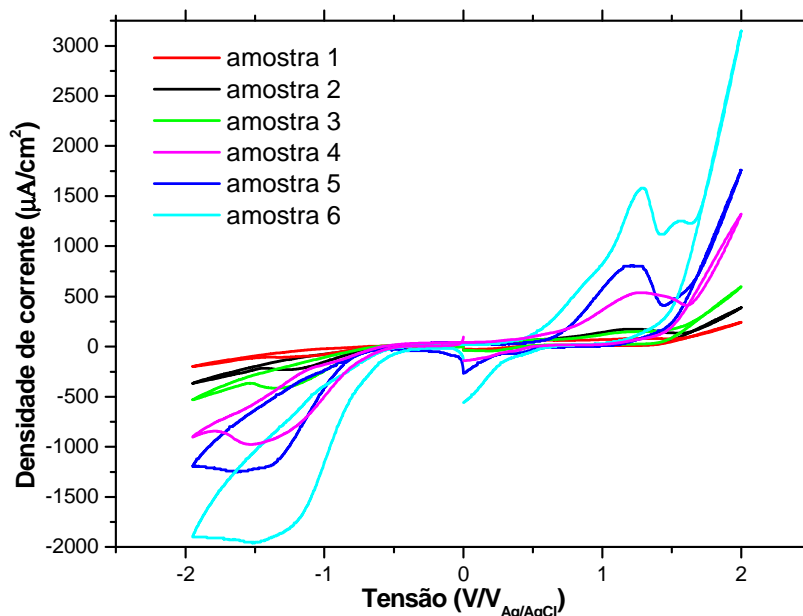


Figura 52 – Curvas de ciclovoltagem para as diferentes amostras de Tabela 6.

Várias complexos ( $V^{+4}$  e  $V^{+5}$ ) podem ser encontrados em solução aquosa, dependendo da concentração e do pH, como é mostrado no diagrama potencial *versus* pH conforme Figura 50.

A partir da dissociação em solução aquosa para o sal de vanadil ou  $VOSO_4 \cdot xH_2O$  em:



A eletrodeposição do  $V_2O_5$  pode ocorrer, para potenciais anódicos, diretamente<sup>24</sup> de acordo com:



Ou em dois passos:

i) oxidação em uma espécie solúvel



ii) seguido da precipitação no eletrodo



#### 4.1.2 Microscopia Óptica

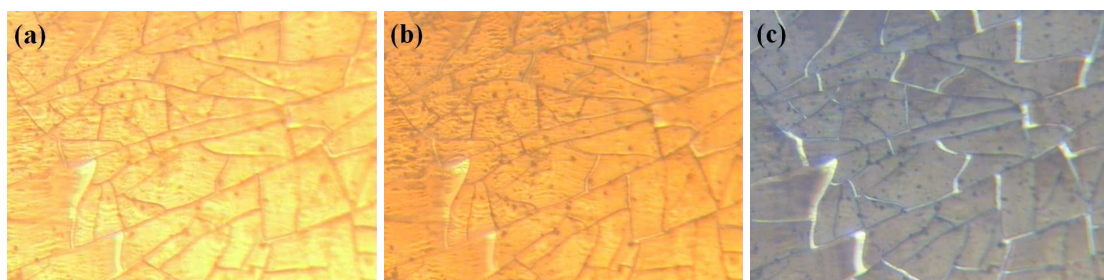
Analisando a morfologia, com o auxílio de um microscópio óptico, de um filme produzido pela curva de ciclovoltagem para a amostra 6, percebe-se tonalidades e cores diferentes, ver Figura 53. Isto nos permite supor que podem existir várias fases durante o processo de ciclovoltagem. Conforme descrito no capítulo 2, os óxidos de vanádio possuem cores características e relacionando essas cores com a cor amarela encontrada no filme pode-se supor a existência da fase  $V_2O_5$ .



Figura 53– Imagem feita com um microscópio óptico com aumento de 100x.

Buscou-se então produzir filmes com uma tonalidade amarelada, enfatizando mais uma vez que a cor amarela estaria relacionada com a fase  $V_2O_5$ . Muitos testes foram realizados e um desses é mostrado na Figura 54, cuja produção realizou-se em substrato de aço inox, com corrente fixa de 100  $\mu A$  (método galvanostático), pH igual a 4,20 e concentração de 4 mmol/L (referente à curva de ciclovoltagem da Amostra 2). Analisando as imagens, pode-se concluir que o depósito, logo após a sua retirada da cuba eletrolítica (Fig. 54(a)), tem características de um filme quebradiço, além de possuir uma coloração amarelada. Pode-se observar também que com o passar do tempo, o fenômeno que torna o filme quebradiço, fica mais visível. Além disso,

observa-se nitidamente uma mudança na coloração da amostra, tornando-a mais escura, possivelmente devido à oxidação.



**Figura 54** – Imagem por microscópio óptico com aumento de 300x. (a) Imagem do depósito logo após sua retirada da cuba eletrolítica. (b) Imagem do depósito 20 min após a sua retirada da cuba eletrolítica; (c) imagem do depósito 5 h após a retirada da cuba eletrolítica.

#### 4.1.3 Espectroscopia de Fotoelétrons (XPS)

Análises de XPS foram realizadas na amostra crescida a partir de um filme eletrodepositado pelo método galvanostático, com corrente fixa de 100  $\mu\text{A}$ , concentração de 4 mmol/L e pH igual a 4,20. Estas amostras foram também submetidas a desbastes por feixe de íons  $\text{Ar}^+$  por 30 min, para se analisar a composição química dos depósitos em função de profundidade. Além disto, as correções nas linhas de emissão dos dados coletados foram corrigidas pelo carbono (C 1s) a 284,5 eV. A Figura 55(a) mostra espectros XPS para um amplo intervalo de energias de ligação, mostrando toda a composição superficial da amostra. Este espectro XPS mostra que a composição química dessa amostra consiste de oxigênio (O) e vanádio (V), com uma camada residual de carbono (C) em excesso nas superfícies. Esse carbono provavelmente está relacionado com a contaminação causada pela exposição da amostra às condições ambientes.

Espectro XPS de alta resolução para a região de emissão dos fotoelétrons V 2p e O 1s foram feitos. Os espectros obtidos são mostrados na Figura 55(b). Claramente, são observados os desdobramentos spin-órbita do V através dos picos de fotoemissão V 2p<sub>3/2</sub> e V 2p<sub>1/2</sub>. Neste gráfico encontrou-se a energia de ligação para o V 2p<sub>3/2</sub> centrada em 516,9 eV e para o V 2p<sub>1/2</sub> centrada em 524,3 eV. O desdobramento spin-órbita  $\Delta$  entre os subníveis V 2p<sub>3/2</sub> e V 2p<sub>1/2</sub> encontrado foi de 7,4 eV. Para uma comparação, fornecemos a informação encontrada na literatura<sup>99,100,101,102</sup> (ver Figura 56) de que no pentóxido de vanádio (V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) a energia de ligação dos elétrons do nível de energia V

$2p_{3/2}$  é igual a 517,2 eV com um  $\Delta = 7,6$  eV. Esta comparação possibilita-nos mostrar que a amostra eletrodepositada é muito semelhante à fase  $V_2O_5$  descrita na literatura.

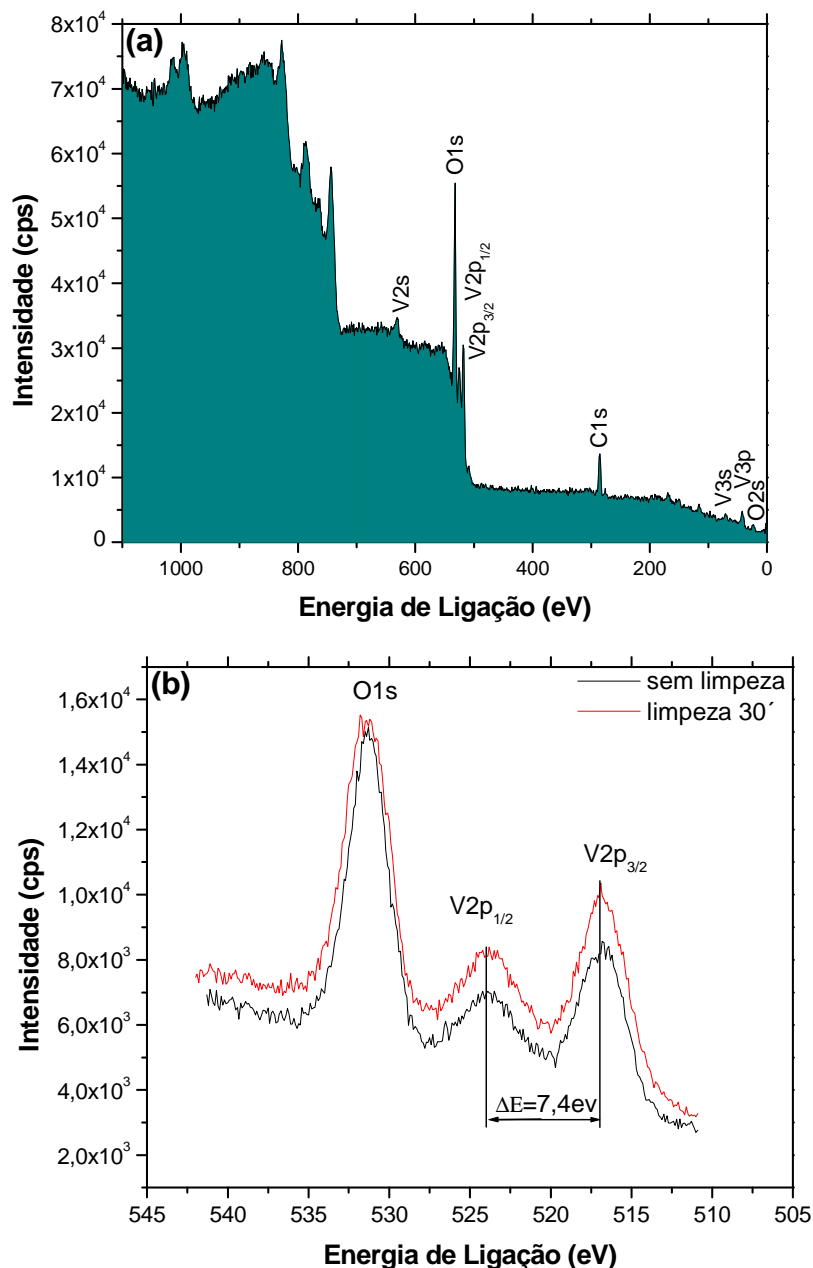


Figura 55 – Espectro XPS para uma amostra produzida pelo processo galvanostático numa corrente fixa de  $100 \mu A$ ,  $pH = 4,20$ , concentração de  $4 \text{ mmol/L}$ , sobre substrato de aço inox. (a) Espectro para um amplo intervalo de energias de ligação (b) região detalhada entre O 1s e V 2p.

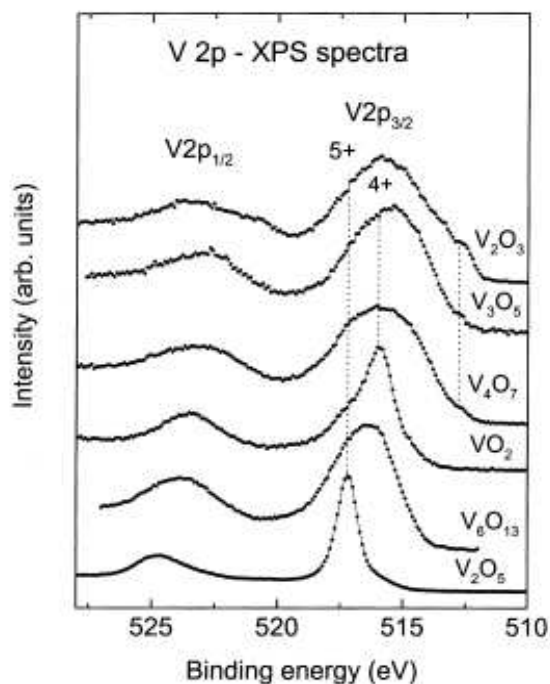


Figura 56 – Espectro XPS do V 2p obtidos por M. Demeter *et al*<sup>102</sup>, para os óxidos de vanádio V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, V<sub>6</sub>O<sub>13</sub>, VO<sub>2</sub>, V<sub>4</sub>O<sub>7</sub>, V<sub>3</sub>O<sub>5</sub> e V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> em temperatura ambiente. Em V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> o fotopico V 2p<sub>3/2</sub> está localizada em 517,2 eV, para VO<sub>2</sub> está localizada em 516 eV, para V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, V<sub>4</sub>O<sub>7</sub>, V<sub>3</sub>O<sub>5</sub> está em 512,7 eV .

#### 4.1.4 Difração de Raios-X (DRX)

O conjunto dos difratogramas obtidos é mostrado na Figura 57. Nestes difratogramas são evidenciados os picos de difração correspondentes à reflexão de Bragg dos planos (111), (200), (220), (311) e (400) referentes ao aço inox. Entre aproximadamente 15 e 37 graus observa-se a característica típica de um filme amorfo, possibilitando-nos dizer que os filmes como depositados eletroquimicamente possuem esta característica.

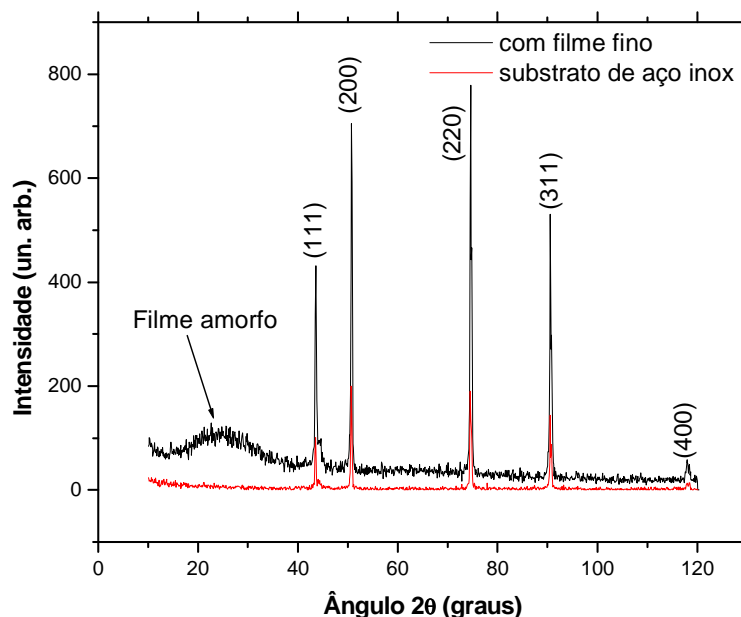


Figura 57 – Conjunto de difratogramas de raios-X para o substrato de aço inox (em vermelho) e para uma amostra produzida por cronopotenciometria num potencial de  $-1,25$  V,  $\text{pH} = 4,20$ , concentração de  $4$  mmol/L sobre substrato de aço inox (em preto).

A partir deste momento a produção de filmes com coloração amarelada e que não possuíssem a característica quebradiça tornou-se prioridade. Após a obtenção de um filme com estas características faz-se necessário um tratamento térmico para deixá-los cristalinos tornando possível a caracterização estrutural por DRX.

Estes filmes foram produzidos iniciando uma ciclovoltametria no potencial  $0$  V/V<sub>Ag/AgCl</sub> até  $-2$  V/V<sub>Ag/AgCl</sub>, e de  $-2$  V/V<sub>Ag/AgCl</sub> até o primeiro potencial de oxidação em aproximadamente  $1,46$  V/V<sub>Ag/AgCl</sub>, como mostra a Figura 58.

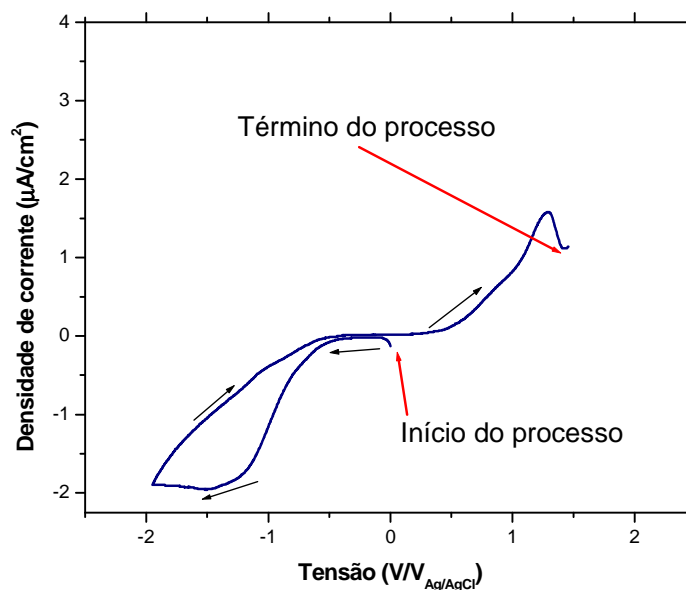
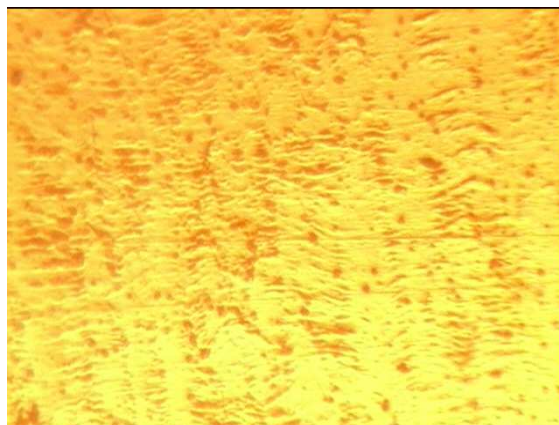


Figura 58 – Curva de ciclovoltametria mostrando o início e o término do processo de depósito de um filme produzido na concentração de  $50$  mmol/L,  $\text{pH}$  igual a  $3,10$ , sobre substrato de aço inox.



A Figura 59 mostra que um filme fino produzidos sobre substrato de aço inox através de ciclovoltametria iniciada em 0 V/V<sub>Ag/AgCl</sub> até -2 V/V<sub>Ag/AgCl</sub>, e de -2 V/V<sub>Ag/AgCl</sub> até o primeiro potencial de oxidação em aproximadamente 1,46 V/V<sub>Ag/AgCl</sub>, num pH igual a 3,10 e com 50 mmol/L de concentração (referente à amostra 6 da Tabela 6), possuem a característica de permanecerem estáveis após a sua retirada da cuba eletrolítica. Esta característica foi comprovada pela simples observação, através de microscopia óptica, por vários dias de exposição às condições atmosféricas do filme produzido. Isto pode estar relacionado a uma gama de fatores, como por exemplo o método de crescimento do filme, com o pH e com a concentração da solução eletrolítica, mas que juntos contribuíram para que o filme continuasse com as mesmas características de como eletrodepositado. Além disto, quando se parte do potencial 0 V/V<sub>Ag/AgCl</sub>, até -2 V/V<sub>Ag/AgCl</sub>, deposita-se um filme composto de V<sub>x</sub>O<sub>y</sub> que se torna V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> devido a um processo de oxidação do filme eletrodepositado quando se inverte o potencial para valores positivos (ver Figura 58).



**Figura 59– Imagem obtida com microscópio óptico com aumento de 300x.**

A análise de XPS da amostra descrita anteriormente revelou que o filme possui um comportamento muito semelhante à fase V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. A energia de ligação encontrada para o V 2p<sub>3/2</sub> foi de 517 eV e para o V 2p<sub>1/2</sub> igual a 524,3 eV. O desdobramento spin-órbita  $\Delta$  entre os subníveis V 2p<sub>3/2</sub> e V 2p<sub>1/2</sub> encontrado foi de 7,4 eV.

Tratamento térmico foi realizado para tornar o filme cristalino. Este tratamento mostra que após duas horas e meia numa temperatura de 250 °C os filmes começaram a cristalizar (ver Figura 60). Na Figura 60 os difratogramas evidenciam os picos de difração correspondentes à reflexão de Bragg dos planos (111), (200), (220), (311) e (400) referentes ao aço inox. As reflexões de Bragg identificadas por d<sub>1</sub> (2 $\theta$  = 16,09°, com d = 5,51Å), d<sub>2</sub> (2 $\theta$  = 22,24°, com d = 2,011Å) e d<sub>3</sub> (2 $\theta$  = 95,77°, com d = 0,97Å)



observados na Figura 60. A Tabela 7 relaciona  $d_1$ ,  $d_2$  e  $d_3$  com os  $d$ 's das fases  $V_2O_5$ ,  $V_3O_7$ ,  $VO_2$  e  $V_6O_{13}$ .

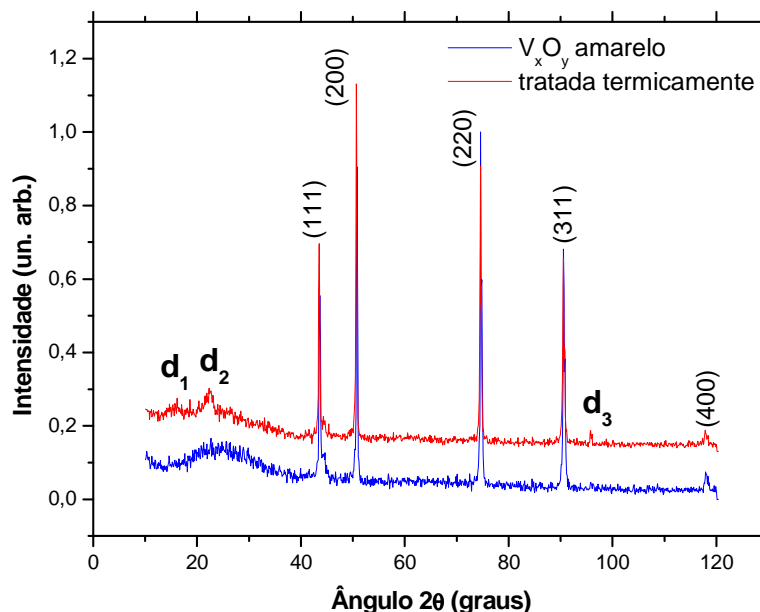


Figura 60 – Difratoograma de raios-x do filme produzido através de ciclovoltagem no pH igual a 3,10, concentração de 50mmol/L, sobre substrato de aço inox e tratado termicamente por duas horas e meia numa temperatura de 250° C.

