

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

Instituto de Física "Gleb Wataghin"

**Filmes finos de MoO_x e Ni_xMoO_y : aplicação em
microbaterias**

JOSE CIRO ROJAS QUISPE

*Este exemplar corresponde à
versão final da
dissertação de mestrado
defendida pelo aluno
Jose Ciró Rojas Quispe e
aprovada pela Comissão
Julgadora.*

Dissertação de mestrado apresentada ao Instituto
de Física "Gleb Wataghin" da Universidade
Estadual de Campinas

12/10/2003

Annette Gorenstein

Profa. Dra Annette Gorenstein - orientadora

Julho de 2003

*FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DO IFGW - UNICAMP*

R638f

Rojas Quispe, José Ciro

Filmes finos de MoO_x e Ni_xMoO_y : aplicação em microbaterias / José Ciro Rojas Quispe. – Campinas, SP : [s.n.], 2003.

Orientador: Annette Gorenstein.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Física "Gleb Wataghin".

1. Dispositivos de filme fino. 2. Molibdênio.
3. Filmes finos. I. Gorenstein, Annette.
II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Física "Gleb Wataghin". III. Título.



UNICAMP

PÓS

GRADUAÇÃO



Instituto de Física Gleb Wataghin

C.P. 6165

CEP: 13083-970

Tel. (19) 3788-5305

e-mail: secpos@ifi.unicamp.br

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE MESTRADO DE JOSÉ CIRO ROJAS QUISPE – RA 011912 APRESENTADA E APROVADA AO INSTITUTO DE FÍSICA “GLEB WATAGHIN”, DA UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS, EM 22/07/2003.

COMISSÃO JULGADORA:

Profa. Dra. Anette Gorenstein (Orientadora do Candidato) – IFGW/UNICAMP

Profa. Dra. Carla Maria Nascimento Polo Fonseca – USF – Itatiba-SP

Prof. Dr. Lisandro Pavie Cardoso – IFGW/UNICAMP

Dedicado principalmente a *José Ciro Rojas Carbajal, Amelia Quispe Rodríguez, Mariluna Carrasco Sonco, José Andrés Fabbían Rojas Carrasco, Adrián Yassir Rojas Carrasco*, mi pequeña, pero siempre importante y fundamental familia y a quienes debo todo, inclusive el haber llegado hasta aquí.

Y especialmente a dos seres muy queridos que perdi para siempre durante este lapso de tiempo, mi ejemplo de lucha, mi tía *Maria Barragan Rodríguez*, y mi querida Abuelita, *Elena Rodríguez*, que Dios las tenga en su gloria.

Puedes, si crees que puedes.

Norman Vincent Peale

Nunca dejes que alguien te diga que no puedes alcanzar tus sueños, por imposible que parezca al inicio, lánzate al abismo, mismo que tengas miedo, pues tu fuerza de voluntad junto con tu fe, harán que en el camino te crezcan las alas, que te llevarán indefectiblemente a tu destino.

J. C. Rojas Q.

AGRADECIMENTOS

Quero expressar meus agradecimentos àquelas pessoas que, direta ou indiretamente, contribuíram para a realização deste trabalho. São elas:

- Ao Airton Lourenço pelo apoio técnico na deposição dos filmes finos e sugestões durante a realização do trabalho. Assim como por sua ajuda inicial de grande valor na minha chegada ao Brasil.

- À Profa. Dra. Márcia Fantini e seus colaboradores pelas análises por Difração de raios-X, realizadas no Laboratório de Cristalografia do IF/USP.

- Ao Prof. Dr. Lisandro Pavie Cardoso, e seu colaborador, meu amigo Adenilson Oliveira dos Santos pelas análises de Difração de raios-X por incidência rasante, realizadas no Laboratório de Difração de raios-X do IFGW/UNICAMP, além de agradecer por toda sua gentileza e atenção para comigo.

- Ao Prof. Dr. Manfredo H. Tabacniks, pelas análises por Retroespalhamento de Rutherford, realizadas no Laboratório de Análises por Feixe Iônico- LAMFI, USP.

- Ao Dr. Tersio Guilherme de Souza Cruz, pela bem-vinda ao Brasil, pelo apoio em todos os sentidos, e pelas qualidades que possui como profissional e como amigo.

- Ao Doutorando Robinson Figueroa Cadillo, meu colega, compatriota e amigo até nas piores situações e ao Doutorando Edvaldo Alves de Souza Júnior, cuja personalidade sempre alegra nosso trabalho, à ambos agradeço as discussões, seu tempo e sua amizade.