Tabela 7 – Relação entre  $d$  do difratograma de raios-x da Figura 60 com possíveis  $d$  encontrados na literatura e suas respectivas intensidades relativas (I).

	$V_2O_5$		$VO_2$		$V_3O_7$		$V_6O_{13}$	
	$d$ (Å)	I	$d$ (Å)	I	$d$ (Å)	I	$d$ (Å)	I
$d_1 = 5,51 \text{ Å}$	5,70	33			5,49	6	5,32	10
$d_2 = 2,01 \text{ Å}$	1,99	7	2,02	30	2,09	6	1,99	39
$d_3 = 0,97 \text{ Å}$					1,09	118	1,09	10

Comparando-se  $d_1$ ,  $d_2$  e  $d_3$  obtidos a partir da Figura 60 com os valores de  $d$  para  $V_2O_5$ ,  $V_3O_7$ ,  $VO_2$  e  $V_6O_{13}$  mostrados na Tabela 7, possibilita-nos mostrar que a amostra eletrodepositada, após tratamento térmico por duas horas e meia na temperatura de 250 °C, possui uma semelhança com a fase  $V_6O_{13}$ . Isso está de acordo com os resultados obtidos por Demeter *et al.*<sup>102</sup>, pois analisando o espectro de XPS da Figura 56 observa-se que partindo do  $V_2O_5$ , visando à obtenção do  $VO_2$ , necessariamente deve-se passar pela fase  $V_6O_{13}$ . Como a amostra eletrodepositada possui fortes indícios de um filme de  $V_2O_5$ , como mostrou a análise de XPS, durante o tratamento térmico possivelmente ocorreu um processo de redução do filme de  $V_2O_5$  resultando em  $V_6O_{13}$ . Esta fase corresponde a uma fase intermediária à fase  $VO_2$ . Porém, uma análise mais minuciosa em relação ao tempo e temperatura de recozimento dos filmes deve ser feita para se possa obter uma cristalização completa.

Ao longo do processo de eletrodeposição sobre substrato de aço inox realizado até o momento, algumas conclusões parciais podem ser obtidas. A obtenção direta de filmes de  $\text{VO}_2$  pelo processo da eletrodeposição anódica é muito difícil, pois a pequena corrente relacionada ao potencial de depósito como verificado na Figura 51, segundo previsão do diagrama de Pourbaix, torna o processo inviável. Foi então necessário pensar em produzir filmes com uma proporção  $y/x$  maior que 2 na relação  $\text{V}_x\text{O}_y$ , como por exemplo  $\text{V}_2\text{O}_5$  através da eletrodeposição catódica, utilizando-se de um tratamento térmico para obter o  $\text{VO}_2$  após a redução do filme de  $\text{V}_2\text{O}_5$ . Observou-se que variando-se o processo da eletrodeposição (ciclovoltametria, cronoamperometria), bem como, os parâmetros da solução (concentração da solução e pH) obtêm-se provavelmente diferentes óxidos de vanádio. Isto pode ser presumido com alguns resultados de Microscopia Óptica que indicaram a fabricação de amostras contendo aproximadamente quatro cores distintas (amarela, verde, preta e branca). A combinação de alguns dos parâmetros de eletrodeposição mencionados resultou na produção de filmes finos de  $\text{V}^{+5}$ , fato observado através da coloração amarelada do filme (característica típica do  $\text{V}_2\text{O}_5$ ) e da análise dos dados de XPS (ver Figura 55). Os resultados preliminares de XPS, por si não são conclusivos, mas sugerem que a amostra é predominantemente  $\text{V}^{+5}$ . Tratamento térmico realizado nessa amostra mostrou que, após duas horas e meia numa temperatura de  $250\text{ }^\circ\text{C}$ , o filme começa a cristalizar mais provavelmente na fase  $\text{V}_6\text{O}_{13}$ . Esta fase é intermediária à fase  $\text{VO}_2$ , indicando que os resultados obtidos até o momento são promissores. Visto que é razoável presumir que fases do óxido de vanádio ricas em oxigênio estejam presentes nas amostras, viabilizando o processo de redução por tratamentos térmicos.

Com as características estudadas do filme eletrodepositado sobre aço inox, passou-se ao estudo para o substrato de Si. Isto se deve ao fato de que nesse substrato as potencialidades são maiores para a produção de sensores integrados em microeletrônica com a tecnologia atual. Além disso, um substrato mais resistivo permitiria a realização das medidas elétricas que caracterizam a transição de fase isolante/metal no  $\text{VO}_2$ .

## 4.2 Análise de Filmes $VO_x$ em Substrato de Silício (001)

Descrevemos a seguir a preparação de amostras de óxidos de vanádio pelo processo eletroquímico sobre substratos de Si (001) tipo-p, dopado com boro, com uma resistência  $\geq 10 \Omega$  à temperatura ambiente.

### 4.2.1 Eletroquímica

Neste caso seguimos todo o processo realizado na seção referente ao substrato de aço inox (Seção 3.2), como por exemplo, analisar as curvas de ciclovoltametria, cronoamperometria e galvanometria, somente com uma diferença: a preparação das amostras de Si (ver seção 3.1.4 do capítulo 3).

O estudo do comportamento voltamétrico da solução contendo  $VOSO_4 \cdot xH_2O$  dissolvida em água, utilizada para a eletrodeposição em silício, foi realizado com a técnica de voltametria cíclica. Esta técnica consiste em registrar a corrente ( $i$ ) que flui através do eletrodo de trabalho em função do potencial ( $V$ ) do mesmo, obtendo deste modo, curvas  $i(V)$ . A taxa de varredura de potencial usada foi de 20 mV/s e a faixa de potenciais examinada é definida pelos potenciais: inicial  $E_i$ , de reversão  $E_r$  e final  $E_f$  (varredura completa:  $E_T = E_i \rightarrow E_r \rightarrow E_f$ ), sendo  $E_i = 0 \text{ V/V}_{Ag/AgCl}$ ,  $E_r = -2 \text{ V/V}_{Ag/AgCl}$  e  $E_f = 2 \text{ V/V}_{Ag/AgCl}$ .

Inicia-se a produção de diferentes amostras, com diferentes concentrações e pH. A partir desse ponto cria-se uma nomenclatura para as diferentes amostras, na qual as amostras com as iniciais **CV** e **CA** correspondem às amostras produzidas por **CicloVoltametria** e **CronoAmperometria** respectivamente. Já o número correspondente à sigla, refere-se ao número da amostra produzida para esta tese. Por exemplo: **CA125** corresponde à amostra número 125 produzida pelo método da cronoamperometria.

A tabela 8 mostra as amostras produzidas por ciclovoltametria.

Tabela 8 – Refere-se à nomenclatura das amostras produzidas por ciclovoltagem.

<i>Amostra</i>	<i>Massa (g)</i> <i>(VOSO<sub>4</sub>.xH<sub>2</sub>O)</i>	<i>Concetração</i> <i>(mmol/L)</i>	<i>pH</i>	<i>Temperatura</i> <i>(°C)</i>
CV80	5,0	310	2,35	21
CV81	4,5	280	2,38	23
CV82	4,0	250	2,42	26
CV83	3,5	220	2,45	23
CV84	3,0	180	2,50	24
CV85	2,5	150	2,55	24
CV86	2,0	120	2,62	24
CV87	1,5	92	2,71	24
CV88	1,0	61	2,85	25
CV89	0,5	31	3,05	24
CV90	0,130	8	3,65	22
CV91	0,065	4	4,20	23

As curvas de ciclovoltagem referentes às amostras da tabela 8 podem ser visualizadas na Figura 61.

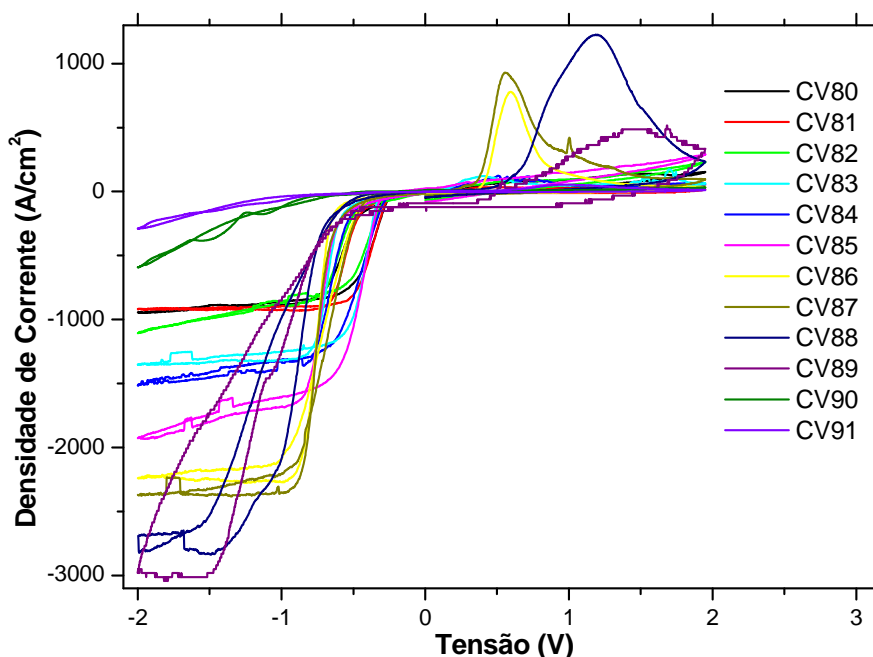


Figura 61 – Curvas de ciclovoltagem para as diferentes amostras sobre substrato de Si(001).

Na eletrodeposição em semicondutores, o processo de troca de cargas na interface eletrodo/eletrólito pode ocorrer via banda de condução, via banda de valência ou através de estados de superfície no eletrodo. Para a maioria dos semicondutores, a deposição espontânea (electroless) ocorre com a participação de buracos da banda de valência e pode levar à oxidação da superfície do eletrodo conforme Munford<sup>106</sup>. O

processo de nucleação e crescimento das camadas depositadas em semicondutores é dependente do potencial de deposição. A taxa de transferência de cargas em semicondutores é freqüentemente mais lenta do que sobre superfícies metálicas devido à menor densidade de elétrons na superfície, a qual pode influenciar significativamente as propriedades dos depósitos, como adesão e textura. Por isso pode-se supor que, diferentemente do que ocorre no substrato de aço inox, o filme depositado tem pouca aderência sobre o substrato de Si (001) e como conseqüência uma remoção mais fácil do substrato. Além disso, sabe-se que a eletrodeposição é o processo de formação de depósito a partir de uma reação eletroquímica. Reações eletroquímicas na quais ocorre a formação de depósitos podem ser reações de redução ou reações de oxidação. Durante as reações de redução ocorre a transferência de elétrons do eletrodo para o eletrólito (deposição catódica) e durante as reações de oxidação ocorre a transferência de elétrons do eletrólito para o eletrodo (deposição anódica). Portanto, dessa maneira, com a exposição do silício nos potenciais 0,6, 1,2 e 1,45 V/V<sub>Ag/AgCl</sub> devido à retirada do filme, pode-se dizer que a corrente tende a zero devido à formação de uma camada de óxido na superfície do silício tornando-o isolante e, dessa forma, cessando a troca de cargas eletrodo de trabalho/solução eletrolítica.

O processo de formação de depósito pode ser dividido em duas etapas principais: formação dos núcleos de crescimento (nucleação) e o crescimento de aglomerados a partir de tais núcleos. A etapa de nucleação é de extrema relevância, principalmente para sistemas eletroquímicos onde o eletrodo de trabalho (substrato) não possui as mesmas características do material a ser depositado, como na eletrodeposição de óxidos em semicondutores. A formação dos núcleos de crescimento na superfície do eletrodo de trabalho a partir da redução eletroquímica dos íons metálicos da solução para formar uma ligação óxido-silício exige um gasto de energia (*Energia de Nucleação*) maior do que a gasta para formar uma ligação metal-metal conforme Munford<sup>104</sup>. Esta diferença de energia manifesta-se principalmente no comportamento voltamétrico de sistemas eletroquímicos empregados na eletrodeposição de metais em semicondutores. Na primeira varredura em potencial de tais voltamogramas, enquanto a superfície do semicondutor não possui núcleos de crescimento, a corrente catódica inicia-se em potencial mais negativo do que o correspondente na varredura de volta (quando a superfície do eletrodo de trabalho já possui núcleos de crescimento). Por tais razões pode-se observar na Figura 61 um “laço de nucleação”, caracterizado pelo fato do potencial de disparo da corrente catódica na varredura em direção a  $E_r$  ser mais

negativo que o potencial no qual a corrente iguala-se a zero na varredura rumo a  $E_f$ . Além disso, na Figura 61 percebe-se que a intensidade do pico de corrente catódica, associado à redução do vanádio no eletrodo de trabalho, diminui com a diminuição da concentração da solução. A presença de picos de oxidação caracteriza a dissolução do depósito ou oxidação de possíveis outras fases formadas durante a eletrodeposição.

Pode-se observar nas curvas de ciclovoltametria da Figura 61 um alto nível de ruído, provavelmente relacionado à formação de bolhas de hidrogênio resultante das reações químicas que ocorrem no eletrodo de trabalho.

Através das curvas de ciclovoltametria da Figura 61 ainda podemos obter os potenciais de deposição referentes às amostras crescidas pelo método da cronoamperometria – potencial constante. Esses potenciais, chamados de potencial de redução, encontram-se aproximadamente em  $-1,1 \text{ V/V}_{\text{Ag/AgCl}}$ , para as concentrações que variam de 4 a 91 mmol/L, e  $-0,75 \text{ V/V}_{\text{Ag/AgCl}}$ , para as concentrações que variam de 120 a 310 mmol/L.

Uma vez fixados os potenciais, os filmes foram eletrodepositados potenciostaticamente a partir de soluções com a mesma composição utilizada na obtenção das ciclovoltametrias. Na Tabela 9 observam-se os potenciais de depósito, a concentração e o pH das diferentes amostras produzidas através do processo da cronoamperometria.

Tabela 9 – Refere-se à nomenclatura das amostras produzidas por cronoamperometria

<i>Amostra</i>	<i>Massa (g) (VOSO<sub>4</sub>.xH<sub>2</sub>O)</i>	<i>Concentração (mmol/L)</i>	<i>pH</i>	<i>Temperatura (°C)</i>	<i>Potencial Depósito (V)</i>
CA128	5,0	310	2,35	21	-1,1
CA129	5,0	310	2,35	21	-0,75
CA146	4,5	280	2,38	23	-1,1
CA147	4,5	280	2,38	23	-0,75
CA130	4,0	250	2,42	26	-1,3
CA148	4,0	250	2,42	26	-0,75
CA132	3,5	220	2,45	23	-1,1
CA133	3,5	220	2,45	23	-0,75
CA134	3,0	180	2,50	24	-1,1
CA149	3,0	180	2,50	24	-0,75
CA136	2,5	150	2,55	24	-1,1
CA137	2,5	150	2,55	24	-0,75
CA138	2,0	120	2,62	24	-1,1
CA139	2,0	120	2,62	24	-0,75
CA140	1,5	92	2,71	24	-1,1
CA141	1,5	92	2,71	24	-0,75
CA142	1,0	61	2,85	25	-1,1
CA143	1,0	61	2,85	25	-0,75
CA152	0,5	31	3,05	24	-1,1
CA153	0,5	31	3,05	24	-0,75
CA155	0,130	8	3,65	22	-1,1
CA156	0,130	8	3,65	22	-0,75
CA181	0,065	4	4,20	23	-1,1
CA182	0,065	4	4,20	23	-0,75

Os transientes de corrente para soluções contendo diferentes quantidades de sulfato óxido de vanádio são mostrados nas Figuras 62 e 63. As curvas de cronoamperometria, referentes às amostras produzidas com os dados fornecidos pela Tabela 9, podem ser visualizadas nas Figuras 62 e 63, cujos potenciais de depósito encontram-se em  $-1,1 \text{ V/V}_{\text{Ag/AgCl}}$  e  $-0,75 \text{ V/V}_{\text{Ag/AgCl}}$  respectivamente. O tempo de deposição para a fabricação de todas as amostras de filmes finos de óxido de vanádio, pelo processo da cronoamperometria foi constante e igual a 1800 s.

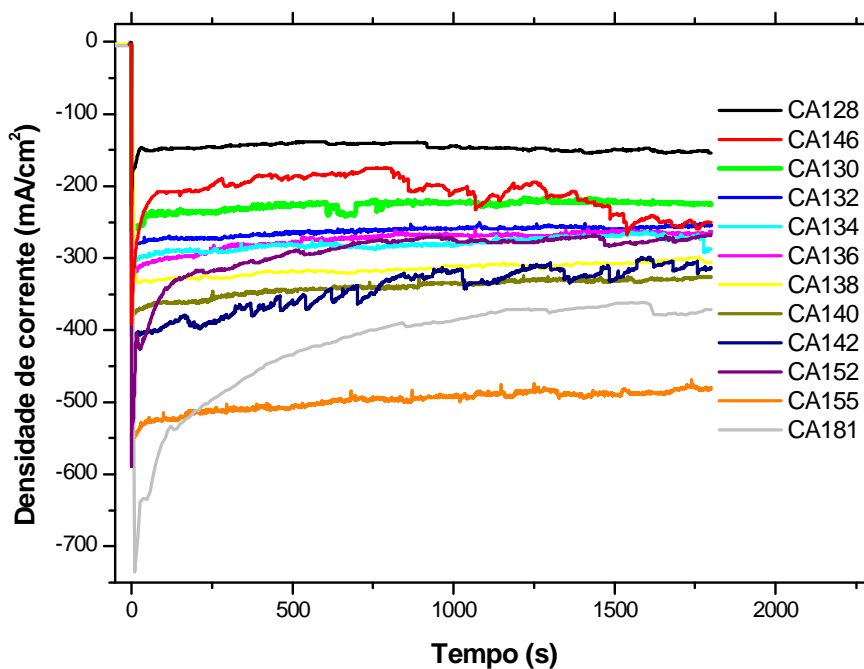


Figura 62– Curvas de cronoamperometria para os potenciais de depósito de  $-1,1 \text{ V/V}_{\text{Ag/AgCl}}$  referentes às amostras da Tabela 9.

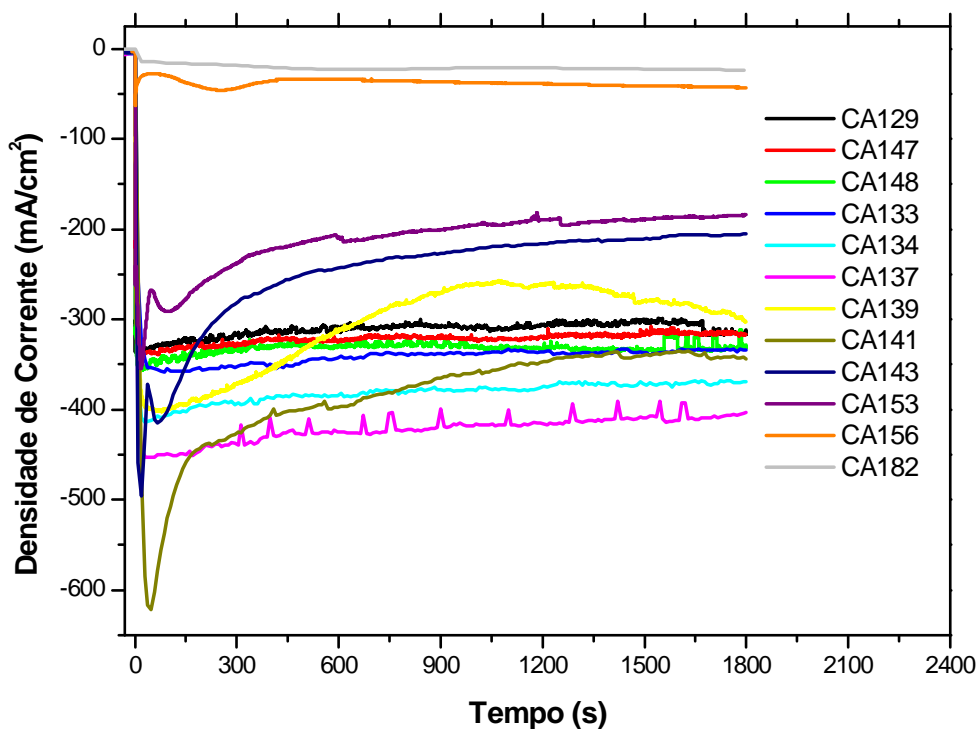
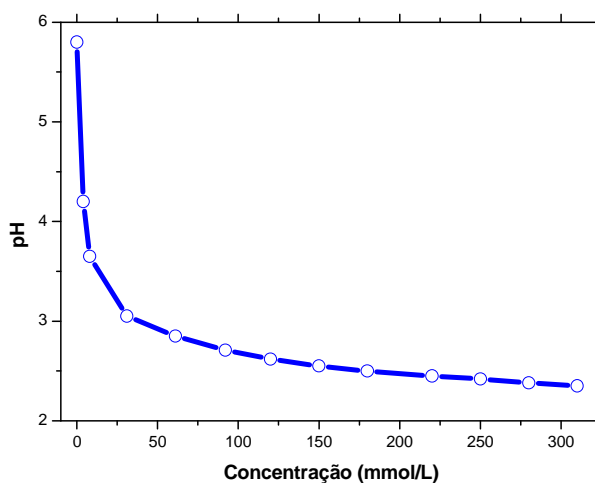


Figura 63 – Curvas de cronoamperometria para os potenciais de depósito de  $-0,75 \text{ V/V}_{\text{Ag/AgCl}}$  referentes às amostras da Tabela 9.

Analisando a Figura 62, percebe-se que com o aumento da concentração a densidade de corrente para o potencial de depósito fixo de  $-1,1 \text{ V/V}_{\text{Ag/AgCl}}$  diminui. Possivelmente se deve ao fato de ocorrer um deslocamento no potencial de depósito acarretando uma queda na densidade de corrente de depósito. Já na Figura 63 percebe-se



que com o aumento da concentração a densidade de corrente para o potencial de depósito fixo de  $-0,75 \text{ V/V}_{\text{Ag/AgCl}}$  aumenta. Esta causa de aumento possivelmente está relacionada com as variações dos potenciais de depósito devido à modificação da concentração da solução. Podemos observar nas Figuras 62 e 63 dois picos de correntes catódicas. O primeiro relacionado ao pico capacitivo, referente à dupla camada elétrica, e o segundo referente ao pico de nucleação. A partir desse ponto, ou seja, após a densidade de corrente atingir o seu máximo, o módulo da corrente diminui gradativamente até um valor estacionário. Sugerindo que o processo apresenta a característica de um regime difusional, conforme J. Wang *et al*<sup>72</sup>.

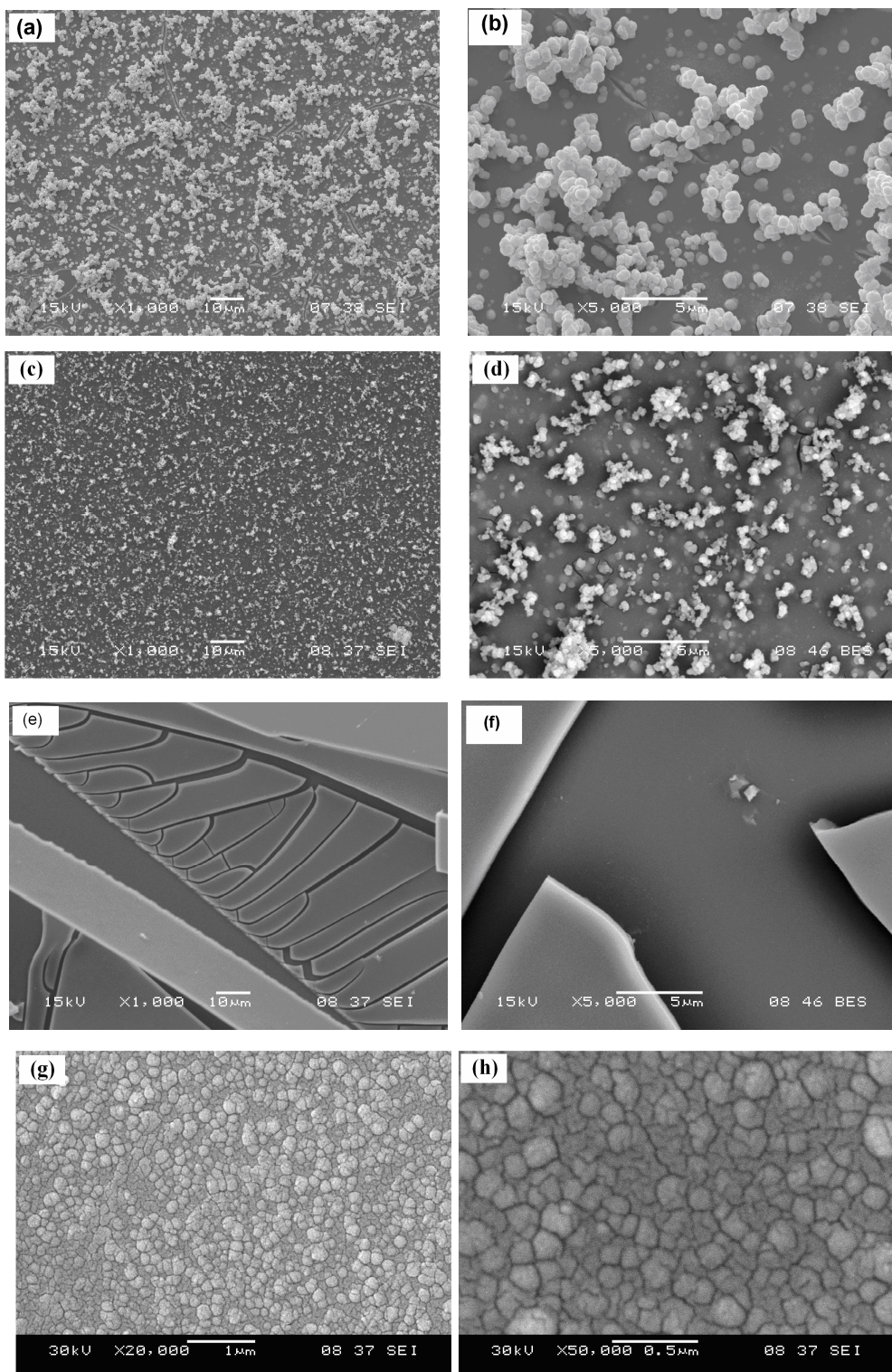


**Figura 64 – Curva pH versus concentração da tabela 9.**  
Esta curva serve de guia para os olhos.

A Figura 64 acima mostra o pH em função da concentração da solução do sal sulfato óxido de vanádio hidratado ( $\text{VOSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ) referente às amostras da Tabela 9. O pH é o símbolo para a grandeza físico-química potencial de hidrogênio. Essa grandeza indica a acidez, neutralidade ou alcalinidade de uma solução aquosa. Portanto, o pH refere-se a uma medida que indica se uma solução líquida é ácida ( $\text{pH} < 7$ , a  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ), neutra ( $\text{pH} = 7$ , a  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ), ou básica ( $\text{pH} > 7$ , a  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Uma solução neutra só tem o valor de  $\text{pH} = 7$  a  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ , o que implica variações do valor medido conforme a temperatura. As temperaturas nas quais as amostras foram produzidas variaram de  $22$  a  $26 \text{ }^\circ\text{C}$  (ver Tabela 9). Portanto, há uma pequena variação de temperatura em relação aos valores padrões do pH. Na Figura 64 podemos observar que com o aumento da concentração de  $\text{VOSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  o pH torna-se mais ácido, indicando que há um aumento de íons  $\text{H}^+$  quando se adiciona sulfato óxido de vanádio hidratado à solução.

### 4.2.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A morfologia da superfície de algumas amostras referentes à Tabela 9, obtidas por microscopia eletrônica de varredura, é observada na Figura 65.



**Figura 65-** Imagem por MEV de amostras eletrodepositadas pelo método da cronoamperometria referentes a tabela 9. (a) CA155 ampliada 1.000 vezes. (b) CA155 ampliada 5.000 vezes. (c) CA152 ampliada 1.000 vezes. (d) CA152 ampliada 5.000vezes. (e) CA142 ampliada 1000 vezes. (f) CA142 ampliada 5.000 vezes. (g) CA137 ampliada 20.000 vezes. (h) CA137 ampliada 50.000 vezes.

As Figuras 65 (a) e (b) mostram a morfologia da amostra CA155 com ampliações de 1.000 e 5.000 vezes, respectivamente. Nessas figuras observam-se duas espécies distintas de filmes. Na primeira há uma formação de pequenos aglomerados de aspecto poroso com morfologia irregular e constituídos de pequenas partículas em forma de esferas. Na segunda espécie observa-se um filme de forma homogênea e lisa. Além disso, com uma ampliação de 5000 vezes mostrado na Figura 65 (b), observa-se a formação de pequenas fissuras, possivelmente devido à tensão mecânica na interface do filme eletrodepositado sobre silício.

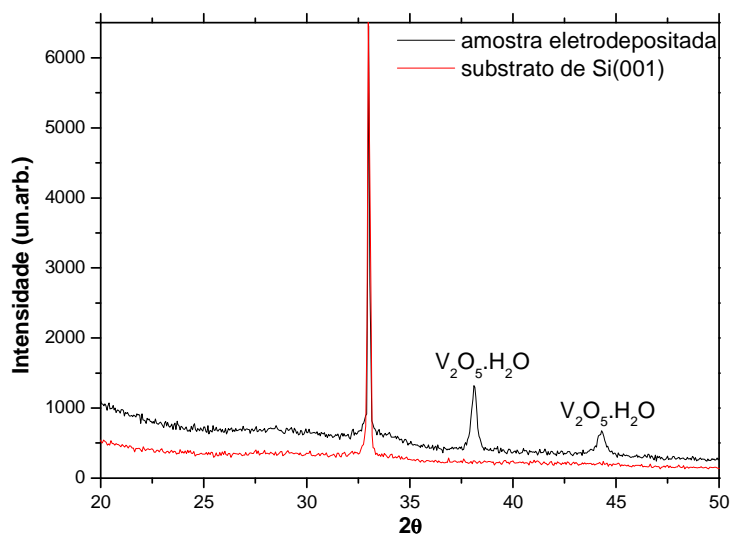
Nas Figuras 65 (c) e (d) podemos observar a morfologia da amostra CA152 com ampliações de 1.000 e 5.000 vezes, respectivamente. Nessas figuras observam-se duas espécies diferentes de filmes como descrito para as Figuras 65 (a) e (b). Na primeira há uma formação de pequenos aglomerados de aspecto poroso com morfologia irregular e constituídos de pequenas partículas em forma de esferas. Porém com uma densidade superficial de esferas menor se comparada à Figura 65. Na segunda espécie observa-se um filme de forma homogênea e lisa, porém, não há visualização de fissuras.

As Figuras 65 (e) e (f) mostram a morfologia da amostra CA142 com ampliações de 1000 e 5.000 vezes, respectivamente. Observa-se um filme de forma homogênea e lisa, porém, há grandes fissuras tornando o filme irregular. Essas fissuras provavelmente estão associadas a uma grande tensão mecânica na interface filme eletrodepositado sobre o silício.

Nas Figuras 65 (g) e (h) podemos observar a morfologia da amostra CA137 com ampliações de 20.000 e 50.000 vezes, respectivamente. Devido ao reduzido tamanho das estruturas morfológicas desta amostra não seria possível a sua observação nas mesmas ampliações utilizadas nas demais amostras, por isso optou-se por apresentar as imagens de MEV nestas ampliações. É possível observar que os filmes revestem inteiramente o substrato apresentando uma textura mais granular se comparada às outras amostras. O fato dos filmes apresentarem pequenas fraturas pode estar associado tanto à evolução de hidrogênio quanto à tensão mecânica na interface do filme eletrodepositado sobre o silício.

### 4.2.3 Difração de Raios-X (DRX)

Cada uma das amostras obtidas potenciostaticamente em  $-0,75$  e  $-1,1$  V/V<sub>Ag/AgCl</sub> foi submetida a análise por difração de raios-X na geometria Bragg-Brentano com varredura  $\theta$ - $2\theta$ . A Figura 66 mostra os difratogramas dos planos difratados do substrato de Si(001) e apenas da amostra eletrodepositada em  $-0,75$  V/V<sub>Ag/AgCl</sub>, visto que os difratogramas foram idênticos nos dois potenciais. Nestes difratogramas é evidenciado o pico de difração correspondente à reflexão de Bragg do plano (001) do substrato de Si, além dos picos referentes à difração de dois outros planos que indicam a formação do composto pentóxido de vanádio hidratado (V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.H<sub>2</sub>O).



**Figura 66**– Em vermelho, difratograma do substrato de Si (001). Em preto, difratograma da amostra contendo 150 mmol/L de solução de VOSO<sub>4</sub>.xH<sub>2</sub>O, eletrodepositada em  $-0,75$  V/V<sub>Ag/AgCl</sub> através do método da cronoamperometria, sem tratamento térmico.

Todas as amostras crescidas pelo método da cronoamperometria, descritas na Tabela 9, foram tratadas termicamente por 4,5 h na temperatura de 500 °C e pressão de 10<sup>-6</sup> Torr. Usando a varredura  $\theta$ - $2\theta$  na geometria Bragg-Brentano, cada uma dessas amostras, após o tratamento térmico, foi submetida à análise por difração de raios-X. O conjunto dos difratogramas obtidos é mostrado nas Figuras 67 e 68. Na Figura 67 são mostrados os difratogramas para as amostras crescidas nos potenciais de  $-1,1$  V/V<sub>Ag/AgCl</sub> após o tratamento térmico. Nestes difratogramas são evidenciados os picos de difração correspondente às reflexões de Bragg do plano (001) do substrato de Si e dos planos (401) e (501) do V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

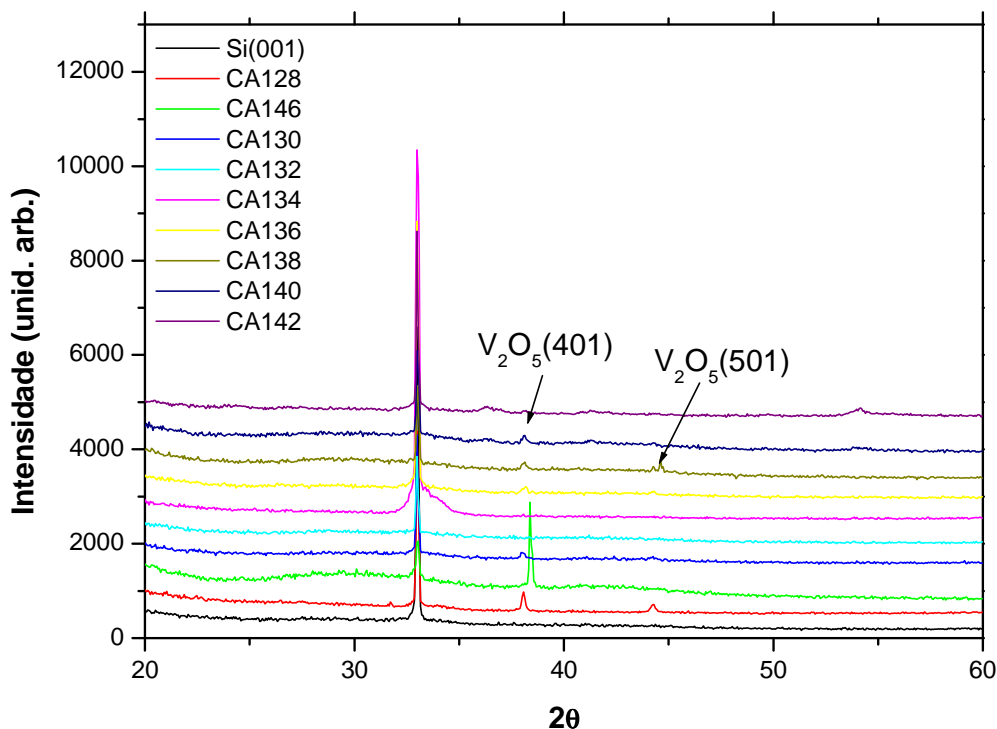


Figura 67 – DRX das amostras eletrodepositadas no potencial  $-1,1V/V_{Ag/AgCl}$  e tratadas termicamente por 4,5 h na temperatura de  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$  e pressão de  $10^{-6}$  Torr.

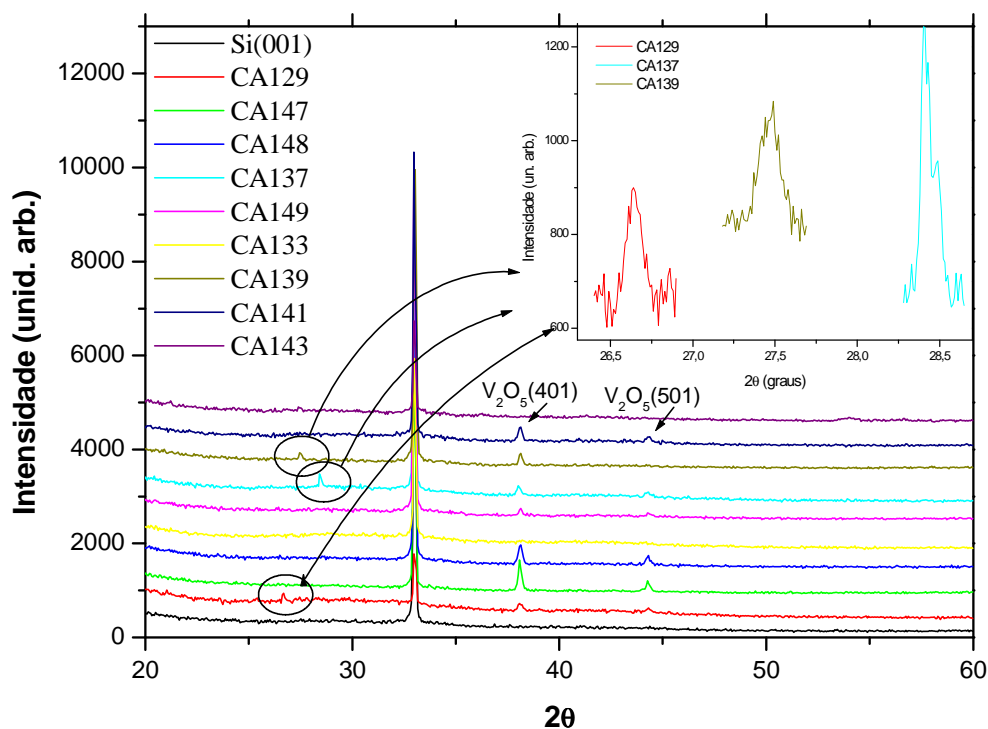


Figura 68 – DRX das amostras eletrodepositadas no potencial  $-0,75\text{ V}$  e tratadas termicamente por 4,5 h na temperatura de  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$  e pressão de  $10^{-6}$  Torr. Em detalhe os planos difratados das amostras CA129, CA137 e CA139.

Na Figura 68 são mostrados os difratogramas para as amostras crescidas nos potenciais de  $-0,75V\text{ V}/V_{Ag/AgCl}$  após tratamento térmico. Nestes difratogramas são evidenciados os picos de difração correspondente às reflexões de Bragg do plano (001)



do substrato de Si e dos planos (401) e (501) do  $V_2O_5$ . Além disso, a Figura 68 mostra um detalhamento entre  $2\theta = 26^\circ$  e  $2\theta = 29^\circ$  para as amostras CA129, CA137 e CA139, pois somente nestas três amostras, observou-se uma possível reflexão característica do  $VO_2$ .

Dada a morfologia mais homogênea observada na Figura 65 (g) e (h) pela técnica de MEV e o possível plano difratado do  $VO_2$  mostrado na Figura 68, realizamos a escolha da amostra que será mais minuciosamente trabalhada. A opção escolhida foi a amostra CA137. A partir dessa seção o tratamento térmico, as análises de microscopia eletrônica de transmissão (Transmission Electron Microscopy – TEM), a difração de raios-X (X-ray diffraction – XRD) a espectroscopia de fotoelétrons (X-ray Photoelectron Spectroscopy – XPS), a estrutura fina do espectro de absorção de raios-X (X-ray Absorption Near Edge Structure – XANES) e a medida de resistência serão todas referentes à amostra CA137.

### 4.3 Análises do Filme Fino $VO_2$ sobre Si (001)

Nesta seção descreveremos detalhadamente as caracterizações e análises feitas para a obtenção do  $VO_2$  pelo processo eletroquímico.

#### 4.3.1 Eletroquímica da Amostra CA137

A Figura 69 mostra uma curva de ciclovoltametria de  $-2 V/V_{Ag/AgCl}$  a  $2 V/V_{Ag/AgCl}$  de 2,5 g de solução de sulfato óxido de vanádio ( $VOSO_4 \cdot xH_2O$ ) dissolvido em 100 ml de água bidestilada. A corrente no potencial referente à  $-2 V/V_{Ag/AgCl}$  equivale à  $-388 \mu A$  e no potencial  $2 V/V_{Ag/AgCl}$  equivale à  $50 \mu A$ .

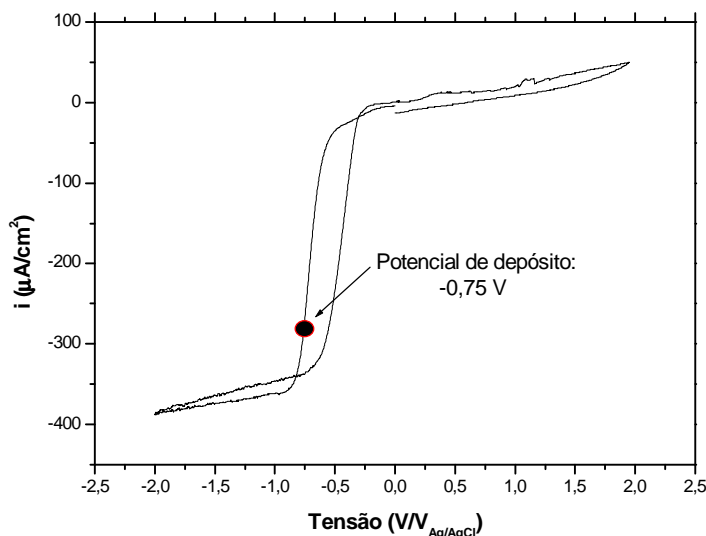


Figura 69 – Curva de ciclovoltametria na qual se obtém o potencial de depósito para o crescimento do filme fino de óxido de vanádio.

A Figura 70 mostra a curva de cronoamperometria para o potencial escolhido de  $-0,75 \text{ V}/V_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$  referente à Figura 69. A escolha desse potencial deve-se ao fato de que se evita a evolução de hidrogênio diminuindo a formação de bolhas no eletrodo de trabalho. Além disso, possibilitou também uma corrente de depósito significativa que se estabilizou em aproximadamente  $400 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  (Figura 70), indicando que possivelmente essa corrente estava relacionada com o depósito de um filme de  $\text{VO}_x$ . O tempo de depósito é de 1800s, no qual se obtém a amostra CA137.