- Ao meus compatriotas, o mestrando Roddy Elky Ramos Gonzales, por ser sempre meu irmão incondicional aqui e no Perú, ao Doutorando Enver Fernández Chillce, por estar sempre nos momentos que mais precisava, e meu agradecimento geral a Alí F. Flores, Rógerio Lúcio de Almeida, Carmen R. Eyzaguirre Gorvenia, José L. Bernardo Diaz Polanco, Marcio Aparecido Müller e a Claudia Gomes dos Reis, por cada momento compartilhado.

- Ao Prof. Dr. Walter Estrada e ao Prof. Dr. Manfred Horn por orientar minha profissão e por seu sacrifício na procura de um desenvolvimento da ciência no nosso país, Perú.

- E finalmente, À Profa. Dra. Annette Gorenstein por ser a pessoa a qual mais tenho que agradecer, sem cuja ajuda, profissional e pessoal não houvesse sido possível alcançar meus objetivos.

- Ao CNPq, pelo suporte financeiro durante o período de realização deste trabalho.

RESUMO

O rápido crescimento do mercado de dispositivos eletrônicos portáteis com aplicações em diferentes áreas (telecomunicações, medicina, engenharia, etc.) bem como fatores ambientais, criaram uma grande demanda por fontes de potência compactas, leves e sobretudo, de baixo custo. Essa demanda levou ao desenvolvimento de tecnologia de filmes finos para a obtenção dos componentes principais das baterias, gerando o conceito de microbaterias. O presente trabalho procura estudar uma das componentes de microbaterias: os catodos. Filmes finos de óxido de molibdênio e óxidos mistos de molibdênio/níquel foram preparados pela técnica de *magnetron sputtering* reativo, em diferentes condições de deposição, visando seu uso como catodos em microbaterias recarregáveis de lítio. Estudou-se a influência das variações das condições de deposição sobre a estrutura, composição e performance dos materiais obtidos. No caso dos filmes de óxido de molibdênio, os compostos amorfos e sub-estequiométricos apresentaram uma alta capacidade específica ($178 \mu\text{Ah}/\text{cm}^2\text{-}\mu\text{m}$ para uma densidade de corrente de $1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$). Os resultados referentes à filmes de óxidos mistos de molibdênio/níquel mostraram que a amostra com menor conteúdo de níquel apresentou maior capacidade específica ($152,5 \mu\text{Ah}/\text{cm}^2\text{-}\mu\text{m}$ para uma densidade de corrente $1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$) demonstrando a viabilidade da utilização destes materiais em microbaterias.

ABSTRACT

The rapid growth of portable electronic devices with applications in distinct areas (telecommunications, medicine, engineering) as well as ambient factors created a huge demand on compact, light, low cost power sources. This demand stimulated the development of thin film technologies for the production of the main parts of batteries, generating the concept of microbatteries. In this work one of these components is studied: the cathode. Hence, thin films of molybdenum oxide and molybdenum/nickel oxides were prepared by reactive magnetron sputtering in distinct deposition conditions, aiming their use in rechargeable lithium microbatteries. The influence of the variation of the deposition conditions on the structure, composition and performance of the materials was studied. In the case of the molybdenum oxide films, the amorphous, sub-stoichiometric compounds presented a high specific capacity ($178 \mu\text{Ah}/\text{cm}^2\text{-}\mu\text{m}$ for a current density of $1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$). The results concerning the molybdenum/nickel oxides showed that the sample with lower Ni content presented the highest specific capacity ($152,5 \mu\text{Ah}/\text{cm}^2\text{-}\mu\text{m}$ for a current density of $1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$) showing up the viability of the utilization of these materials in microbatteries.

INDICE

	Página
CAPITULO I : Introdução	1
I.1 Introdução	1
I.2 Microbaterias	8
I.3 Os óxidos MoO ₃ e NiMoO ₄	15
I.4 Objetivos da dissertação	17
I.5 Referências	18
CAPITULO II : Parte Experimental	21
II.1 Deposição dos Filmes	21
II.2 Técnicas de Caracterização Utilizadas	27
<i>II.2.1 Difração de Raios-X (XRD)</i>	28
<i>II.2.2 Espectroscopia de Retroespalhamento de Rutherford (RBS)</i>	30
<i>II.2.3 Cronopotenciometria - Intercalação Eletroquímica</i>	33
II.3 Referências	36
CAPITULO III: Resultados	37
III.1 Taxa de Deposição	37
III.2 Caracterização por Difração de Raios-X (XRD)	40
III.3 Espectroscopia de Retroespalhamento Rutherford (RBS)	44
III.4 Cronopotenciometria - Intercalação Eletroquímica	51
<i>III.4.1 Filmes Finos de MoO_x</i>	52
<i>III.4.2 Filmes Finos de Ni_xMoO_y</i>	66
<i>III.4.3 Composição dos Filmes Finos intercalados</i>	74
<i>III.4.4 Comparação dos Resultados Obtidos com os da Literatura</i>	75
III.5 Referências	78
CAPITULO IV: Conclusões	80
IV.1 Conclusões	80
IV.2 Sugestões para trabalhos futuros	81

CAPITULO I

I.1 Introdução

Uma bateria, ou pilha eletroquímica, é um dispositivo que transforma energia química em elétrica. Consiste em um eletrodo positivo e um eletrodo negativo, separados por um eletrólito, que é um condutor iônico e isolante eletrônico, e que permite a transferência iônica entre os dois eletrodos¹. O eletrólito também atua como uma barreira física entre os eletrodos, de modo a prevenir curto-circuitos.

As celas convertem energia química em energia elétrica através de uma reação de oxidação/redução. No catodo a reação de redução acontece quando o eletrodo aceita elétrons do circuito externo, isto é, no processo de descarregamento da bateria. O ânodo libera elétrons ao circuito externo dando lugar a uma reação de oxidação.

Tradicionalmente, classificam-se as baterias em dois tipos: as baterias primárias cuja reação não é reversível e portanto não são recarregáveis, e as baterias secundárias nas quais as reações nos eletrodos são reversíveis. A função principal da primeira é agir como fonte portátil de potência elétrica e da segunda a de armazenar a energia suprida por uma fonte externa, para uso posterior^{2*}.

Existem no mercado baterias primárias e secundárias usando anodo de lítio. A motivação para usar uma tecnologia de bateria baseada em lítio metálico como ânodo dependeu inicialmente do fato de ser o metal mais eletropositivo (-3,04 V vs. eletrodo de hidrogênio padrão)¹, possibilitando uma maior voltagem fornecida pelo sistema. Por ser muito eletropositivo, o Li reage rapidamente com a água; por isso baterias de lítio usam eletrólitos não aquosos². Uma vantagem em se usar eletrólitos não-aquosos é que neste caso não há evolução dos gases H₂ e O₂ durante o uso da bateria. Uma desvantagem é que a montagem da bateria é mais complexa, exigindo atmosfera seca.

* Uma bateria pode ser caracterizada em termos de: (1) a capacidade disponível (2) a energia disponível, e (3) potência que pode entregar ao sistema. A eficiência de uma bateria pode ser expressa em termos da capacidade ou da energia cedida. A capacidade de uma bateria, que é uma medida da carga total envolvida nas reações eletroquímicas, está dada em coulombs (C) ou em Ampères-horas (1Ah = 3600 C). Para fins de comparação é conveniente calcular a densidade de capacidade ou capacidade específica a qual é dada em Ah/kg.⁷

O lítio é o mais leve dos sólidos (massa atômica $M=6,94 \text{ g mol}^{-1}$ e densidade de 534 mg/cm^3), facilitando a fabricação de baterias com alta densidade de energia¹. Apresenta uma capacidade específica alta³ ($3\,860 \text{ mAh/g}$ equivalente a $7,23 \text{ Ah/cm}^3$).

A vantagem na utilização do Li metálico em baterias foi demonstrada primeiramente na década de 70 com a comercialização de baterias primárias que utilizavam como anodo Li metálico e como catodo diferentes tipos de compostos⁴ como: dióxido de manganês (MnO_2); dióxido de enxofre (SO_2); Iodo-polivinilpiridina (I-PVP).

Algumas baterias comercializadas (1997) deste tipo são⁵ Li/SO_2 , Li/MnO_2 , Li/SOCl_2 e Lil (no mercado desde 1972), sendo essa última a bateria de maior confiabilidade e segurança que as outras baterias mencionadas. Seu nome deriva do eletrólito, que é um filme fino de Lil; o anodo é lítio metálico e o catodo polivinilpiridina. Ela apresenta uma voltagem de circuito aberto de $2,8 \text{ V}$, densidade de energia de $100\text{-}200 \text{ Wh/kg}$, peso de 20 g e um ciclo de vida de aproximadamente 10 anos, com uma capacidade de $150\text{-}250 \text{ mAh}$ ⁶. Sua principal aplicação é em marcapassos cardíacos. As outras baterias encontraram rápida aplicações em relógios, calculadoras, rádios e outros aparelhos portáteis.