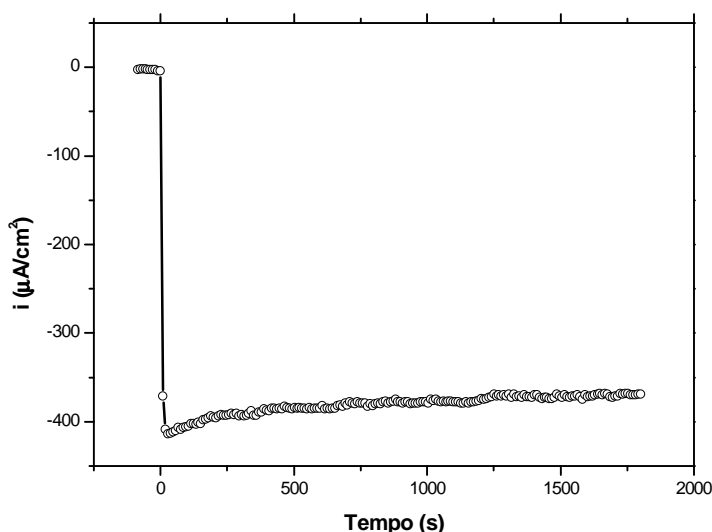
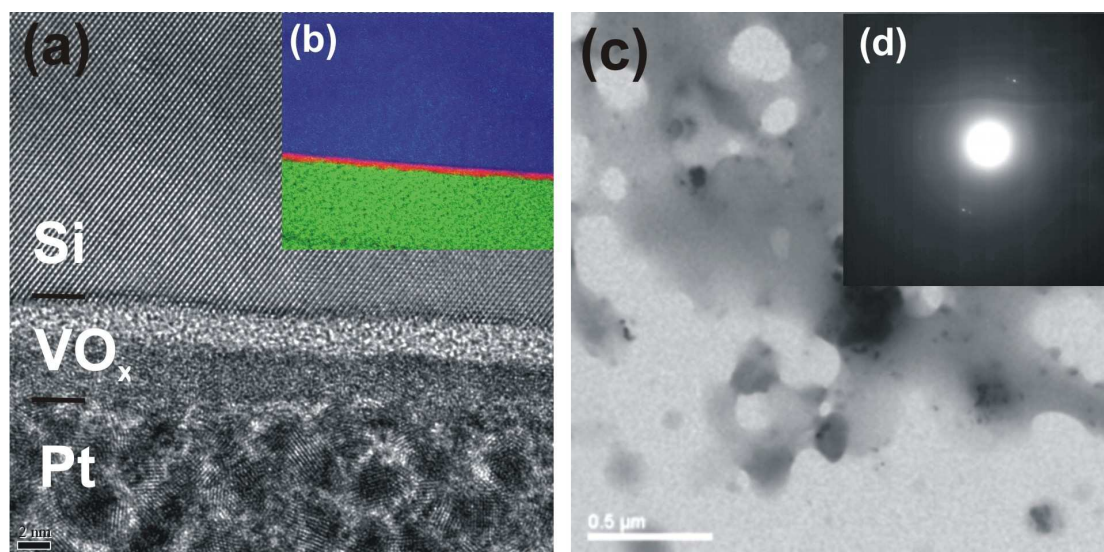


Figura 70 – Cronoamperometria da amostra CA137.

Podemos ainda observar através da Figura 70 que após a densidade de corrente atingir o seu máximo, o módulo da corrente diminui gradativamente até um valor estacionário, sugerindo que o processo apresenta a característica de um regime difusional, conforme J. Wang *et al.*<sup>70</sup>. A amostra CA137 será caracterizada por diversas técnicas que estarão descritas nas próximas seções.

#### 4.3.2 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) da amostra CA137

A interface e a espessura da amostra CA137 foram medidas por microscopia eletrônica de transmissão em alta resolução (High-Resolution Transmission Electron Microscopy – HRTEM). As imagens foram feitas usando um microscópio FEI Tecnai G<sup>2</sup> F20 XTWIN operado a 200 kV. A caracterização microestrutural realizou-se utilizando um microscópio JEOL JEM 1200EX-II operado a 120 kV. A microscopia eletrônica de transmissão em alta resolução, da amostra CA137, é mostrada na Figura 71.



**Figura 71 – (a) Microscopia eletrônica de transmissão em alta resolução da seção transversal referente à amostra CA137. (b) Mapeamento EFTEM de (a) no qual azul, vermelho e verde referem-se ao Si, V e C (resíduo do composto organometálico da platina) respectivamente. (c) Imagem em campo claro. (d) Medição SAED.**

Observa-se, na Figura 71(a), a interface do silício, o filme de óxido de vanádio, e a platina organometálica usada no processo de produção da amostra em seção transversal para microscopia eletrônica de transmissão em alta resolução. Além disso, a figura de microscopia eletrônica de transmissão mostra que a espessura do filme eletrodepositado é de aproximadamente 6 nm na região explorada (40 nm de comprimento) por esta técnica. Após o crescimento do filme, através do processo eletroquímico, é possível observar cristais, identificados como  $V_2O_5 \cdot H_2O$ , espalhados ao longo da matriz. Isto está de acordo com os resultados descritos por Potiron *et al.*<sup>103</sup>, no qual afirma que o óxido de vanádio, quando eletrodepositado, forma o xerogel  $V_2O_{(5-\delta)} \cdot nH_2O$  composto por duas espécies iônicas: a camada mais interna composta por  $V^{IV}$  e a camada intermediária denominada  $VO[H_2O]_5^{2+}$ . Na Figura 71(b) observa-se o mapeamento por microscopia eletrônica de transmissão de energia filtrada (Energy-filtered transmission electron microscopy – EFTEM) da Figura 71(a), usando coloração artificial para aumentar o contraste da imagem, na qual azul, vermelho e verde referem-se ao silício, vanádio e carbono respectivamente. O contraste verde, referente ao carbono, é devido ao resíduo do composto organometálico da platina. Pode-se observar na Figura 71(c) a imagem em campo claro do filme amorfo  $VO_x$  com pequenos cristais espalhados ao longo do filme (10 – 70 nm). As análises por difração de elétrons por área



selecionada (SAED – selected area electron diffraction) visualizada na Figura 71(d) revelam um  $d = 0,214$  nm do  $V_2O_5 \cdot H_2O$  (pentóxido de vanádio hidratado).

### 4.3.3 Difração de raios-X (DRX) da amostra CA137

Foram produzidas três amostras nas condições da amostra CA137 para serem analisadas por DRX. Inicialmente utilizou-se o processo eletroquímico para o crescimento do filme. Em seguida houve um armazenamento ao ar durante 0, 7 e 45 dias. Após as duas etapas cumpridas realizou-se tratamentos térmicos. Os tratamentos térmicos dessas amostras, descrito na seções 3.8, foram realizados à temperatura de 500 °C, com duração de 4,5 h e pressão de  $10^{-7}$  Torr. Na Figura 72 são mostrados os difratogramas para as três amostras resultantes desse processo. Nesses difratogramas são evidenciados os picos de difração correspondente às reflexões de Bragg do plano (001) do substrato de Si e dos planos (401) e (501) do  $V_2O_5$ . Além disso, quando a amostra é tratada termicamente após 7 dias expostas às condições ambientes, há formação de uma nova fase. Esta nova fase é observada na Figura 72 pela formação do pico de difração correspondente às reflexões de Bragg do plano (011) do  $VO_2$  monoclinico (M1). Pode-se observar também uma diminuição dos planos difratados (401) e (501) do  $V_2O_5$ . Quando a amostra é tratada termicamente após 45 dias exposta às condições ambientes, observa-se uma intensificação do pico de difração correspondente às reflexões de Bragg do plano (011) do  $VO_2$  e formação do plano (022) monoclinico (M1). A fase  $V_6O_{13}$  também é observada, cujo pico de difração correspondente à reflexão de Bragg refere-se ao plano (402).

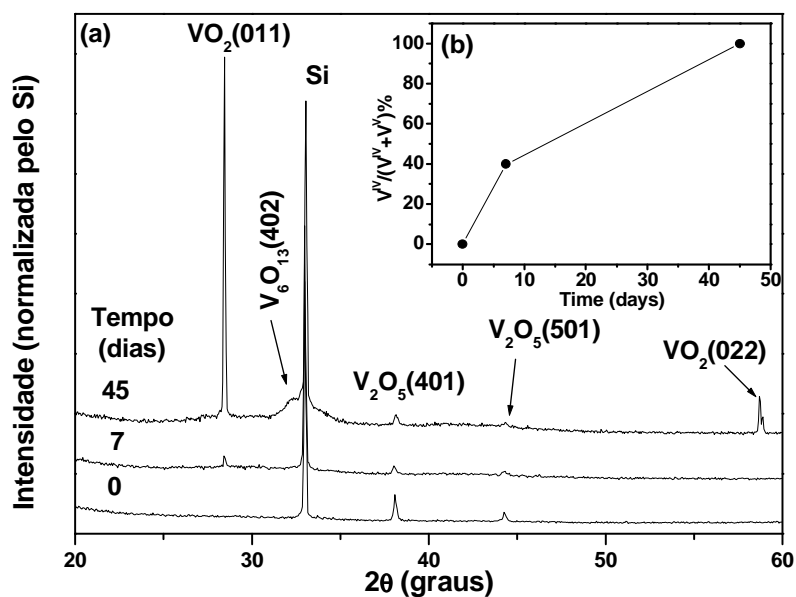


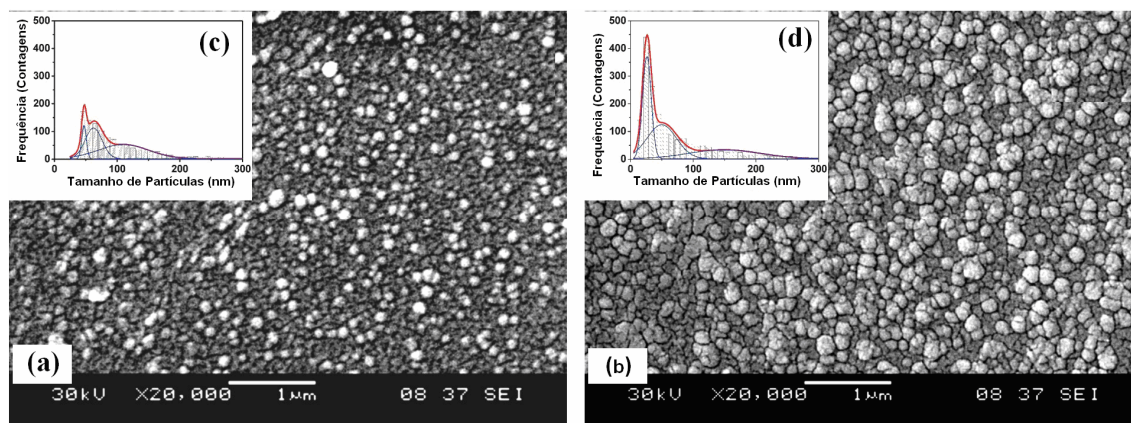
Figura 72 – (a) DRX das amostras tratadas termicamente com diferentes tempos de exposição ao ar (tempo para oxidação). (b) *Inset* mostrando a fração relativa de íons  $V^{4+}$  ( $VO_2$ ) presentes no filme em relação aos íons de  $V^{5+}$  ( $V_2O_5$ ) como uma função do tempo de exposição ao ar.

Analisando a estrutura do  $VO_2$  através da Figura 72, observa-se o filme fino de  $VO_2$  monoclinico altamente orientado com a presença minoritária de outras fases: o  $V_6O_{13}$  e o  $V_2O_5$ . Observa-se também que, depois da exposição ao ar, por 45 dias, da amostra eletrodepositada, o tratamento térmico torna-se mais efetivo na conversão do xerogel em  $VO_2$  monoclinico se comparado aos tempos de 0 e 7 dias de exposição. Isto é verificado claramente no difratograma, pois a intensidade difratada dos (011) e (022) do  $VO_2$ , é nitidamente maior na amostra com 45 dias de exposição ao ar. Analisando o plano difratado (011) da amostra tratada após 45 dias de exposição às condições ambientes obtem-se um deslocamento de  $+0,55^\circ$  relativo ao valor tabelado para este plano. Esta fase, relativa ao  $VO_2$  encontrando, é denominada de fase M1 ( $VO_2$  monoclinico, espaço de grupo  $P2_1/c$  ( $n^\circ 14$ )).

#### 4.3.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) da amostra CA137

A morfologia da superfície da amostra CA137, como depositada, obtida por microscopia eletrônica de varredura, pode ser observada na Figura 73(a). Nesta figura, podemos observar a morfologia da amostra com magnificação de 20.000 vezes. É possível observar que o filme reveste inteiramente o substrato apresentando uma textura granular. Além disso, existem várias partículas com três diferentes distribuições de tamanho, como se observa na Figura 73(c). Há predominância da distribuição de tamanho cuja largura é de aproximadamente  $(0,11 \pm 0,04) \mu m$ . Na Figura 73(b) observa-

se a morfologia da superfície da amostra CA137 após o tratamento térmico à temperatura de 500 °C, por 4,5 h na pressão de  $10^{-7}$  Torr. Nesta imagem, pode-se observar visualmente um aumento significativo do tamanho das partículas, mostrado na Figura 73(d). Nesta figura usamos também três distribuições de tamanho. Porém, há predominância da distribuição de largura de aproximadamente  $(0,15 \pm 0,06)$   $\mu\text{m}$ , indicando um aumento de 36 % no tamanho das partículas. Esse aumento pode ser atribuído ao processo de coalescência dos grãos.



**Figura 73–** Imagem da morfologia da superfície da amostra CA137. (a) Eletrodepositada. (b) Tratada termicamente à temperatura de 500°C, durante 4,5 h na pressão de  $10^{-7}$  Torr. (c) e (d) análise das distribuições de tamanho das partículas de (a) e (b) respectivamente.

#### 4.3.5 Espectroscopia de Fotoelétrons (XPS) da amostra CA137

Análises de XPS foram realizadas na amostra CA137 antes de depois do tratamento térmico. A Figura 74 mostra detalhes do espectro XPS para a região de emissão dos fotoelétrons V 2p. Claramente, são observados os desdobramentos spin-órbita do V através dos picos de fotoemissão V 2p<sub>3/2</sub> e V 2p<sub>1/2</sub>. Além disso, percebe-se uma diminuição da energia de ligação V 2p quando comparado o filme tratado termicamente ( $E_c = 516$  eV) à amostra eletrodepositada ( $E_c = 517$  eV) conforme Figura 74. Tal comportamento é esperado para um aumento do nível eletrônico 3d quando se assume uma transição de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (3d<sup>0</sup>) para VO<sub>2</sub> (3d<sup>1</sup>). Isso indica, que o filme eletrodepositado e o tratado termicamente (após o armazenamento em condições atmosféricas) são compostos principalmente de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e VO<sub>2</sub>, respectivamente.

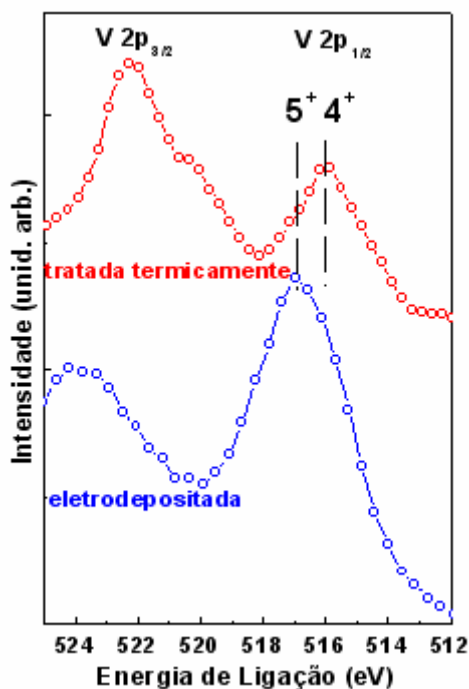


Figura 74 – Espectro XPS detalhando a região V 2p da amostra CA137. Amostra como depositada (em vermelho) e tratada termicamente após 45 exposta às condições atmosféricas (em azul).

A Figura 75(a) mostra detalhes do espectro XPS para a região de emissão dos fotoelétrons V 2p e O 1s para explicar o pico de fotoemissão do V 2p<sub>1/2</sub> da amostra tratada termicamente após a exposição de 45 dias às condições ambientes.

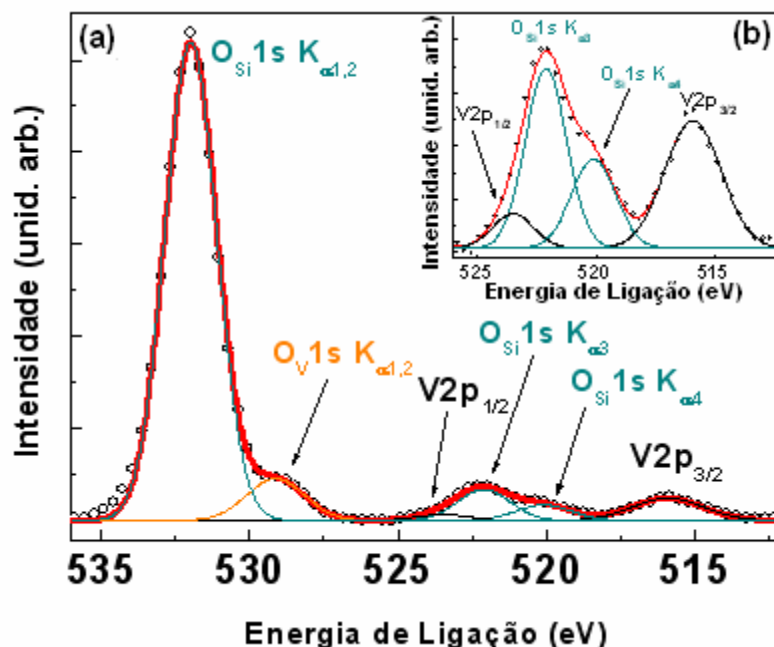


Figura 75 – (a) Espectro XPS detalhando a região e O 1s da amostra CA137 após tratamento térmico. (b) Espectro XPS detalhando a região V 2p<sub>3/2</sub> V 2p<sub>1/2</sub>.

A energia de ligação ( $E_c$ ) em XPS é basicamente determinada pela expressão (9) apresentada no capítulo 3, seção 3.5. No caso de um feixe não monocromático, outras linhas do mesmo tubo (fonte de raios-X), com menor intensidade, podem excitar transições, porém com igualmente baixa intensidade. Normalmente é detectada energia cinética e ao construir o gráfico da intensidade em função da energia de ligação, um único valor de energia do fóton incidente é subtraído das energias cinéticas medidas. Neste caso se ocorrer a emissão da mesma transição, isto é, com o mesmo valor de energia de ligação, porém com fótons de diferentes energias cinéticas serão diferentes. Portanto, se for utilizado apenas um único valor de energia para o fóton incidente na construção de um espectro da intensidade em função da energia de ligação ocorrerá que, a mesma transição aparecerá com diferentes energias de ligação. Por exemplo, a mesma transição possui conseqüentemente a mesma energia de ligação independente da energia do fóton incidente.

$$E_B = h\nu^1 - E_C^1 - \Phi \quad (29)$$

$$E_B = h\nu^2 - E_C^2 - \Phi \quad (30)$$

No entanto se calcularmos a energia de ligação da expressão (30) usando a energia do fóton da expressão (29) teremos:

$$E_B^* = h\nu^1 - E_C^2 - \Phi \quad (31)$$

Como a transição é a mesma, apenas observada com um fóton de energia diferente, podemos reescrever  $E_C^2$  da seguinte maneira:

$$-E_C^2 = (h\nu^1 - h\nu^2) - E_C^1 \quad (32)$$

Substituindo (32) em (31) teremos

$$E_B^* = h\nu^1 - E_C^1 - \Phi + (h\nu^1 - h\nu^2) = E_B + (h\nu^1 - h\nu^2) \quad (33)$$

Assim é possível observar que a energia de ligação registrada é deslocada para valores superiores ou inferiores dependendo da diferença de energia entre os fótons incidentes. De acordo com o “Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy” os deslocamentos e intensidades são as seguintes:

**Tabela 10 – Deslocamento e intensidade da energia de ligação para as radiações do Al  $K_{\alpha 1,2}$ ,  $K_{\alpha 3}$  à  $K_{\alpha 6}$  e  $K_{\beta}$ .**

	$\alpha 1,2$	$\alpha 3$	$\alpha 4$	$\alpha 5$	$\alpha 6$	$\beta$
Deslocamento, eV	0	9,8	11,8	20,1	23,4	69,7
Intensidade relativa, %	100	6,4	3,2	0,4	0,3	0,6

Para o espectro da amostra de xerogel após 45 dias e tratada termicamente a 500 °C durante 4,5 horas, como mostrado na Figura 75, há uma forte componente do oxigênio 1s ligado ao silício do substrato. Isto acarreta no aumento das intensidades dos picos, deste mesmo tipo de ligação para as radiações de Al  $K_{\alpha 3}$  e Al  $K_{\alpha 4}$ . Acontece que estes picos são deslocados de 8,4 e 10,1 eV referente ao pico do O 1s ligado ao silício excitado com a radiação Al  $K_{\alpha 1,2}$ , respectivamente. Portanto, o espectro pode ser interpretado como mostrado na Figura 75.

#### 4.3.6 Espectroscopia de Absorção de Raios-X (XANES)

A Figura 76 mostra espectros XANES para os padrões Sigma-Aldrich do  $V_2O_3$ ,  $VO_2$  e  $V_2O_5$  (linhas em preto). Além disso, observam-se os espectros XANES da amostra CA137 como eletrodepositada (linha azul) e tratada termicamente (linha vermelha). Nesse resultado observa-se um espectro típico de XAS com um aumento na absorção da região pré-borda em aproximadamente 5470 eV e um aumento abrupto na absorção da região borda em aproximadamente 5485 eV.

Analisando a energia de absorção das regiões pré-borda dos padrões para os óxidos  $V_2O_3$ ,  $VO_2$  e  $V_2O_5$  obtêm-se os valores de 5470, 5469,5 e 5470,5 eV, respectivamente. Para a amostra CA137, como eletrodepositada (linha azul), observa-se claramente uma semelhança com o espectro padrão Sigma-Aldrich da fase  $V_2O_5$ . Analisando a energia de absorção do pico pré-borda obtém-se 5471 eV. Comparando esse valor com o encontrado na amostra  $V_2O_5$  padrão, obtém-se uma diferença de 0,5 eV. A diferença de valores encontrada era esperada. Possivelmente essa diferença pode ser atribuída devido ao fato da amostra eletrodepositada ser um Xerogel composto por uma mistura de outras fases de óxidos de vanádio além da fase  $V_2O_5$ .