No mesmo período da comercialização das baterias primárias de lítio, numerosos compostos de sólidos inorgânicos foram pesquisados, e apresentaram reações eletroquímicas reversíveis com metais alcalinos. A descoberta de tais materiais, que foram denominados compostos de intercalação, foi crítica no desenvolvimento de baterias secundárias de lítio¹.

Uma bateria secundária de lítio consiste em um anodo de lítio, um eletrólito não aquoso e um catodo que pode experimentar uma reação eletroquímica reversível com íons lítio. O processo eletroquímico é ilustrado na figura 1.1. Durante a descarga há o processo de dissolução de íons Li^+ (provenientes do anodo) no eletrólito; simultaneamente, e de forma balanceada, íons Li^+ são inseridos na estrutura do composto hospedeiro (composto de intercalação). A compensação de carga se dá através de elétrons, fornecidos pelo circuito externo. O processo de carga é o reverso, e a reação na bateria pode ser escrita como:

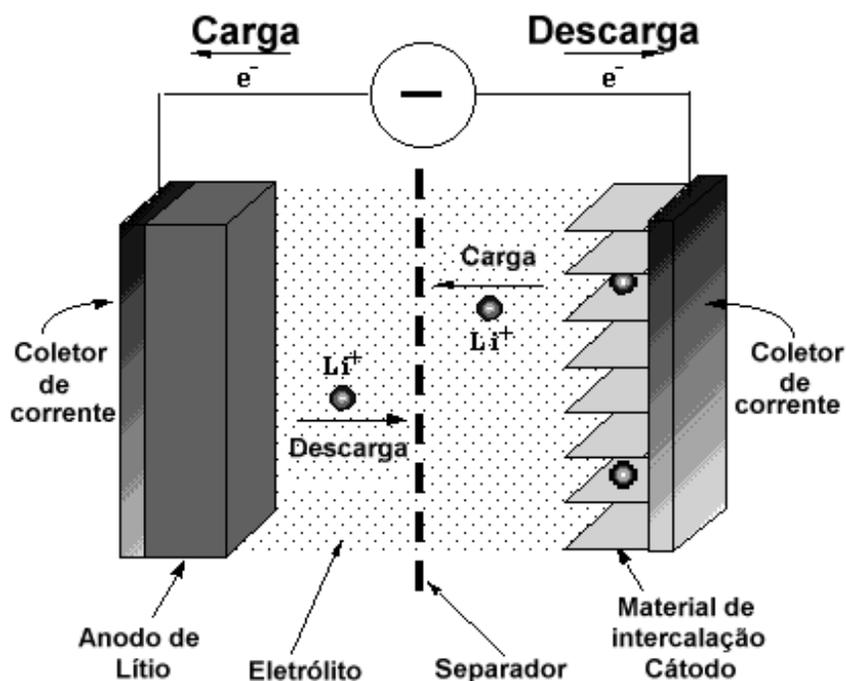


Figura I.1: Esquema de uma bateria de lítio com material de intercalação como catodo

Catodos A_zB_y adequados, como TiS_2 ou V_6O_{13} , geralmente apresentam as seguintes características: (i) Estrutura unidimensional, em camadas ou túneis, as quais permitem inserção (ou extração) de íons lítio (ii) A capacidade para aceitar (ceder) elétrons na sua banda eletrônica. Estes materiais são conhecidos como compostos de intercalação, que podem ser definidos como um sólido capaz de incorporar reversivelmente átomos ou moléculas dentro da sua estrutura (cristalina ou não) sem sofrer grandes variações estruturais. Dependendo de quem forneça a estrutura ou rede (*framework*), e quem ocupe um lugar dentro de essa estrutura, receberá o nome de hospedeiro (*host*) ou convidado (*guest*) respectivamente⁸. Por exemplo, o material A_zB_y será o hospedeiro e os convidados serão os íons de lítio.