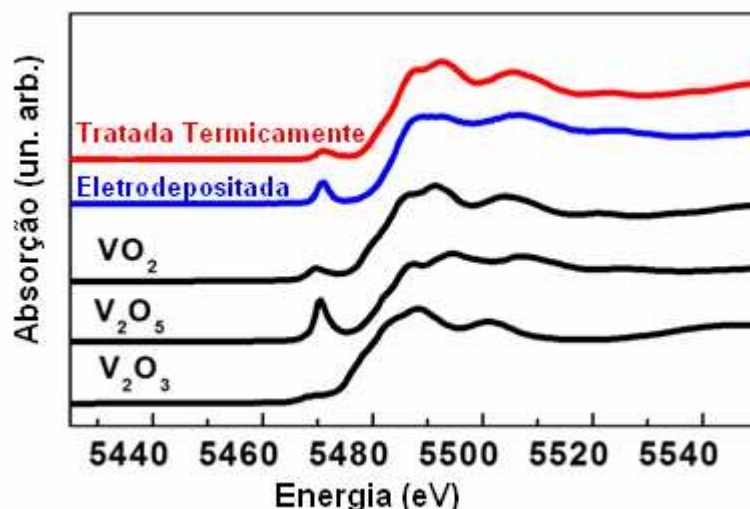


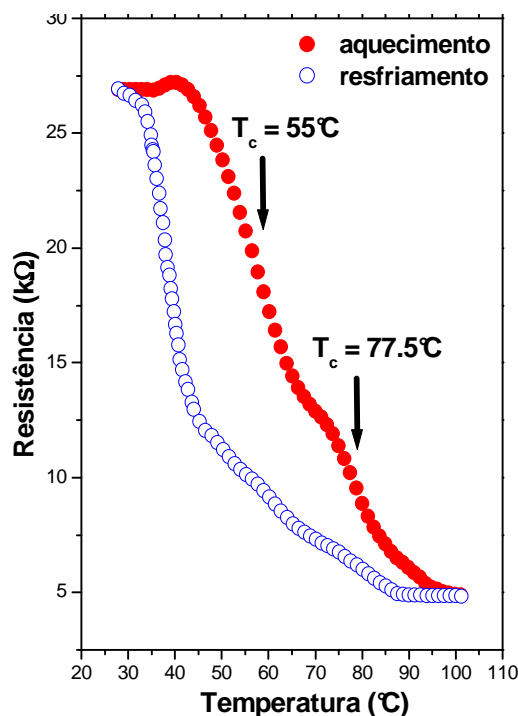
Figura 76 – Espectro XANES dos padrões Sigma-Aldrich  $V_2O_3$ ,  $VO_2$  e  $V_2O_5$  (linha preta) e da amostra CA137 eletrodepositado (linha azul) e tratada termicamente (linha vermelha).

Para o espectro XANES da amostra CA137, tratada termicamente (linha vermelha) à temperatura de 500°C, por 4,5 horas, na pressão de  $10^{-7}$  Torr, após 45 dias de exposição às condições ambientes, observa-se claramente a grande semelhança com o espectro padrão Sigma-Aldrich da fase  $VO_2$ . Esse resultado revela que as condições nas quais a amostra CA137 é submetida, são as condições ideais para que o Xerogel – composto cujo componente principalmente é o  $V_2O_5 \cdot H_2O$  – obtido pelo processo da eletrodeposição do sal  $VOSO_4 \cdot xH_2O$ , se transforme num filme constituído principalmente de  $VO_2$ .

#### 4.3.7 Curva de Resistência *versus* Temperatura

A dependência da resistência *versus* temperatura é medida pelo método quatro pontas descrito na seção 3.8. A Figura 77 mostra a variação da resistência do filme de  $VO_2$  em função da temperatura durante aquecimento e o resfriamento da amostra CA137 com uma taxa  $dT/dt$  de 5 °C/min. Essa curva da resistência *versus* temperatura foi realizada após a amostra passar por um tratamento térmico à temperatura de 500 °C, com duração de 4,5 h e pressão de  $10^{-7}$  Torr. Além disso, antes do tratamento térmico a amostra ficou 45 dias exposta às condições ambientes.





**Figura 77** – Medida da resistência em função da temperatura sob aquecimento (vermelho) e resfriamento (azul) da amostra CA137. As temperaturas assinaladas indicam os valores máximos das derivadas da curva de aquecimento.

A transição característica do  $\text{VO}_2$  é claramente observada na Figura 77. Através dela é possível identificar dois regimes distintos durante o aquecimento que vai de 27 °C a 100 °C. O primeiro ocorrendo em aproximadamente 55 °C, referente à derivada máxima da primeira parte da curva de aquecimento e o segundo em 77,5 °C. Pode-se observar também uma queda na resistência de aproximadamente 27 kΩ para aproximadamente 4,9 kΩ. Além da diminuição da resistência, é possível identificar dois regimes distintos de  $R$  versus  $T$  a 55 °C e 77,5 °C, possivelmente associados ao aparecimento, respectivamente, das fases M1 e M2 ( $\text{VO}_2$  monoclinico, espaço de grupo  $C_2/m$  (n°12)). A fase M2 já foi anteriormente caracterizada por J. Galy *et al.*<sup>62</sup>. Resumidamente a Figura 77 exibe uma transição reversível de fase semicondutor-metal  $\text{VO}_2(\text{M1}) \leftrightarrow \text{VO}_2(\text{R})$  e intermediário a essas fases temos a transição de M1 para M2 à 55 °C e a transição de M2 para R a 77.5°C.

#### 4.4 Discussão

Vários métodos têm sido explorados para a produção do  $\text{VO}_2$ , conforme pesquisa bibliográfica explanada ao longo desta tese. No entanto, nenhum método, até o momento, conseguiu demonstrar a produção do dióxido de vanádio a partir da



deposição eletroquímica. Através do processo de eletrodeposição de filmes finos de óxido vanádio sobre substrato de aço inox, realizados nesse trabalho, podemos obter algumas informações úteis que nos guiaram para os resultados obtidos e discutidos a seguir. A primeira constatação é que a obtenção de filmes de VO<sub>2</sub> diretamente pelo processo da eletrodeposição anódica é muito difícil, pois a pequena corrente ( $\approx$  alguns nanoamperes) relacionada ao potencial de depósito torna o processo inviável, conforme previsão do diagrama de fases proposto por Potiron *et al.*<sup>24</sup>. Além disso, deixar o pH acima de 3,5, outro parâmetro a ser seguido pelo diagrama de Pourbaix apresentado por Potiron *et al.*<sup>24</sup>, propicia grande formação de bolhas de hidrogênio no eletrodo de trabalho. Por estes motivos a rota de obtenção direta do dióxido de vanádio através de potenciais anódicos foi abandonada. Desta forma, passou-se a adotar uma nova estratégia para a obtenção dos filmes de VO<sub>2</sub>. Esta consiste na eletrodeposição catódica de filmes de óxido de vanádio com predominância de V<sup>5+</sup> com uma posterior redução da fase através de tratamentos térmicos em vácuo ou mesmo em atmosferas redutoras. Desta forma, produziu-se filmes com uma proporção  $y/x$  maior que 2 na relação V<sub>x</sub>O<sub>y</sub>, como por exemplo V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, para que através de tratamentos térmicos obtivéssemos o VO<sub>2</sub>.

Na tentativa de compreender os processos eletroquímicos na eletrodeposição em potenciais catódicos está sendo proposto o seguinte mecanismo. Segundo o diagrama de Pourbaix obtido por R. Lindström *et al.*<sup>104</sup> (ver Figura 78) vanádio em água pura a 25 °C para um potencial no intervalo de [-0,243 a -1,220 V (SHE)] e pH entre 1 e 5,7 tem-se a região de domínio do íon V<sup>2+</sup>.

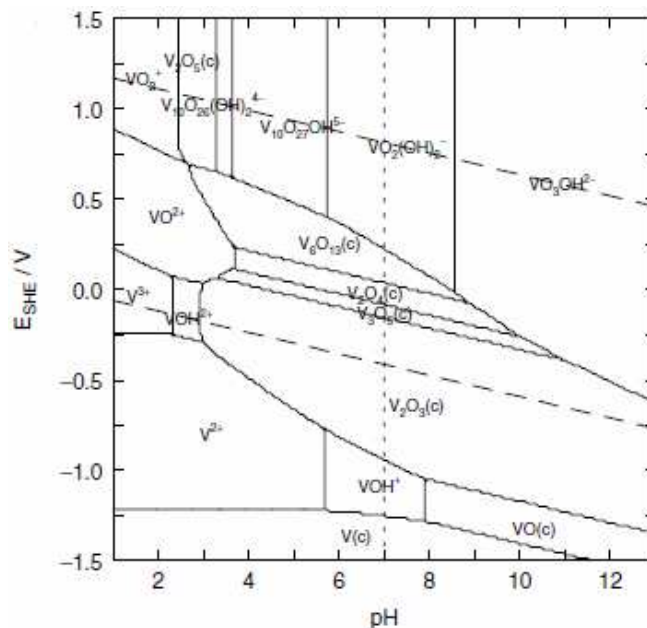
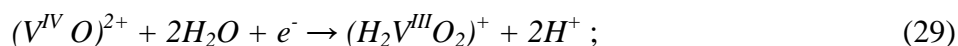


Figura 78 – Diagrama Potencial versus pH para o vanádio conforme R. Lindström *et al.*<sup>104</sup>

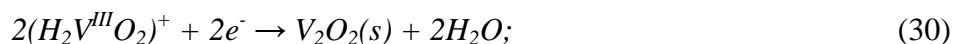
Neste trabalho foi utilizado um eletrodo Ag/AgCl que desloca positivamente o potencial para +0,222 V. É claro que o potencial exato depende da temperatura e das concentrações dos reagentes e dos produtos, mas como o intervalo é largo pode-se fazer uma aproximação e considerar apenas o valor de 0,222 V. Neste caso o intervalo de potencial do íon  $V^{2+}$  seria aproximadamente  $[-0,02$  a  $-0,998$  V/V<sub>Ag/AgCl</sub>]. No pH 3,0 o potencial inicial seria de  $-0,065$  V/V<sub>Ag/AgCl</sub>. Como os filmes foram produzidos no intervalo de potenciais entre  $-1,30$  e  $-0,75$  V/V<sub>Ag/AgCl</sub> em pH de 2,8 isto coloca dentro do intervalo de validade para que a redução do íon  $V^{2+}$  pode ser admitida.

Baseado nestes argumentos está sendo proposto um modelo de reações químicas para a deposição de filmes de óxido de vanádio em solução aquosa e potenciais catódicos composto por duas etapas:

1ª Etapa (Redução)



2ª Etapa (Precipitação no eletrodo)



Com evolução de hidrogênio dependendo do potencial utilizado



Estas duas etapas podem não ser temporalmente mensuráveis e para efeitos práticos elas podem ocorrer como se fossem apenas uma.

Como normalmente os processos de redução e precipitação no eletrodo de trabalho não são equilibrados, o depósito deve ser um xerogel hidratado do tipo



Este xerogel é extremamente instável<sup>105</sup> e quando exposto a uma atmosfera rica em O<sub>2</sub> produz uma variedade de estados de oxidação para os íons de vanádio ( $V^{3+}$ ,  $V^{4+}$ , e  $V^{5+}$ ).

Ainda sobre o substrato de aço inox percebe-se que variando o processo da eletrodeposição (ciclovoltametria, cronoamperometria), bem como os parâmetros da solução (concentração da solução e pH), obtêm-se diferentes óxidos de vanádio, proveniente da instabilidade dos íons de  $V^{3+}$ . Além disso, a produção de filmes finos de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> sobre substratos metálicos em potencial catódico é possível, fato observado

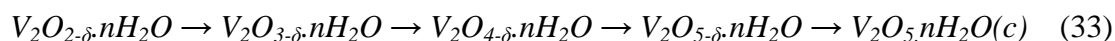
através da coloração amarelada do filme (característica típica do  $V_2O_5$ ) e principalmente pela análise dos dados de XPS (Fig. 55). Isto deve-se ao fato de que no substrato de aço é possível oxidar o filme sem que haja necessariamente uma oxidação do substrato, permitindo deste modo a oxidação do filme numa rotina de ciclovoltagem como mostrado na Figura 61.

Visando uma possível aplicação com a tecnologia de sistemas integrados sobre silício, passou-se a estudar o processo neste tipo de substrato. Esta mudança de substrato deu-se devido ao fato de que, além de ser um substrato mais resistivo permitindo a realização das medidas elétricas que caracterizam a transição de fase isolante/metal do  $VO_2$ . Do ponto de vista tecnológico as propriedades da eletrodeposição sobre o silício são interessantes para a concepção e produção de dispositivos.

Em relação ao processo de eletrodeposição sobre substrato de Si (001) realizados nesse trabalho, podemos descrever algumas características principais. A produção de filmes finos de óxido de vanádio pelo processo da eletrodeposição sobre substrato de Si(001) é possível, fato comprovado através das análises de XPS, DRX, TEM, XANES e MEV. Realmente a passivação da superfície do Si (001) durante a limpeza faz com que o mecanismo de redução envolva a remoção do hidrogênio numa primeira etapa, conforme descrito por Munford<sup>106</sup>. Na seqüência a proposta de redução do filme do xerogel é a mesma proposta para o substrato de aço. Porém, uma consequência óbvia é a impossibilidade de oxidação do filme eletrodepositado como descrito no substrato de aço inox. Isso deve-se ao fato de que à medida que o potencial é varrido para potenciais positivos há uma oxidação do substrato, não permitindo deste modo a oxidação do filme numa rotina de ciclovoltagem. Outra característica, constatada comparando o substrato de Si com o do aço inox, está relacionada com a corrente de formação dos filmes. Observa-se que essa corrente é menor no substrato de silício, pois a taxa de transferência de cargas em semicondutores é freqüentemente menor do que sobre superfícies metálicas devido à menor densidade de elétrons na superfície, a qual pode influenciar significativamente as propriedades dos depósitos, como adesão e textura.

Ao explorarmos ainda a eletrodeposição sobre o substrato de Si(001) nas condições de crescimento e tratamento da amostra CA137, pode-se verificar que o xerogel proposto, seguido de uma etapa de oxidação, pode gerar uma família de óxidos de vanádio não estequiométricos que culminam na formação da fase cristalina  $V_2O_5.H_2O$ , conforme os resultados de DRX e SAED. O processo de oxidação do

xerogel pode ser compreendido da seguinte maneira. Com o passar do tempo, durante o processo de oxidação, a fração de íons com menor valência diminui aumentando as espécies de maior valência, tendendo a estabilizar na forma cristalina do  $V_2O_5 \cdot nH_2O$ . Isto é:



Os resultados de XRD, XANES e XPS não contradizem esta hipótese. Ao serem tratadas termicamente sob as mesmas condições ocorre parcial conversão do xerogel para o  $VO_2$ . A fração convertida está diretamente relacionada ao processo de oxidação do xerogel conforme sugerem os resultados de XRD (ver Figura 72). Pode-se considerar que a intensidade das reflexões de Bragg possivelmente é proporcional ao volume das fases presentes na amostra, pois medindo-se a intensidade das fases é possível estimar a fração relativa das fases com  $V^{4+}$  em relação à todas as outras espécies iônicas ( $V^{5+}$ ) como função do tempo de oxidação. Este fenômeno ocorre devido ao processo de oxidação do xerogel que converte  $V_2O_{(5-\delta)} \cdot nH_2O$  em  $V_2O_5 \cdot H_2O$ . Conforme Park *et al.*<sup>107</sup> tem-se usado o  $V_2O_5 \cdot H_2O$  como precursor na produção do  $VO_2$  após tratamentos térmicos. No entanto, quando se faz o tratamento térmico dos filmes, sem o processo de oxidação, ou seja, sem o tempo necessário da conversão do xerogel ( $V_2O_{(5-\delta)} \cdot nH_2O$ ) em  $V_2O_5 \cdot H_2O$ , o filme é convertido em  $V_2O_5$ . Isto está de acordo com os resultados encontrados nesta tese e na literatura<sup>108</sup>. O processo de oxidação do xerogel, para a formação do  $V_2O_5 \cdot H_2O$ , é muito lento como verificado (45 dias). Contudo, em amostras recém crescidas, o xerogel não tem o tempo hábil para se converter em  $V_2O_5 \cdot H_2O$ . Como consequência, o processo de redução do  $V_2O_5 \cdot H_2O$  para a fase  $VO_2$ , após tratamento térmico, não ocorre. Todavia, quando o xerogel fica 45 dias exposto às condições atmosféricas, em sua grande maioria, o filme se transforma em  $V_2O_5 \cdot H_2O$ , possibilitando uma cristalização quase que total, após tratamento térmico, para a fase  $VO_2$ . A formação da fase  $V_6O_{13}$ , visualizada na Figura 72 (DRX), está relacionada diretamente com o tratamento térmico e com a não conversão de parte do filme de xerogel em  $V_2O_5 \cdot H_2O$ . Isso acontece, pois 500 °C durante 4,5 horas não é suficiente para completar a conversão do  $V_2O_5 \cdot H_2O$  em  $VO_2$ , resultando na constatação de uma fase intermediária deste processo que é a fase  $V_6O_{13}$ .

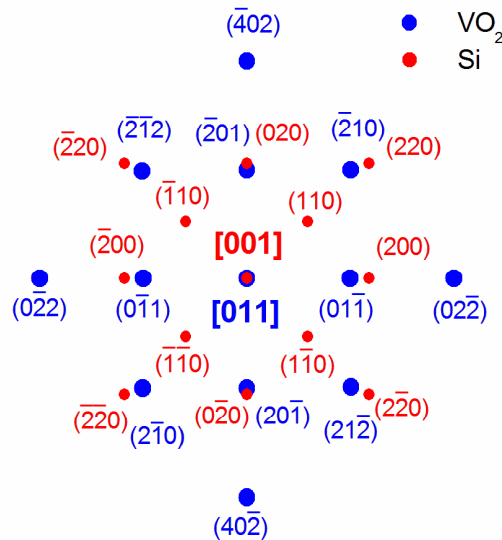
Vale a pena ressaltar a grande diferença de espessura entre o filme eletrodepositado ( $\approx 6$  nm), na região entre grânulos observado na Figura 71, e o filme tratado termicamente após a exposição de 45 dias às condições atmosféricas, em função

da baixa largura a meia altura do plano difratado (011). De fato a variação da espessura real pode não ser tão grande se não analisarmos as imagens da Figura 73. Considerando que a DRX medirá comprimento de coerência de um determinado plano, pode-se estimar que para filmes finos é da ordem do tamanho de grão. Esta medida, de fato, é um valor médio dos comprimentos de coerência de um determinado plano. No caso as imagens de MEV mostram grânulos de tamanho médio de 110 nm que após o tratamento térmico crescem 36 % passando a 150 nm. Estes grânulos são oriundos do processo de nucleação e crescimento. Portanto podem servir como uma estimativa da espessura do filme. Considerando estes argumentos e o fato que a medida de comprimento de coerência aponta para um tamanho de grão de 120 nm, somos induzidos a concluir que a superfície dos grânulos corresponde à superfície da amostra e que os mesmos são pequenos monocristais. Esse aumento de espessura pode ser relacionado a dois processos independentes. O primeiro é o aumento de espessura com o ganho de massa durante o processo de oxidação, isto é, a transformação do filme de xerogel em  $V_2O_5.H_2O$ . O segundo processo é decorrente do tratamento térmico, onde há variação de densidade devido a mudança da estrutura cristalina na conversão do  $V_2O_5.H_2O$  em  $VO_2$ .

Outro aspecto que merece destaque é a grande textura apresentada pela fase  $VO_2$  na orientação [011], a qual pode ser entendida como sendo originária de um processo de ordenamento induzido pelo substrato de silício (001) durante a conversão do  $V_2O_5.H_2O$  em  $VO_2$ . Visto que existe uma relação geométrica entre o plano (001) do substrato com o plano (011) do  $VO_2$ .

No caso do plano (011) do  $VO_2$  há dois planos  $(\bar{2}01)$  e  $(0\bar{1}1)$  com distâncias interplanares de 0,2876 nm e 0,3207 nm respectivamente no espaço real, que são ortogonais entre si e com o plano (011) numa célula monoclinica. Para o substrato de silício os planos (020) e  $(\bar{2}00)$  possuem uma distância interplanar de 0,2716 nm e são ortogonais entre si e com o plano (001) do silício. Estes valores sugerem que haja uma coincidência de dezessete planos de  $VO_2$  na direção  $[\bar{2}01]$  para cada dezoito planos do Si na direção [010] e uma coincidência de seis planos de  $VO_2$   $[0\bar{1}1]$  para cada sete planos do Si na direção  $[\bar{1}00]$  respectivamente, apresentando um descasamento coincidente de + 0,01 % e +1,21 %. Essas relações de coincidências geométricas entre os planos das estruturas do  $VO_2$  e do Si(001), indicam a possibilidade de uma forte

tensão uniaxial ao longo da direção  $[0\bar{1}1]$  do  $\text{VO}_2$ . A Figura 79 mostra uma representação das projeções planos ao longo dos eixos  $[011]$  do  $\text{VO}_2$  e  $[001]$  do Si no espaço recíproco.



**Figura 79 – Projeções no espaço recíproco das estruturas massivas de  $\text{VO}_2$  e Si ao longo dos eixos  $[011]$  e  $[001]$  respectivamente.**

Em decorrência destes argumentos pode-se explicar a forte textura apresentada, assim como a deformação causada nos planos  $(011)$  do filme devido a uma tensão trativa oriunda do vínculo entre filme e substrato. Isto pode ser observado pelo deslocamento do pico de reflexão referente ao plano  $(011)$  do filme para ângulos maiores. Dos valores observados foi possível estimar uma deformação de  $-1,87\%$  ao longo da direção de crescimento do filme, confirmando a existência de uma tensão trativa no plano do filme.

Medidas de grande intervalo de energia de ligação no XPS indicaram somente a presença de carbono como contaminante da superfície, como mostrado na Figura 55(a). Medidas em torno do fotopico de vanádio  $2p_{3/2}$  e  $2p_{1/2}$  para as amostras como depositada e tratada termicamente após 45 dias de estocagem (ver Figura 74), mostram o deslocamento característico do fotopico  $2p_{3/2}$  para o vanádio nas fases  $\text{V}_2\text{O}_5$  e  $\text{VO}_2$ . Com respeito às medidas de XANES, a medida na amostra como depositada em comparação com o padrão de  $\text{V}_2\text{O}_5$ , apresenta algumas semelhanças, mas não uma perfeita correlação. Isto sugere que a proposta de um processo de oxidação com múltiplas fases é uma interpretação plausível para esta medida. No caso da amostra tratada termicamente após 45 dias de estocagem, há uma excelente concordância com o

padrão de VO<sub>2</sub> confirmando que esta é fase majoritária para esta amostra, como observada nas análises de XPS e de difração de raios-X.

Com relação à medida de resistência *versus* temperatura apresentada na Figura 77, observou-se uma transição de fase em duas etapas com temperaturas distintas. Conforme Zang *et al.*<sup>109</sup>, a origem desse comportamento está relacionada com a ligação entre o filme e o substrato, o que aumenta a energia elástica prorrogando a transição para temperaturas mais elevadas. Fato este apresentado na amostra estudada a partir das análises de DRX. Analisando ainda a figura da resistência em função da temperatura observa-se que a transição de fase semicondutor-metal possui uma pequena amplitude e uma grande largura quando comparada ao VO<sub>2</sub> “*bulk*”. As principais e possíveis razões para tal comportamento são a condução da corrente através do substrato, espessura e qualidade cristalina do filme, além da presença de outras fases (V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e V<sub>6</sub>O<sub>13</sub>). Vale ressaltar que a transição de fase do V<sub>6</sub>O<sub>13</sub> ocorre na temperatura aproximada de -123 °C (150 K)<sup>110</sup>, significando que esta transição já ocorreu se comparada à faixa de temperatura explorada (20 °C à 100 °C, Figura 77). Dessa forma, podemos supor que não há contribuição da transição de fase do V<sub>6</sub>O<sub>13</sub> na figura da resistência *versus* temperatura para o VO<sub>2</sub>. A mesma análise de que o V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> não contribui para a transição do VO<sub>2</sub> pode ser feita, pois o pentóxido de vanádio possui a característica de isolante na faixa de temperatura explorada (ver Figura 77) e a quantidade presente na amostra desta fase é muito pequena para influenciar de forma significativa esta medida. Por outro lado, Brassard *et al.*<sup>111</sup> mostra que a amplitude e o caráter repentino da transição semicondutor-metal estão diretamente correlacionados com o tamanho do cristal, ou seja, com a espessura do filme e a qualidade cristalina. No caso da amostra analisada a espessura é no mínimo de 120 nm e majoritariamente de alta qualidade estrutural (fase VO<sub>2</sub>), é razoável supor que a baixa amplitude da transição não deva ser causada pela qualidade estrutural da fase VO<sub>2</sub>. Portanto, as evidências indicam que a razão mais provável para tanto é a fuga da corrente pelo substrato de Si(001) tipo-p.

Resumidamente esta tese comprovou que através de três etapas, é possível produzir VO<sub>2</sub> sobre silício (001) utilizando inicialmente a técnica da eletrodeposição. A primeira etapa é a eletrodeposição de um filme fino de óxido de vanádio (VO<sub>x</sub>) a partir da solução de VOSO<sub>4</sub>.xH<sub>2</sub>O dissolvida em água. O segundo processo, e um dos mais importantes, é denominado processo de oxidação durante a estocagem ao ar. Este processo tem como finalidade a exposição do filme eletrodepositado (VO<sub>x</sub>) às condições de temperatura e umidade ambiente por um tempo longo. Isto provoca uma conversão

no filme fino eletrodepositado ( $\text{VO}_x$ ) no  $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , tornando o processo de tratamento térmico mais eficiente para a produção posterior do  $\text{VO}_2$ ; a terceira e última etapa, e não menos importante que as outras duas, é o tratamento térmico em vácuo. Este tratamento visa à obtenção do  $\text{VO}_2$  monoclinico através de um processo de aquecimento da amostra com conseqüente redução e desidratação.



# CAPÍTULO 5

## Óxido de Vanádio Dopado com Cobalto

### 5.1 Análise do Filme Fino $V_2O_5$ Dopados com Co

Esta parte da tese contém alguns resultados exploratórios interessantes referentes à dopagem dos filmes finos de  $VO_x$  com cobalto. O processo idealizou-se com o intuito de verificar o conceito da viabilidade da deposição do cobalto com os óxidos de vanádio em uma única solução aquosa. Uma das motivações para estudar este processo seria averiguar as propriedades magnéticas, assim como verificar se é possível diminuir a temperatura de transição da fase isolante-condutor, característico do  $VO_2$ , dopando-o com outra espécie atômica. Conforme discutido anteriormente no item 2.4, a dopagem do dióxido de vanádio tem sido feita por diferentes pesquisadores para reduzir a temperatura de transição de fase para temperaturas próximas à ambiente. Isso é possível adicionando-se metais como W, Mo, ou substituindo O por F. Por exemplo, filmes finos de  $VO_2$  dopados com uma pequena quantidade de W fazem a temperatura da transição de fase reduzir-se para 318K (45 °C). Porém, as propriedades magnéticas dos óxidos de vanádio dopados com Co não têm sido até o momento exploradas na literatura. Portanto, a partir deste ponto, discutiremos os resultados da influência do Co no filme de  $VO_x$  como depositado.

#### 5.1.1 Eletroquímica

O novo processo consiste em, mais uma vez, seguir todo o procedimento realizado na seção referente ao substrato de Si (Seção 3.3), como por exemplo, preparação de amostra, incluindo limpeza em solução de HF de pequenos pedaços de lâmina de Si, cuja superfície rugosa (ou não polida) é aplicada a liga eutética gálio-alumínio, que faz a conexão metal-semicondutor. Em seguida o substrato é colado, com cola à base de prata, em uma lâmina de aço inoxidável, que por sua vez é recoberta com fita adesiva (3M®), deixando exposto apenas o substrato de silício (eletrodo de trabalho). Faz-se uma solução eletrolítica contendo 8 mmol/L do sal de  $VOSO_4 \cdot xH_2O$  na qual é mergulhado o eletrodo de trabalho. A principal diferença neste ponto é a

dopagem do filme de óxido de vanádio com cobalto. Isto é feito adicionando-se, na solução contendo 8 mmol/L de  $\text{VOSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , com o auxílio de uma micropipeta, 10, 50 ou 100  $\mu\text{mol/L}$  de  $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ . Em seguida, a célula eletrolítica contendo a solução sulfato de vanádio mais sulfato de cobalto é inserida dentro de uma câmara iluminada por uma lâmpada dicróica para realização das curvas de ciclovoltagem e cronoamperometria.

As curvas de ciclovoltagem da solução contendo 8 mmol/L de  $\text{VOSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  e 10 ou 50 ou 100  $\mu\text{mol/L}$  de  $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  são mostradas na Figura 80. Estas curvas foram feitas com uma taxa de varredura de 20 mV/s e com potenciais variando entre -2 +2 V.

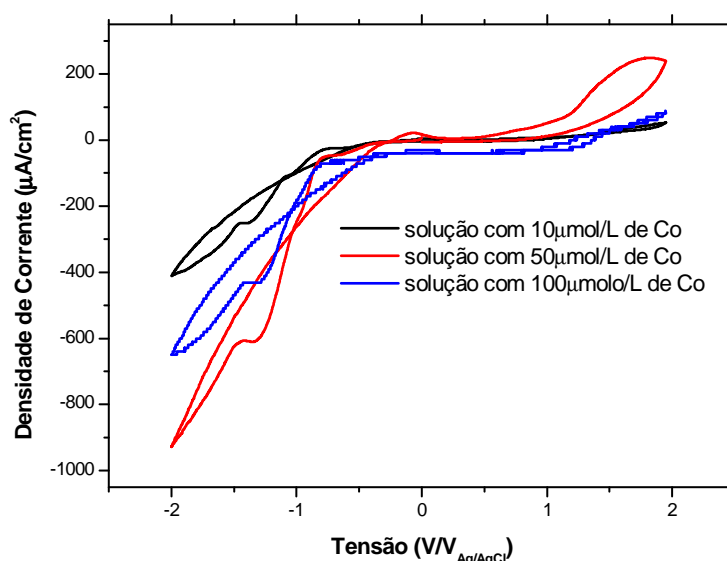
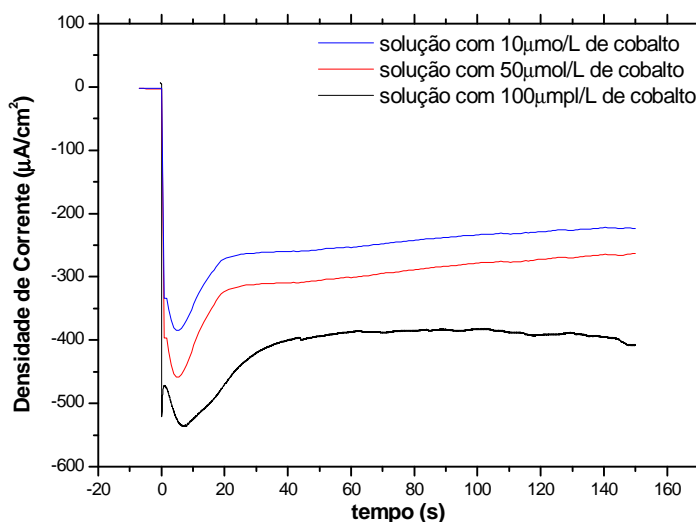


Figura 80 – Curvas de ciclovoltagem de solução contendo 8 mmol/L de  $\text{VOSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  com adição de 20 ou 50 ou 100  $\mu\text{L}$  de  $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

Nas ciclovoltagens mostradas na Figura 80, observa-se apenas um pico mais intenso de corrente catódica, o que corresponde à deposição do óxido de vanádio ( $\text{VO}_x$ ) e do Co a partir de uma única solução. Também é possível perceber a presença do laço de nucleação, o que evidencia a formação do depósito. A presença de picos de oxidação caracteriza a dissolução do depósito ou a oxidação de possíveis outras fases formadas durante a eletrodeposição. Além disso, reduzindo a quantidade de cobalto na solução, o potencial de redução dos íons, caracterizado pelo disparo na corrente catódica, desloca-se em direção a potenciais mais negativos. Esse deslocamento provavelmente está relacionado com a Lei de Nernst que relaciona o potencial de oxidação com concentração de íons na solução (ver Equação 6).

Analisando a Figura 80 observa-se que com o aumento da quantidade de sulfato de cobalto na solução, mantendo sempre a mesma quantidade de sulfato óxido de

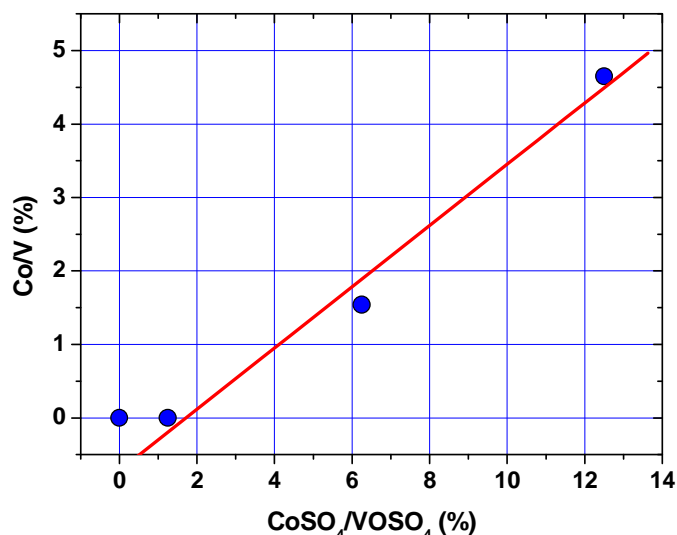
vanádio, há um aumento na densidade de corrente. Isso pode estar associado com um aumento de íons de cobalto na solução, favorecendo, desse modo, a troca de cargas no eletrodo de trabalho.



**Figura 81 – Curvas de cronoamperometria (-1,2 V/V<sub>Ag/AgCl</sub>) contendo 8 mmol/L de VOSO<sub>4</sub>.xH<sub>2</sub>O e 10, ou 50 ou 100  $\mu\text{mol/L}$  de CoSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O.**

As curvas de cronoamperometria, referentes às amostras produzidas a partir de soluções contendo 8 mmol/L de VOSO<sub>4</sub>.xH<sub>2</sub>O com 10 ou 50 ou 100  $\mu\text{mol/L}$  de CoSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O, podem ser visualizadas na Figura 81. O potencial de depósito de -1,2 V/V<sub>Ag/AgCl</sub> foi obtido através da análise das curvas de ciclovoltagem (ver Figura 80). O tempo de depósito para a fabricação das amostras de filmes finos de óxido de vanádio dopados com cobalto foi constante e igual a 150 s. Analisando a Figura 81 percebe-se um primeiro pico, de menor intensidade, logo no início do processo da eletrodeposição, provavelmente relacionado com o pico capacitivo, referente à dupla camada elétrica. Um segundo e principal pico de corrente é observado na Figura 81. Esse pico está relacionado ao processo de nucleação e a partir desse ponto a curva de corrente sugere que o processo passa a ser limitado por difusão. Observa-se ainda que com o aumento da quantidade de sulfato de cobalto na solução, mantendo sempre a mesma quantidade de sulfato óxido de vanádio e o mesmo potencial de depósito, há um aumento na densidade de corrente. Isso poder estar relacionado com o aumento de íons de cobalto na solução.

Numa tentativa de determinar a concentração de cobalto incorporado nos filmes, foram realizadas medidas de EDS junto ao microscópio eletrônico de varredura do Centro de Microscopia Eletrônica da UFPR. Os resultados estão sumarizados na Figura 82.

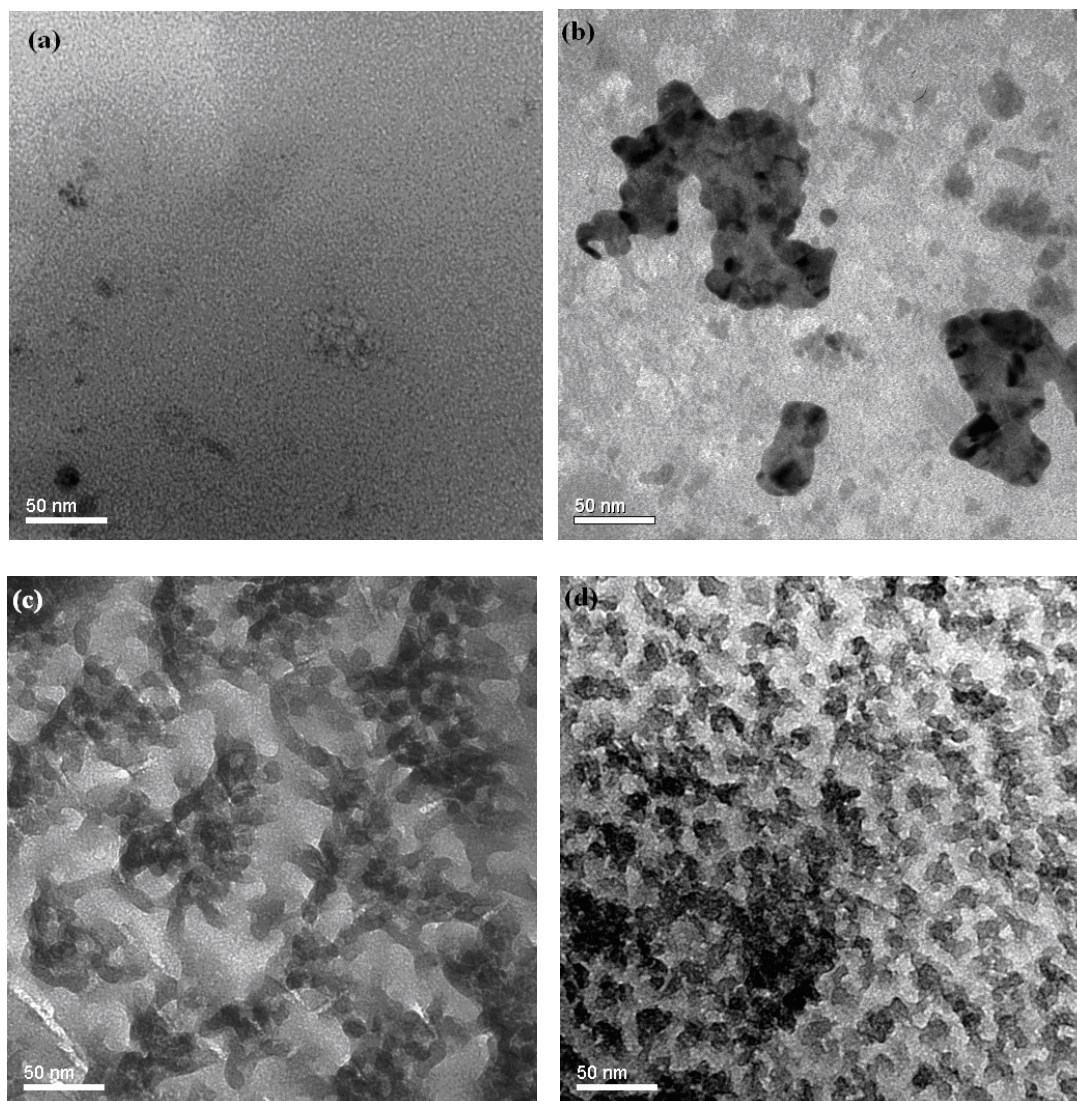


**Figura 82 - Gráfico da razão elemental cobalto/vanádio incorporados no filme em função do percentual de sulfato de cobalto na solução de sulfato de vanádio. A reta em vermelho é apenas um guia para os olhos.**

Através da Figura 82 é possível constatar que ocorreu a deposição das duas espécies iônicas, pois num único potencial catódico (-1,2 V/V<sub>Ag/AgCl</sub>) ambas foram reduzidas. Além disso, na faixa analisada existe uma relação quase linear entre o cobalto no filme, relativo ao vanádio depositado, e a fração de sulfato de cobalto que compõe a solução.

### 5.1.2 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

A microscopia eletrônica de transmissão das amostras contendo 8 mmol/L de VOSO<sub>4</sub>.xH<sub>2</sub>O e dopadas com 10 ou 50 ou 100 μmol/L de CoSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O são visualizadas na Figura 83. Analisando a Figura 83 observa-se que possivelmente o cobalto foi incorporado na matriz de vanádio. Isso pode ser analisado comparando as Figuras 83(b)(c)(d), que contém 10, 50 e 100 μmol/L de CoSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O, respectivamente, com relação à Figura 83(a), que não possui nenhuma quantidade do dopante. Comparando as Figuras 83(b)(c)(d) com a Figura 83(a) observa-se que há um aumento na quantidade por área de um material mais escuro, característica de um material mais denso eletronicamente, possivelmente relacionado com o aumento da quantidade de cobalto na matriz de óxido de vanádio.



**Figura 83 – MET das amostras contendo: (a) 8 mmol/L de  $VOSO_4 \cdot xH_2O$ ; (b) 8 mmol/L de  $VOSO_4 \cdot xH_2O$  com 10  $\mu mol/L$  de  $CoSO_4 \cdot 7H_2O$ ; (c) 8 mmol/L de  $VOSO_4 \cdot xH_2O$  com 50  $\mu mol/L$  de  $CoSO_4 \cdot 7H_2O$ ; (d) 8 mmol/L de  $VOSO_4 \cdot xH_2O$  com 100  $\mu mol/L$  de  $CoSO_4 \cdot 7H_2O$ .**

Na Figura 84 são mostradas padrões de difração de elétrons em área selecionada (SAED) relativa às amostras contendo 8 mmol/L de  $VOSO_4 \cdot xH_2O$  (amostra pura) e com 10 ou 50 ou 100  $\mu mol/L$  de  $CoSO_4 \cdot 7H_2O$  (amostras dopadas).



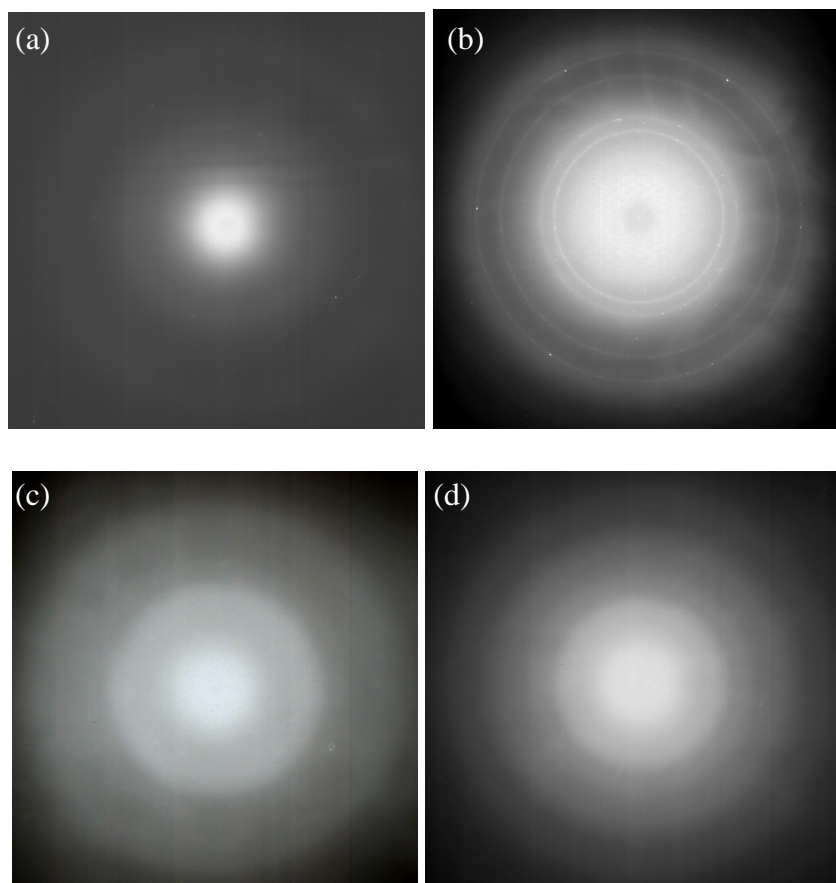


Figura 84 – Padrões SAED obtidos a partir das amostras: (a) 8 mmol/L de  $\text{VOSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ; (b) 8 mmol/L de  $\text{VOSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  com 10  $\mu\text{mol/L}$  de  $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ; (c) 8 mmol/L de  $\text{VOSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  com 50  $\mu\text{mol/L}$  de  $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ; (d) 8 mmol/L de  $\text{VOSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  com 100  $\mu\text{mol/L}$  de  $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ .

Na Figura 79(b), referente à amostra contendo 8 mmol/L de  $\text{VOSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  com 10  $\mu\text{mol/L}$  de  $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , observa-se anéis de difração associados com as reflexões de Bragg dos planos cristalinos do  $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Estes planos são identificados na Tabela 11, concluindo que incorporando uma pequena quantidade de cobalto na matriz do  $\text{VO}_x$  há a indução da formação de cristais de  $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

Tabela 11 – Compara o valor  $d_{\text{Tabelado}}$  da ficha 11-673 do  $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$  com os valores de  $d$  encontrados para a amostra contendo 8 mmol/L de  $\text{VOSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  com 10  $\mu\text{mol/L}$  de  $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (Figura 84(b)).