Em 1977, foi fabricada e comercializada pela Exxon¹ (nessa época Esso) a primeira bateria secundária de lítio (Li/Eletrólito não aquoso/TiS₂) com eletrólito condutor de íons de lítio não aquoso e catodo de TiS₂ que é um hospedeiro bidimensional. A reação de intercalação para este sistema é a seguinte:



Para os valores $0 \leq x \leq 1$ a reação em (2) é reversível à temperatura ambiente e não experimenta mudanças estruturais significativas (como transições de fase)⁴. A bateria de TiS₂ apresentou uma voltagem média de descarga de 2,1 V e uma capacidade específica de 239 Ah/kg. O TiS₂ foi o melhor composto de intercalação da época. Porém, o sistema apresentou problemas na interface lítio metálico/eletrólito: O processo de carga da bateria é um processo de eletrodeposição de lítio no anodo, e apresentou um crescimento irregular com formação de dendritas (figura I.2) o que deu lugar a risco de curto circuito depois de um número determinado de ciclos de carga/descarga.

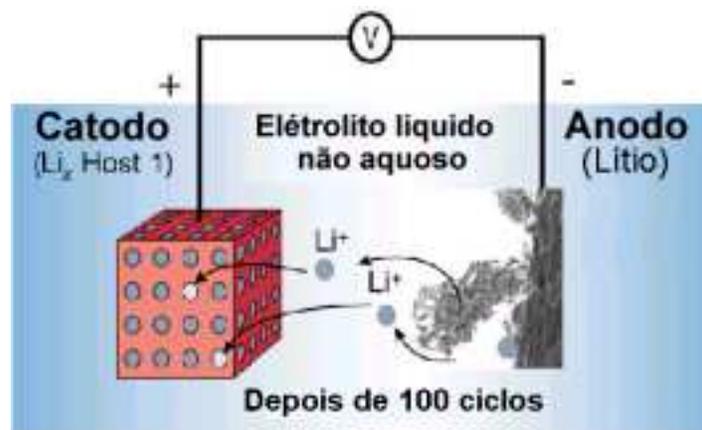


Figura I.2: Representação esquemática de uma bateria secundária de lítio apresentando um crescimento irregular (dendritas) no anodo¹.

Na tabela I.1 são apresentadas as energias específicas para baterias de lítio com diferentes tipos de catodos⁴. A condutividade típica dos eletrólitos líquidos

orgânicos está entre os valores de 10^{-3} S/cm a 10^{-2} S/cm. A espessura dos eletrodos, normalmente em forma de pastilhas, varia de 100 μm a 300 μm .

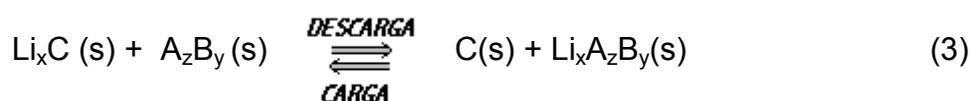
Tabela I.1: Densidade de energia para baterias com anodo de lítio metálico.

Bateria	Energia Especifica (Wh/kg)	Ano de Publicação
Li/TiS ₂	73	1986
Li/MoS ₂	63	1987
Li/NbSe ₃	85	1988
Li/MnO ₂	100	1990
Li/LiCoO ₂	174	1993

Substituindo o lítio metálico por uma liga de Li-Al⁹ resolveu-se o problema de formação de dendritas, mas essas ligas degradavam com a ciclagem, devido às mudanças extremas de volume.

Importantes progressos em materiais de intercalação aconteceram nos anos seguintes, com os compostos V₆O₁₃ e compostos lítidos Li_xMO₂, entre outros¹, que são as famílias de compostos ainda usados nas baterias atuais. Procurando resolver o problema com anodos de lítio, várias alternativas foram seguidas, nas quais eram modificados o eletrólito ou o material do anodo. Uma destas alternativas deu lugar ao surgimento de uma nova tecnologia de baterias secundárias de lítio, as chamadas baterias íon-lítio, através da substituição do ânodo de lítio por outro composto de intercalação, no qual a eletrodeposição que ocorria no anodo é substituída por uma aceitação de íons durante a carga e sua expulsão durante a descarga (figura I.3).