$d$ (Å)	$d_{\text{Tabelado}}$ (Å)	$\Delta d/d$ (%)
2.378	2.394	-0.65
2.051	2.021	+1.49
1.456	1.463	-0.46
1.241		

Nas figuras 84(a)(c)(d), referentes à amostra pura e contendo 8 mmol/L de  $\text{VOSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  com 50 e 100  $\mu\text{mol/L}$  de  $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  respectivamente, não é observado nenhum anel de difração definido, apenas anéis difusos característicos de matérias amorfos. Isto se deve ao fato de que quando se adiciona uma quantidade muito grande de cobalto (50 e 100  $\mu\text{mol/L}$ ) na matriz de óxido de vanádio, se comparada à amostra com

10  $\mu\text{mol/L}$  de  $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , degrada-se o filme, impossibilitando a indução de uma formação de cristais de  $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . É importante salientar que não foram observadas difrações para cobalto ou para o óxido de cobalto em qualquer das amostras.

### 5.1.3 Espectroscopia de Fotoelétrons (XPS)

Análises de XPS foram realizadas nas amostras contendo 8 mmol/L de  $\text{VOSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  dopadas com 10 ou 50 ou 100  $\mu\text{mol/L}$  de  $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ . Detalhes do espectro XPS para a região de emissão dos fotoelétrons Co 2p foram feitos. Os espectros obtidos são mostrados na Figura 85.

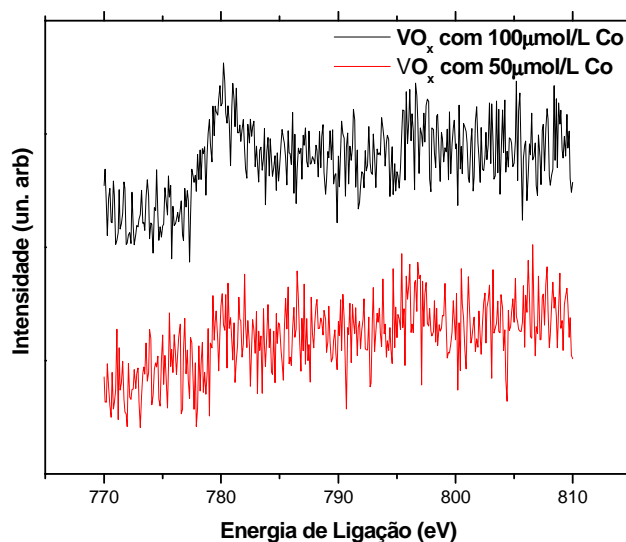


Figura 85 – Espectro XPS detalhando a região Co 2p das amostras contendo 8 mmol/L de  $\text{VOSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  com 50  $\mu\text{mol/L}$  de  $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (em vermelho) e 8mmol/L de  $\text{VOSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  com 100  $\mu\text{mol/L}$  de  $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (em preto).

Com 100  $\mu\text{mol/L}$  de  $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  observa-se os desdobramentos spin-órbita do Co através dos picos de fotoemissão Co  $2p_{3/2}$  e Co  $2p_{1/2}$ . Nesse gráfico encontrou-se a energia de ligação para o Co  $2p_{3/2}$  centrada em aproximadamente 780,2 eV e para o Co  $2p_{1/2}$  centrada em 796 eV. O desdobramento spin-órbita  $\Delta$  entre os subníveis Co  $2p_{3/2}$  e Co  $2p_{1/2}$  encontrado foi de 16 eV. Observa-se que com 50  $\mu\text{mol/L}$  de  $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  quase não é possível visualizar os fotopicos referente ao cobalto, pois suas intensidades são comparáveis ao nível de ruído. Em relação à amostra contendo 10  $\mu\text{mol/L}$  de  $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , não visualizada na Figura 85, não foi possível visualizar os fotopicos referente ao cobalto, pois suas intensidades eram ainda mais comparáveis ao nível de ruído.

### 5.1.4 Espectroscopia de Absorção de Raios-X (XANES)

O XPS permite a investigação da superfície, sendo principalmente usada na investigação de mudanças química e estrutural dos elementos presentes na superfície do material estudado. Por outro lado, a espectroscopia de absorção XAS fornece informações do volume (“*bulk*”) da amostra e sonda a ordem a curto alcance ao redor do átomo de interesse. Os exemplos descritos mostram que essas técnicas são complementares na caracterização de materiais.

Em adição à técnica de XPS foi realizada a espectroscopia de absorção de raios-X nas amostras contendo 8 mmol/L de  $\text{VOSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  dopadas com 10 ou 50  $\mu\text{mol/L}$  de  $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ . Na Figura 86 são observados os espectros XANES da borda K do Co.

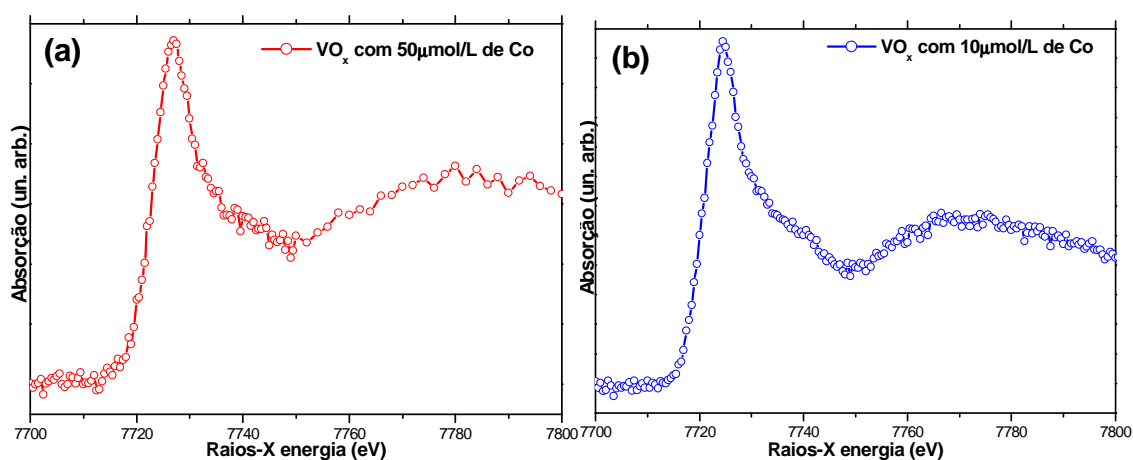


Figura 86 – Espectro XANES referente à borda K do Co das amostras contendo (a) 8 mmol/L de  $\text{VOSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  com 50  $\mu\text{mol/L}$  de  $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (b) 8 mmol/L de  $\text{VOSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  com 10  $\mu\text{mol/L}$  de  $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ .

Na tentativa de estimar como o cobalto é incorporado na matriz de óxido de vanádio, fornecemos as informações de alguns espectros XANES da borda K do Co conforme descrito por Watanabe *et al.*<sup>110</sup> e Khemthomga *et al.*<sup>111</sup> (ver Figuras 87 e 88). A Figura 87 apresenta os espectros XANES da borda K do Co para o  $\text{Co}^{+2}$ , Co metálico e Co metálico com estrutura HCP. Na Figura 88 é observado os espectros XANES da borda K do Co para  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , CoO,  $\text{Co}_3\text{O}_4$  e Co metálico.



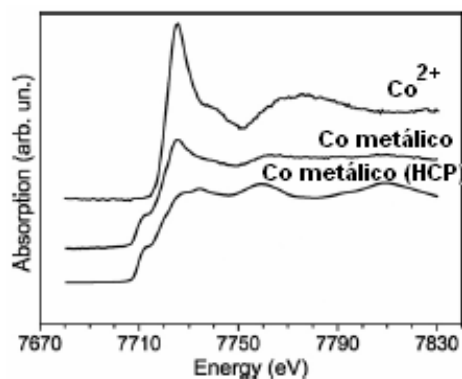


Figura 87 – Espectro XANES da borda K do Co adaptado de Watanabe *et al.*<sup>112</sup>

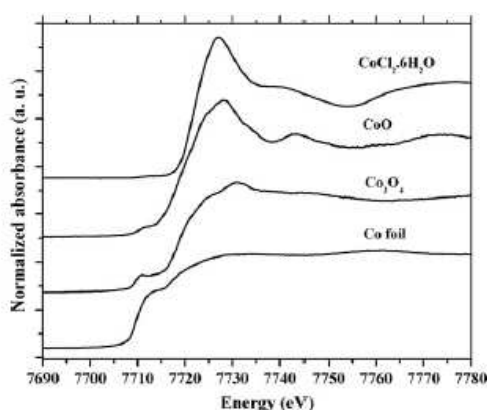


Figura 88 – Espectro XANES da borda K do Co adaptado de Khemthong *et al.*<sup>113</sup>

Inicialmente podemos concluir, se compararmos a Figuras 86 às Figuras 87 e 88, que houve incorporação de cobalto na matriz de óxido de vanádio mesmo para a concentração de 10  $\mu\text{mol/L}$ . Além disso, observa-se que o Co incorporado não é Co metálico nem CoO. Isso é verificado analisando a intensa borda de absorção que inicia-se em aproximadamente 7712 eV para as Figuras 86(a) e 86(b). Esta característica sugere, conforme a análise da Figura 87, a formação de  $\text{Co}^{+2}$ .

## 5.2 Discussão

Através do processo da eletrodeposição de filmes finos de óxido vanádio dopados com cobalto sobre substrato de silício (001), realizados neste capítulo 5, pôde-se comprovar que é possível incorporar controladamente cobalto na matriz de vanádio. Esse fato foi verificado utilizando as técnicas de XPS, XANES e EDS. Além disso, verificou-se que uma pequena quantidade do cobalto incorporado no xerogel ( $\text{VO}_x$ ) induz a formação de cristais de  $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$  no filme, concordando com os resultados descritos por Junior Waldir *et al.*<sup>114</sup>.

# CAPÍTULO 6

## Conclusões Gerais

### 6.1 Comentários iniciais

Conseguimos mostrar neste trabalho que o processo de produção de filmes finos de dióxido de vanádio ( $\text{VO}_2$ ) baseado no processo da deposição eletroquímica é possível. O sistema inicial estudado foi a eletrodeposição do sal vanadila sobre um substrato condutor, o aço inox. Neste substrato observou-se principalmente que era possível a produção de filmes de óxidos de vanádio. Logo após, passou-se a estudar o processo em outro substrato buscando uma maior aplicação tecnológica. O substrato escolhido foi o silício que possui a característica de ser um material semicondutor e amplamente usado na indústria de microeletrônica. Observou-se que era possível a eletrodeposição de um óxido sobre esse material semicondutor. Os resultados nos levaram a concluir que este óxido é um xerogel amorfo ( $\text{VO}_x$ ) que exposto às condições ambientes transforma-se em  $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$  cristalino, o qual quando é submetido a um tratamento térmico específico é transformado em  $\text{VO}_2$  monoclinico altamente orientado.

Num segundo momento outro assunto enfocado, porém com o intuito de abrir novas perspectivas, foi a dopagem do óxido de vanádio com cobalto. Principalmente pode-se observar que foi possível incorporar, na matriz de óxido de vanádio, uma quantidade de cobalto controlada induzindo a forma cristalina  $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$  para quando se adiciona 10  $\mu\text{mol/L}$  de  $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  numa solução contendo 8  $\text{mmol/L}$  de  $\text{VO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ .

Serão resumidas, a seguir, as principais conclusões sobre estes estudos que foram apresentados nos Capítulos 4 e 5 desta tese.

### 6.2 $\text{VO}_x$ sobre Aço Inox

- A primeira constatação é que a obtenção de filmes de  $\text{VO}_2$  diretamente pelo processo da eletrodeposição anódica, conforme previsão do diagrama de fases, é muito difícil. Isso ocorre devido à pequena corrente, da ordem de alguns nanoamperes, relacionada ao potencial de depósito;

- A produção de filmes finos de  $V_2O_5$  sobre substratos metálicos em potencial catódico é viável, pois é possível oxidar o filme sem que haja necessariamente uma oxidação do substrato, permitindo deste modo a oxidação do filme numa rotina de ciclovoltagem.
- Na tentativa de compreender os processos eletroquímicos na eletrodeposição em potenciais catódicos está sendo proposto um novo mecanismo que consiste no depósito inicial de um xerogel hidratado extremamente instável do tipo  $V_2O_{2-\delta}.nH_2O$ ;

### 6.3 $VO_x$ sobre Silício (001)

- A produção de filmes finos de óxidos de vanádio pelo processo da eletrodeposição sobre substrato de Si (001) é possível;
- Há impossibilidade de oxidação do filme eletrodepositado como descrito no substrato de aço inox, pois ocorre uma oxidação do substrato de Si, não permitindo, deste modo, a oxidação do filme numa rotina de ciclovoltagem;
- Observa-se claramente que a corrente de depósito é menor no substrato de silício se comparada ao substrato de aço inox, pois há menor densidade de elétrons na superfície do Si. Isto pode influenciar significativamente as propriedades dos depósitos;
- As amostras quando expostas às condições atmosféricas apresentam alterações com o tempo. Estas alterações foram identificadas como sendo processos de oxidação dos filmes. O processo de oxidação do xerogel pode ser compreendido da seguinte maneira: com o passar do tempo, durante o processo de oxidação ao ar, a fração de íons com menor valência diminui, aumentando as espécies de maior valência ( $V_2O_{2-\delta}.nH_2O \rightarrow V_2O_{3-\delta}.nH_2O \rightarrow V_2O_{4-\delta}.nH_2O \rightarrow V_2O_{5-\delta}.nH_2O \rightarrow V_2O_5.nH_2O(c)$ ), tendendo a estabilizar na forma cristalina do  $V_2O_5.nH_2O$ . Isto pode gerar uma família de óxidos de vanádio não estequiométricos que culminam na formação da fase cristalina  $V_2O_5.H_2O$ .
- Quando se faz o tratamento térmico dos filmes, sem o processo de oxidação ao ar, ou seja, sem o tempo necessário da conversão do xerogel ( $V_2O_{(5-\delta)}.nH_2O$ ) em  $V_2O_5.H_2O$ , o filme é convertido em  $V_2O_5$ ;
- Quando o xerogel é exposto durante 45 dias em condições atmosféricas, em sua grande maioria, o filme se transforma em  $V_2O_5.H_2O$ , possibilitando uma

cristalização quase que total, após tratamento térmico, para a fase VO<sub>2</sub> monoclínica;

- A formação da fase V<sub>6</sub>O<sub>13</sub> está relacionada diretamente com as condições do tratamento térmico (tempo e temperatura), indicando que não houve condições suficientes para a completa conversão do V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.H<sub>2</sub>O em VO<sub>2</sub>;
- Há um aumento de espessura entre o filme eletrodepositado (≈ 110 nm) e o filme tratado termicamente após a exposição de 45 dias às condições atmosféricas (≈ 150 nm) decorrente do ganho de massa durante o processo de oxidação, isto é, a transformação do filme de xerogel em V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.H<sub>2</sub>O, e decorrente do tratamento térmico, onde há variação de densidade devido a mudança da estrutura cristalina na conversão do V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.H<sub>2</sub>O em VO<sub>2</sub>;
- A grande textura apresentada pela fase VO<sub>2</sub> monoclínica na orientação [011] pode ser entendida como sendo originária de um processo de ordenamento induzido pelo substrato de silício (001) durante a conversão do V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.H<sub>2</sub>O em VO<sub>2</sub>;
- Medidas de XANES mostram que a amostra como depositada, em comparação com o padrão de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, apresenta algumas semelhanças, mas não uma perfeita correlação, pois a interpretação sugere que há múltiplas fases durante a oxidação. No caso da amostra tratada termicamente após 45 dias de estocagem, há uma excelente concordância com o padrão de VO<sub>2</sub> confirmando que esta é fase majoritária para esta amostra;
- A medida de resistência versus temperatura mostrou uma transição de fase em duas etapas com temperaturas distintas (M1 e M2) que está relacionada com a vinculação entre o filme e o substrato, que aumenta a energia elástica prorrogando a transição para temperaturas mais elevadas. Além disso, observa-se que a transição de fase semiconductor-metal possui uma pequena amplitude e uma grande largura quando comparada ao VO<sub>2</sub> “*bulk*”. A principal razão para tal comportamento é a condução da corrente através do substrato, pois a espessura média da amostra, estimada por DRX, é de aproximadamente 120 nm e, majoritariamente, possui alta qualidade estrutural como verificado na Figura 68. Além disso, a presença de outras fases (V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e V<sub>6</sub>O<sub>13</sub>) não contribuem na transição, pois na faixa de temperatura explorada (20 °C a 100 °C), o V<sub>6</sub>O<sub>13</sub> já transitou e o V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, em pequena quantidade na amostra, possui características de um isolante.

#### **6.4 VO<sub>x</sub> sobre Silício (001) dopados com Cobalto**

- É possível incorporar controladamente cobalto na matriz de vanádio. Além disso, verificou-se que uma pequena quantidade do cobalto incorporado no xerogel (VO<sub>x</sub>) induz a formação de cristais de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.H<sub>2</sub>O no filme;

#### **6.5 Comentários finais**

No que se refere a perspectivas futuras, fica como um possível continuação deste trabalho a análise detalhada do comportamento estrutural e magnético da influência do cobalto nos filmes de óxido de vanádio. Assim como uma análise eletroquímica dos mecanismos de nucleação e crescimento dos filmes de VO<sub>x</sub>.

##### **6.5.1 Artigo Publicado**

A. B. Cezar, I. L. Graff, W. H. Schreiner, and N. Mattoso. **Highly oriented VO<sub>2</sub> thin films prepared by electrodeposition.** *Electrochem. Solid-State Lett.* 14, p. D23-D25, (2011).

##### **6.5.2 Trabalhos Apresentados em Eventos**

A. B. Cezar, N. Mattoso, W. H. Schreiner, J. J. Klein. **Electrodeposition of VO<sub>x</sub> films on Si(111).** In: Fifth International Conference on Physics and Applications of Spin-related Phenomena in Semiconductors (PASPS V), 2008, Foz do Iguaçu. Abstract Book, 2008. v. 1. p. 112-112.

A. B. Cezar, N. Mattoso, W. H. Schreiner, J. J. Klein. **Characterization of VO<sub>x</sub> thin films prepared by potentiostatic electrodeposition.** In: VII Encontro da SBPMAT, 2008, Guarujá. Abstracts of 7th Brazilian MRS Meeting.

### **6.5.3 Trabalhos Realizados Durante a Tese**

*- Capítulo de livro aceito para publicação:*

N. Mattoso, A. B. Cezar. **Fundamentos da Microscopia Eletrônica de Transmissão em Técnicas e Métodos para Utilização Prática de Microscopia.** Publicação: 2010/12. ISBN - 978-85-7288-825-7

*- Participação em artigo submetido*

W. Celestino-Santos, A. G. Bezerra-Jr, A. B. Cezar, N. Mattoso, W. H. Schreiner<sup>1</sup>. **Vanadium oxide nanoparticles and their potential as cysteine sensors.** Journal of nanoscience and nanotechnology, (2011).

## Bibliografia

---

- <sup>1</sup> F. J. Morin. **Oxides Which Show a Metal-to-Insulator Transition at the Neel Temperature.** Physical Review Letters, 3, p. 34, (1959).
- <sup>2</sup> A. S. Barcker, Jr., H. W. Verleur, and H. J. Guggenheim. **Infrared Optical Properties of Vanadium Dioxide Above and Below the Transition Temperature.** Physical Review Letters, 3, p. 1286, (1966).
- <sup>3</sup> R.T. Kivaisi, M. Samiji. **Optical and electrical properties of vanadium dioxide prepared under optimized RF sputtering conditions.** Solar Energy Materials & Solar Cells. 57, p. 141, (1999).
- <sup>4</sup> Sihai Chen, Hong Ma, Xinjian Yi, Hongcheng Wang, Xiong Tao, Mingxiang Chen, Xiongwei Li, Caijun Ke. **Optical switch based on vanadium dioxide thin films.** Infrared Physics & Technology, 45, p. 239, (2004).
- <sup>5</sup> G. A. Rozgonyi, D. H. Hensler. **Structural and Electrical Properties of Vanadium Dioxide Thin Films.** The Journal of Vacuum Science and Tecnology, 5, p. 194, (1968).
- <sup>6</sup> C. R. Everhart, J. B. Macchesney. **Anisotropy in the Electrical Resistivity of Vanadium Dioxide Single Cristals.** Journal of Applied Physics, 39, p. 2872, (1968).
- <sup>7</sup> A. I. Ivon, V. R. Kolbunov and I. M. Chernenko. **Stability of Electrical Properties of Vanadium Dioxide Based Ceramics.** Journal of the European Ceramic Society, 19, p. 1883, (1999).
- <sup>8</sup> H. Katzke, P. Toledano, W. Depmeier. **Theory of morphotropic transformations in vanadium oxides.** Physical Review B. 68, p. 024109, (2003).
- <sup>9</sup> E. Caruthers e L. Kleinman. **Energy Bands of Semiconducting VO<sub>2</sub>** Physival Review B, 7, p. 3760 (1973).
- <sup>10</sup> E. Caruthers, L. Kleinman, e H. I. Zhang. **Energy Bands of Metallic VO<sub>2</sub>** .Physical Review B, 7, p. 3753 (1973).
- <sup>11</sup> M. Gupta, A.J. Freeman, e D.E. Ellis. **Electronic structure and lattice instability of metallic VO<sub>2</sub>** Physical Review B, 16, p.3338 (1977).
- <sup>12</sup> R. M. Wentzcovitch, W. W. Schulz, P. B. Allen. **VO<sub>2</sub> : Peirls or Mott-Hubbard? A View from Band Theory.** Physical Review Letters, 72, p. 3389, (1994).
- <sup>13</sup> R. M. Wentzcovitch, W. W. Schulz, P. B. Allen. **Comment on VO<sub>2</sub> – Peierls or Mott-Hubbard – A View from Band Theory – Reply.** Physical Review. Letters, 73, p. 3043 (1994).

- <sup>14</sup> J. B. Goodenough, **Direct cation-cation interactions in several oxides.** Physical Review, 117, p. 1442 (1960).
- <sup>15</sup> D. Adler, H. Brooks, **Theory of Semiconductor-to-Metal transitions.** Physical Review. 155, 826 (1967).
- <sup>16</sup> A. Zylbersztein e N. F. Mott. **Metal-insulator transition vanadium dioxide.** Phys. Rev. B 11, 4383 (1975).
- <sup>17</sup> D. Paquet e P. Leroux-Hugon. **Electron correlations and electron-lattice interactions in the metal-insulator, ferroelastic transition in VO<sub>2</sub>: A thermodynamical study.** Phys Rev. B 22, 5284 (1980).
- <sup>18</sup> T. M. Rice, H. Launois, e J.P. Pouget. **Comment on "VO<sub>2</sub>: Peierls or Mott-Hubbard? A View from Band Theory"**. Phys. Rev. Lett 73, p. 3042 (1994).
- <sup>19</sup> Bong-Jun Kim, Yong Wook Lee, Byung-Gyu Chae, Sun Jin Yun, Soo-Young Oh, and Hyun-Tak Kim. **Temperature dependence of the first-order metal-insulator transition in VO<sub>2</sub> and programmable critical temperature sensor.** Applied Physics Letters. 90, p. 023515 (2007).
- <sup>20</sup> S. H. Chen, H. Ma, X. J. Yi, H. C. Wang. **Optical switch based on vanadium dioxide thin films.** Infrared Phys. Technol. 45, p. 239 (2004).
- <sup>21</sup> H. Jerominek, F. Picard, D. Vincent. **Vanadium-oxides films for opticals witching and detection.** Opt. Eng. 32, p. 2092 (1993).
- <sup>22</sup> A. A. Bugayev, M. C. Gupta, **Femtosecond holographic interferometry for studies of semiconductor ablation using vanadium dioxide film.** Opt. Lett. 28, p. 1463 (2003).
- <sup>23</sup> Troy D. Manning, Ivan P. Parkin, Martyn E. Pemble, David Sheel, Dimitra Vernardou. **Intelligent Window Coatings: Atmospheric Pressure Chemical Vapor Deposition of Tungsten-Doped Vanadium Dioxide.** Chem. Mater. 16, p. 744 (2004).
- <sup>24</sup> E. Potiron, A. Le Gal La Salle, A. Verbaere, Y. Piffard and D. Guyomard. **Electrochemically synthesized vanadium oxides as lithium insertion hosts.** Electrochimica Acta. 45, p. 197 (1999).
- <sup>25</sup> G. Nihoul, Ch. Leroux, V. Madigou, J. Durak. **Application of the static concentration waves theory to structural transitions in some oxides.** Solid State Ionics. 117, p. 105 (1999).
- <sup>26</sup> H. Katzke, P. Toledano, W. Depmeier. **Theory of morphotropic transformations in vanadium oxides.** Physical Review B, 68, p. 024109 (2003).



- 
- <sup>27</sup> T. Christmann, B. Felde, W. Niessner, D. Schalch, A. Scharmann. **Thermochromic VO<sub>2</sub> thin films studied by photoelectron spectroscopy.** Thin Solid Films, 287, p. 134 (1996).
- <sup>28</sup> D. H. Kim and H. S. Kwoka). **Pulsed laser deposition of VO<sub>2</sub> thin films.** Appl. Phys. Lett., 65, p. 3188 (1994).
- <sup>29</sup> M. B. Sahana, G. N. Subbanna, and S. A. Shivashankar. **Phase transformation and semiconductor-metal transition in thin films of VO<sub>2</sub> deposited by low-pressure metalorganic chemical vapor deposition.** Journal of Applied Physics, 92, p. 6495 (2002).
- <sup>30</sup> Sihai Chen, Hong Ma, Jun Dai, and Xinjian Yi. **Nanostructured vanadium dioxide thin films with low phase transition temperature.** Applied Physics Letters, 90, p.101117 (2007).
- <sup>31</sup> H. K. Kim, H. You, R. P. Chiarello, H. L. M. Chang, T. J. Zhang, and D. J. Lam. **Finite-size effect on the first-order metal-insulator transition in VO<sub>2</sub> films grown by metal-organic chemical-vapor deposition.** Physical Review B, 47, p. 12900, (1993).
- <sup>32</sup> F. Béteille, J. Livage. **Optical Switching in VO<sub>2</sub> Thin Films.** Journal of Sol-Gel Science and Technology, 13, p. 915 (1998).
- <sup>33</sup> A. Mansingh, R. Singh and S. B. Krupanidhi. **Electrical switching in single crystal VO<sub>2</sub>.** Solid State Electron. 23, p. 649 (1980).
- <sup>34</sup> K. Kodaira, I. Jogenji, S. Shimada and T. Matsushita. **Synthesis and properties of vanadium dioxide single crystals under pressure.** Mater. Res. Bull. 5, p. 369 (1981).
- <sup>35</sup> M. Fukuma, S. Zembutsu and S. Miyazawa. **Preparation of VO<sub>2</sub> Thin-Film and its direct optical bit recording characteristics.** Appl. Opt., 22, p. 265 (1983).
- <sup>36</sup> C. B. Greenberg. **Undoped and doped VO<sub>2</sub> films grown from VO(OC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>3</sub>.** Thin Solid Films, 110, p. 73 (1983).
- <sup>37</sup> K. D. Rogers, J. A. Coath and M. C. Lovell. **Characterization of epitaxially grown films of vanadium oxides.** Journal Applied Physical, 70, p. 1412, (1991).
- <sup>38</sup> Z. Luo, Z. Wu, X. Xu, T. Wang, Y. Jiang. **Growth, electrical, and optical properties of nanocrystalline VO<sub>2</sub> (011) thin films prepared by thermal oxidation of magnetron sputtered vanadium films.** J. Vac. Sci. Technol. A, 28, p.595, (2010).

- <sup>39</sup> X. Wu, F. Lai, L. Lin, Y. Li, L. Lin, Y. Qu, Z. Huang. **Influence of thermal cycling on structural, optical and electrical properties of vanadium oxide thin films.** Applied Surface Science. 255, p. 2840–2844, (2008).
- <sup>40</sup> <http://www.uk-finishing.org.uk/N-COAT70/pvd.htm>
- <sup>41</sup> J. Lappalainen, S. Heinilehto, S. Saukko, V. Lantto, H. Jantunen. **Microstructure dependent switching properties of VO<sub>2</sub> thin films.** Sensors and Actuators A. 142, p. 250–255, (2008).
- <sup>42</sup> Y. Ningyi, L. Jinhua, L. Chenglu. **Valence reduction process from sol–gel V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> to VO<sub>2</sub> thin films.** Applied Surface Science, 191, p. 176 (2002).
- <sup>43</sup> E. Deltombe, N. de Zoubov, M. Pourbaix. **Atlas d'Équilibres Electrochimiques.** P. 234 (1963).
- <sup>44</sup> Jingzhong Cui, Daoan Da, Wanshun Jiang. **Structure characterization of vanadium oxide thin films prepared by magnetron sputtering methods.** Applied Surface Science, 133, p.225–229 (1998).
- <sup>45</sup> M. Demeter, M. Neumann, W. Reichelt. **Mixed-valence vanadium oxides studied by XPS.** Surface Science. 454, p. 41 (2000).
- <sup>46</sup> Disponível em <http://www.webelements.com/webelements/compounds/text/V/O1V1-12035982.html>
- <sup>47</sup> D. Adler. **Mechanisms for Metal-Nonmetal Transitions in Transition-Metal Oxides e Sulfides.** Review of Modern Physics, 40, p. 714 (1968).
- <sup>48</sup> J. B. Goodnough. **Influence of Atomic Vacancies on the Properties of Transition-Metal Oxides. I. TiO<sub>x</sub> and VO<sub>x</sub>.** Physical Review B, 5, p. 2764 (1972).
- <sup>49</sup> <http://www.webelements.com/webelements/compounds/text/V/O3V2-1314347.html>
- <sup>50</sup> Patricia A. Metcalf, Shekhar Guha, Leonel P. Gonzalez, Jacob O. Barnes, Elliott B. Slamovich, Jurgen M. Honig. **Electrical, structural, and optical properties of Cr-doped and non-stoichiometric V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin films.** Thin Solid Films, 515, 3421 (2007).
- <sup>51</sup> M. Imada, A. Fujomoro and Y. Tokur. **Metal-insulator transitions.** Review of Modern Physics, 70, p. 1039 (1998).
- <sup>52</sup> A. Cavalleri, Th. Dekorsy, H. H. W. Chong, J. C. Kieffer, R. W. Schoenlein. **Evidence for a structurally-driven insulator-to-metal transition in VO<sub>2</sub>: A view from the ultrafast timescale.** Physical Review B, 70, p. 161102 (2004).
- <sup>53</sup> M. W. Haverkort, Z. Hu, A. Tanaka, W. Reichelt, S. V. Streltsov, M. A. Korotin, V. I. Anisimov, H. H. Hsieh, H.-J. Lin, C. T. Chen, D. I. Khomskii, L. H. Tjeng. **Orbital-**

---

**Assisted Metal-Insulator Transition in VO<sub>2</sub>**, Physical Review Letters, 95, p. 196404 (2005).

<sup>54</sup> P. Jin, K. Yoshimura, S. Tanemura. **Dependence of Microstructure and Thermo-chromism on Substrate Temperature for Sputter-deposited VO<sub>2</sub> Epitaxial Films**. J. Va. Sci. Technol. A, 15, p. 1113 (1997).

<sup>55</sup> Sihai Chen, Hong Ma, Jun Dai, and Xinjian Yi. **Nanostructured vanadium dioxide thin films with low phase transition temperature**. Applied Physics Letters, 90, p. 101117 (2007).

<sup>56</sup> M. Soltania, M. Chaker, E. Haddad, R. V. Kruzelecky, D. Nikanpour. **Optical switching of vanadium dioxide thin films deposited by reactive pulsed laser deposition**. Journal of Vacuum Science & Technology A, 22, p. 859 (2004).

<sup>57</sup> Y. L. Wang, M. C. Li, L. C. Zhao. **The effects of vacuum annealing on the structure of VO<sub>2</sub> thin films**. Surface & Coatings Technology, 201, p. 6772 (2007).

<sup>58</sup> M. B. Sahana, G. N. Subbanna, S. A. Shivashankar. **Phase transformation and semiconductor-metal transition in thin films of VO<sub>2</sub> deposited by low-pressure metalorganic chemical vapor deposition**. Journal of Applied Physics, 92, p. 6495 (2002).

<sup>59</sup> Ch. Leroux, G. Nihoul, G. Van Tendeloo. **From VO<sub>2</sub>(B) to VO<sub>2</sub>(R): Theoretical structures of VO<sub>2</sub> polymorphs and *in situ* electron microscopy**. Physical Review B, 57, p. 5111 (1998).

<sup>60</sup> Douglas Hagrman, Jon Zubieta, Christopher J. Warren, Linda M. Meyer, Michael M. J. Treacy, Robert C. Haushalter. **A New Polymorph of VO<sub>2</sub> Prepared by Soft Chemical Methods**. Journal of State Chemistry, 138, p. 178 (1998).

<sup>61</sup> T. Yao, Y. Oka, N. Yamamoto. **A Structural Study of the High-Temperature Phase of VO<sub>2</sub>(A)**. Journal of Solid State Chemistry, 112, p. 194-196, (1994).

<sup>62</sup> J. Galy. **A Proposal for (B) VO<sub>2</sub> → (A) VO<sub>2</sub> Phase Transition: A Simple Crystallographic Slip**. Journal of Solid State Chemistry, 148, p. 224 (1999)

<sup>63</sup> J. P. Pouget, H. Launouis, J.P. D'Haenens, P. Merenda, T. M. Rice. **Electron Localization Induced By Uniaxial Stress in Pure VO<sub>2</sub>**. Physical Review Letters. 35, p. 873 (1975)

<sup>64</sup> J. Galy, G. Miehe. **Ab initio structures of (M2) and (M3) VO<sub>2</sub> high pressure phases**. Solid State Sciences, 6, p. 433 (1999)

- <sup>65</sup> Disponível em <http://www.webelements.com/webelements/compounds/text/V/O5V2-1314621.html>
- <sup>66</sup> C. V Ramana, O. M. Hussain, B. Srinivasulu Naidu, C. Julien, M. Balkanski. **Physical investigations on electron-beam evaporated vanadium pentoxide films.** Materials Science and Engineering, 52, p. 32 (1998).
- <sup>67</sup> A. J. Bard, L. R. Faulkner. **Electrochemical Methods. Fundamental and Applications.** Segunda edição.
- <sup>68</sup> I. T. Neckel. **Crescimento e Morfologia de Ligas de  $\text{Co}_x\text{Fe}_{100-x}$  Eletrodepositadas sobre Si (111) tipo-n.** Dissertação de mestrado. UFPR (2009).
- <sup>69</sup> C. M. A. Brett, A. M. O. Brett. **Electrochemistry Principles, Methods, and Applications.** USA, Oxford University Press Inc., New York, 1ª edição (1993).
- <sup>70</sup> P. W. Atkins, **Physical Chemical.** Inglaterra, editora Oxford University Press. 5ª edição, (1998).
- <sup>71</sup> E. A. Ticianelli, E. R. Gonzalez. **Eletroquímica.** São Paulo, editora Edusp, 2ª edição, (2005).
- <sup>72</sup> J. Wang. **Analytical Electrochemistry.**, Editora John Wiley & Sons, Inc. 2ª edição, (2000).
- <sup>73</sup> S. M. L. Agostinho, R. F. V. Villamil, A. A. Neto, H. Aranha. **O Eletrólito Suporte e Suas Múltiplas Funções Em Processos De Eletrodo.** Quimica Nova, 27, 5, 813 (2004).
- <sup>74</sup> A. X. Araújo. **Nucleação e evolução da rugosidade em filmes eletrodepositados de CuCo.** Dissertação de mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina (2005).
- <sup>75</sup> A. J. Bard, Faulkner, R. Larry, **Electrochemical methods: Fundamentals and applications.** New York. P. 718, (1980).
- <sup>76</sup> G.W. Trucks, Krishnan Raghavachari, G.S. Higashi, Y.J. Chabal, **Mechanism of HF etching of silicon surfaces: A theoretical understanding of hydrogen passivation,** Physical Review Letters, 65, 504 (1990).
- <sup>77</sup> B. D. Cullity. **Elements of X-Ray Diffraction.** California, Addison – Wesley Publisher Company, (1978)
- <sup>78</sup> C. Kittel. **Introdução à Física do Estado Sólido.** Quinta edição. Rio de Janeiro, RJ, Brasil, Editora: Guanabara Dois.
- <sup>79</sup> L. V. Azaroff. **X-ray Spectroscopy.** N.Y., Mc Graw Hill, (1974)

- <sup>80</sup> A. M. Maliska. **Apostila de Microscopia Eletrônica de Varredura**. UFSC, Departamento de Engenharia Mecânica, Laboratório de Materiais.
- <sup>81</sup> D. Chescoe & P. J. Goodhew. **Microscopy Handbooks – The operation of transmission and scanning electron microscopes**. Oxford university Press – Royal Microscopical Society, (1990).
- <sup>82</sup> D. P. Woodruff, T. A. Delchar. **Modern Techniques of Surface Science – Second Edition**. Cambridge, Great Britain. Editora: Cambridge University Press.
- <sup>83</sup> P. J. R. Montes. **Produção e Caracterização de Nanopós Fosforescentes Dopados com Íons Terras Raras**. Tese de doutorado. São Cristóvão – Brasil, (2009).
- <sup>84</sup> M. Newville. **Fundamentals of XAFS**. Chicago: Consortium for Advanced Radiation Sources, 2004
- <sup>85</sup> E. S. Ribeiro, M. S. Francisco, Y. Gushikem, J. E. Gonçalves, **Princípios Básicos de XAS e XPS**. (2003) Acesso em 5 de setembro de 2010, disponível em [http://www.chemkeys.com/bra/md/ede\\_5/edrxex\\_1/extras/fotoeletron-vf.pdf](http://www.chemkeys.com/bra/md/ede_5/edrxex_1/extras/fotoeletron-vf.pdf).
- <sup>86</sup> A. Bianconi. **Surface X-ray Absorption Spectroscopy: Surface EXAFS and Surface XANES**. Applied Surface Science, 6, p. 392 (1980).
- <sup>87</sup> P. A. Lee, J. B. Pendry. **Theory of the extended x-ray absorption fine structure**. Physical Review B, 11, p. 2795 (1975).
- <sup>88</sup> N. Mattoso, A. B. Cezar. **Fundamentos da Microscopia Eletrônica de Transmissão**. Capítulo de livro aceito para publicação (2010).
- <sup>89</sup> Y. Shih, C. A. Chang, J. Paraszczak, S. Nunes, and J. Cataldo. **Thin-film interdiffusions in Cu/Pd, Cu/Pt, Cu/Ni, Cu/MiB, Cu/Co, Cu/Cr, Cu/Ti, and Cu/TiN ilayer films: Correlations of sheet resistance with Rutherford backscattering spectrometries**. Journal Applied Physics, 70, p.3052 (1991).
- <sup>90</sup> S. P. Ashburn, M. C. Öztürk, G. Harris, D. M. Maher. **Phase transitions during solid-state formation of cobalt germanide by rapid thermal annealing**. Journal of Applied Physics, 74, p. 4455 (1993).
- <sup>91</sup> R. M. N. Miranda, M. A. Z. Vasconcellos, and M. N. Baibich. **Kinetics of ion-induced transformations in  $\beta$ -NiAl thin films as characterized by *in situ* electrical resistivity measurements**. Physical Review B, 58, p. 5250 (1998).
- <sup>92</sup> L. I. Maissel, R. Glang. **Handbook of Thin Film Technology**. New York. Editora: McGraw-Hill, p. 132 (1970).

- <sup>93</sup> P. Madakson. **Correlation between resistivity and diffusion in thin films.** Journal of Applied Physics, 70, p.1380 (1991).
- <sup>94</sup> S. L. Zhang, F. M. d'Heurle. **Kinetic studies of intermetallic compound formation by resistance measurements.** Thin Solid Films, 256, p. 155 ( 1995).
- <sup>95</sup> S. L. Zhang, F.M. d'Heurle. **Precisions on reaction monitoring from in-situ resistance measurements: relations between such measurements and actual reaction kinetics.** Thin Solid Films, 279, p. 248 (1996).
- <sup>96</sup> L. J. van der Paul. **A method of measuring specific resistivity and Hall effects of discs of arbitrary shape.** Philips Review Repts, 13, p. 1 (1958).
- <sup>97</sup> M. Ohring. **The materials science of thin film.** London: Academic Press, p. 451 (1992)
- <sup>98</sup> J. Bard, A. Faulkner, R. Larry. **Electrochemical methods: fundamentals and applications,** P. 718 (1980).
- <sup>99</sup> J. S. Mrowiecka, V. Maurice, S. Zanna, L. Klein, P. Marcus. **XPS study of Li ion intercalation in V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> thin films prepared by thermal oxidation of vanadium metal.** Electrochimica Acta, 52, 5644 (2007).
- <sup>100</sup> J. Mendialdua , R. Casanova , Y. Barbaux. **XPS studies of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, V<sub>6</sub>O<sub>13</sub> , VO<sub>2</sub> and V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.** Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, 71, 249 (1995).
- <sup>101</sup> G. Silversmit, D. Depla, H. Poelman, G. B. Marin, R. De Gryse. **Determination of the V2p XPS energies for different vanadium oxidation states (V<sup>5+</sup> to V<sup>0+</sup>).** Journal of electron Spectroscopy and Related Phenomena, 135, p. 167 (2004).
- <sup>102</sup> M. Demeter, M. Neumann, W. Reichelt. **Mixed-valence vanadium oxides studied by XPS.** Surface Science, 454, p. 41 (2000).
- <sup>103</sup>E. Potiron, A. Salle, A. Verbaere, Y. Piffard, D. Guyomard. **Electrochemically synthesized vanadium oxides as lithium insertion hosts.** Electrochimical Acta, 45, p. 197 (1999).
- <sup>104</sup> Raket Lindström, Vincent Maurice, Sandrine Zanna, Lorena Klein, Henry Groult, Laurent Perrigaud, Camille Cohen, Philippe Marcus. **Thin films of vanadium oxide grown on vanadium metal: oxidation conditions to produce V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> films for Li-intercalation applications and characterization by XPS, AFM, RBS/NRA.** Surface and Interface Analysis. 38, p. 6, (2006).
- <sup>105</sup> Riya Mukherjee, Brenda A. Dougan, Fiona H. Fry, Scott D. Bunge, Christopher J. Ziegler, and Nicola E. Brasch. **Structural and Spectroscopic Evidence for the**

---

**Formation of Trinuclear and Tetranuclear Vanadium(III)/Carboxylate Complexes of Acetate and Related Derivatives in Aqueous Solution.** *Inorg. Chem.* 46, p.1575, (2007).

<sup>106</sup> M. L. Munford. **Eletrodeposição de nanoestruturas metálicas em silício monocristalino.** Tese de Doutorado em Física. Universidade Federal de Santa Catarina (2002).

<sup>107</sup> J. Park, I. H. Oh, E. Lee, K. W. Lee, C. E. Lee, K. Song, Y. J. Kim, *Applied Physical Letters* **91**, 153112 (2007).

<sup>108</sup> J. K. Lee, G. P. Kim, I. K. Song, S. H. Baek. **Electrodeposition of mesoporous V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> with enhanced lithium-ion intercalation property.** *Electrochemistry Communications*, 11, 1571 (2009).

<sup>109</sup> S. Zhang, J. Y. Chou, and L.J. Lauhon. **Direct Correlation of Structural Domain Formation with the Metal Insulator Transition in a VO<sub>2</sub> Nanobeam.** *Nano Letters*, 9, p. 4527 (2009).

<sup>110</sup> H. Poelman, L. Fiermans, J. Vennik and G. Dalmai. **HREELS investigation of V<sub>6</sub>O<sub>13</sub>(001) in the metallic and semiconducting phase.** *Surface Science*, 275, p.351 (1992).

<sup>111</sup> D. Brassard, S. Fourmaux, M. Jean-Jacques, J. C. Kieffer, M. A. El Khakani. **Grain size effect on the semiconductor-metal phase transition characteristics of magnetron-sputtered VO<sub>2</sub> thin films.** *Applied Physical Letters*, 87, 051910 (2005).

<sup>112</sup> N. Watanabe, J. Morais, M. C. M. Alves, **Design of an electrochemical cell for *in situ* XAS studies.** *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 156, p. 164 (2007).

<sup>113</sup> P. Khemthonga, W. Klysubunb, S. Prayoonpokaracha, J. Wittayakuna. **Reducibility of cobalt species impregnated on NaY and HY zeolites.** *Materials Chemistry and Physics*, 121, p. 131 (2010).

<sup>114</sup> Waldir Avansi Jr., Caue Ribeiro, Edson R. Leite, and Valmor R. Mastelaro. **Vanadium Pentoxide Nanostructures: An Effective Control of Morphology and Crystal Structure in Hydrothermal Conditions.** *Crystal Growth & Design*, 9, p. 3626 (2009).