Nesta proposta, durante a descarga o anodo (grafite, no exemplo) atua como uma fonte de íons lítio enquanto o catodo (A_zB_y) atua como receptor. O processo eletroquímico total da bateria causa a transferência cíclica de “x” íons lítio entre os dois eletrodos de intercalação:



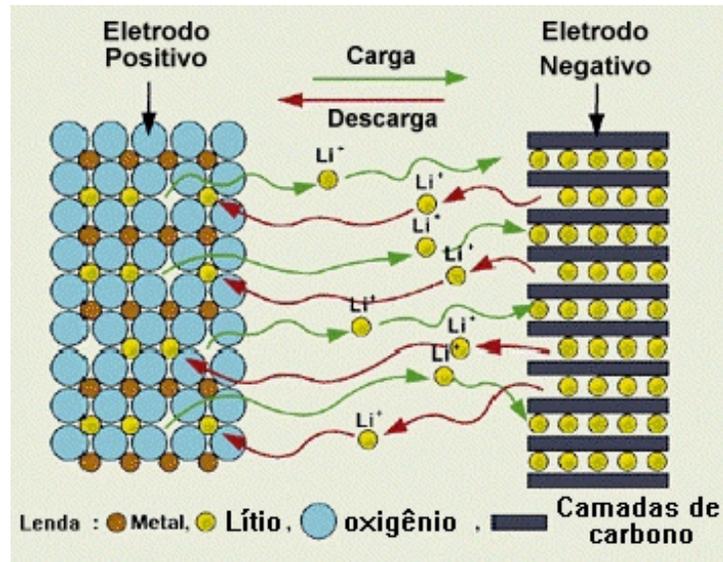


Figura I. 3: Esquema de uma bateria íon-Lítio

O princípio de transferência iônica foi inicialmente proposta por Armand e Scrosati⁷ os quais chamaram-no de *rocking chair* (cadeira de balanço), devido ao transporte dos íons de um eletrodo para outro de forma reversível; outros nomes são *swing*, *shuttlecock*, *Li-ion* ou baterias *Lion*¹⁰. Esse sistema foi comercializado em 1991 pela SONY e o mercado para essas baterias tem crescido a uma taxa de 400 milhões de unidades por ano¹¹, sendo as aplicações com mais demandas os dispositivos portáteis tipo telefones celulares, câmara de vídeo, laptop e dispositivos médicos,

Vários materiais de intercalação para anodo foram sugeridos⁴ como o LiWO_2 , LiMoO_2 , e LiC_6 . Os dois primeiros óxidos reduzem a voltagem da bateria, enquanto que o LiC_6 apresentava uma maior capacidade específica teórica (372 mAh/g) e uma voltagem mais próxima à de baterias com anodos de lítio metálico.

Várias formas de carbono^{11,12} permitem intercalação de íons lítio, desde estruturas cristalinas até uma estrutura quase amorfa. O carbono usado como anodo pode ser classificado em (1) grafite, (2) carbono não cristalino (*hard carbon*, o qual não cristaliza nem com tratamentos térmicos a altas temperaturas) e (3) o carbono que é facilmente mudado com tratamento térmico (*soft carbon*). O perfil

esquemático de cada um destes carbonos está apresentado na figura I.4. Os mais utilizados como anodos são o grafite e o *hard carbon*.

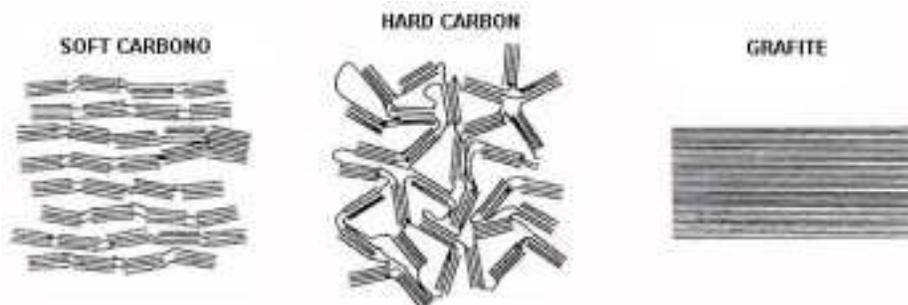
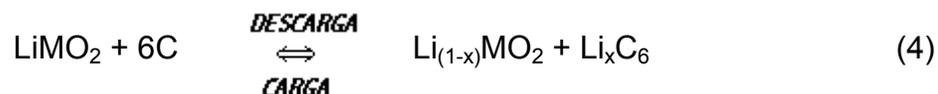


Figura I.4: Esquema dos três tipos de carbono usados como ânodos¹⁷.

A utilização de ânodos de carbono acarretou o desenvolvimento de novos materiais catódicos, devido à essencialmente dois aspectos: (i) os ânodos de carbono não contém originalmente lítio, e neste caso o catodo deve atuar como fonte de íons, requerendo-se o uso de compostos de intercalação baseados em lítio, preferivelmente estáveis ao ar para facilitar a montagem da bateria e (ii) perda de voltagem da bateria, em comparação com baterias que utilizavam ânodos de lítio. Como exemplos desses catodos estão os óxidos lítiados LiCoO_2 , LiNiO_2 , LiMn_2O_4 e LiV_2O_5 que são os mais usados¹¹ em baterias íon-Li devido a características como boa capacidade, alta energia específica e excelente ciclo de vida. Assim, no caso de uma bateria do tipo C/ LiMO_2 (M Metal), a reação eletroquímica é descrita pela seguinte equação:



Os óxidos LiCoO_2 , LiNiO_2 , LiVO_2 , LiCrO_2 apresentam uma estrutura *rock salt*¹¹ e fornecem um espaço intersticial bidimensional o qual permite a fácil inserção ou extração dos íons lítio, como se observa no trabalho de L.A. Montoro sobre LiCoO_2 ¹³. Na tabela I.2 são apresentadas algumas características das baterias íon-Lítio disponíveis comercialmente, com catodos LiMO_2 (M indicando um metal) e eletrólitos poliméricos².

Tabela I.2: Algumas das principais baterias íon-Lítio disponíveis no mercado.

Companhia	Bateria	Voltagem (V)	Tamanho (mm)	Capacidade (mAh)	Densidade de Energia (Wh/kg)
Ultralife	LiMn ₂ O ₄ /grafite	3,7	51x103x6,5	1700	105
Valence	LiMn ₂ O ₄ /grafite	3,7	102x127x5	3900	110
Sony	LiCoO ₂ /grafite	3,7	35x62x3,8	540	125
Electrofuel	LiCoO ₂ /grafite	3,6	108x138x6	10800	175

I.2 Microbaterias

As baterias de estado sólido vem sendo estudadas por cerca de 40 anos. A vantagem com respeito àquelas que usam eletrólito líquido são conhecidas: facilidade de uso, resistência a choques e vibrações, evita formações de gases e é passível de miniaturização. As densidades de corrente obtidas com essas baterias são geralmente baixas devido à alta resistência interna da cela, resultante da baixa condutividade iônica do eletrólito. Um método para reduzir essa resistência interna é usar um eletrólito na forma de filme fino. Essa foi a primeira razão para o uso de técnicas de fabricação de filme finos em tecnologia de baterias.

Baterias compatíveis com o tamanho de dispositivos microeletrônicos e que usam para a fabricação de seus componentes principais (anodo, catodo e eletrólito) tecnologia de filmes finos são chamadas de microbaterias de estado sólido¹⁴. Essas têm numerosas possíveis aplicações como: fontes de energia em dispositivos médicos implantáveis (tipo marcapassos, cardioversores-desfibriladores), smart cards, microsistemas integrados (MEMS), sensores remotos, transmissores em miniatura, telefonia móvel, computadores portáteis, etc. A figura I.5 apresenta um esquema de uma microbateria.



Figura I.5: Esquema de uma seção transversal de uma microbateria¹⁵.

Com a intenção de conhecer o desenvolvimento de materiais para anodos, eletrólitos e em especial de catodos para microbaterias, pesquisou-se na base de dados da *Web of Science*, na qual encontrou-se 335 publicações (1988-fevereiro 2003) sobre microbaterias ou componentes para microbaterias. Destas publicações 30 artigos apresentavam as características principais de uma microbateria completa (tais como capacidade, densidade de energia, ciclo de vida, etc.), mostrando uma variedade de materiais para eletrodos e eletrólitos e as variadas técnicas que podem ser empregadas para construir uma bateria. Assim observa-se que a técnica mais usada quando se trata de catodos e anodos na forma de filmes finos é a técnica de *sputtering*, precisamente por ser esta a técnica mais usada para a fabricação de microcircuitos. Para anodos, as técnicas mais usadas são as de evaporação (figura I.6)*. Na figura I.7 mostra-se que para o caso de materiais para anodos, o lítio metálico continua sendo o mais utilizado, seguido de LiC_6 e de Sn e seus diversos compostos. Observou-se que existe uma diminuição de trabalhos testando outro tipos de materiais para anodos, concentrando-se as pesquisas nos materiais mencionados antes. Na figura I.8 pode observar-se que o número de microbaterias utilizando eletrólitos poliméricos estão sendo superados pelo desenvolvimento crescente dos eletrólitos vítreos, isto é, sólidos amorfos condutores de íons, tipo $\text{LiI-Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ ou o mais usado atualmente, o eletrólito vítreo LIPON (**L**ithium **P**hosphorous **O**xynitride¹⁶).

* Encontrou-se maior número de artigos referentes às microbaterias nas seguintes publicações: *Journal of Power Source* (53), *Journal of Electrochemical Society* (40) e *Solid State Ionics* (33).

Para os catodos (figura I.9) o material mais usado é LiMn_2O_4 (52 trabalhos), seguido de LiCoO_2 (45 trabalhos) e dos vanadatos tipo V_2O_5 , V_6O_{13} , etc. (45 trabalhos).

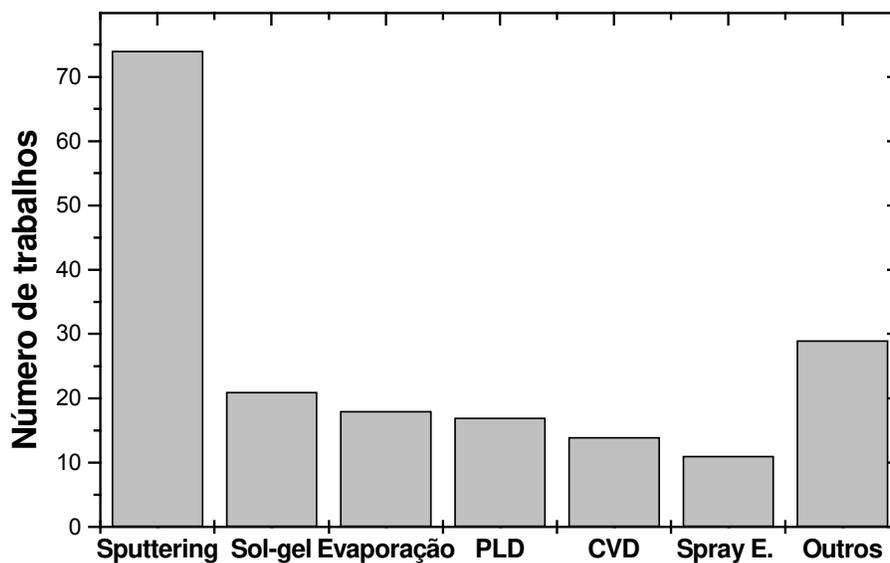


Figura I.6: Técnicas de deposição mais usadas na fabricação de componentes de microbaterias.

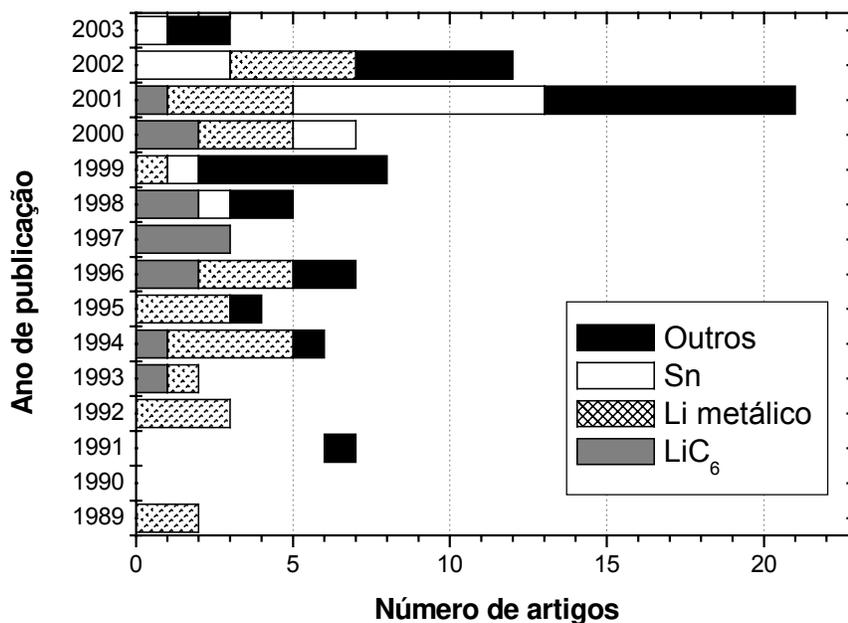


Figura I.7: Número de artigos envolvendo o uso de diferentes materiais para anodos de microbaterias de 1988 a fevereiro de 2003.

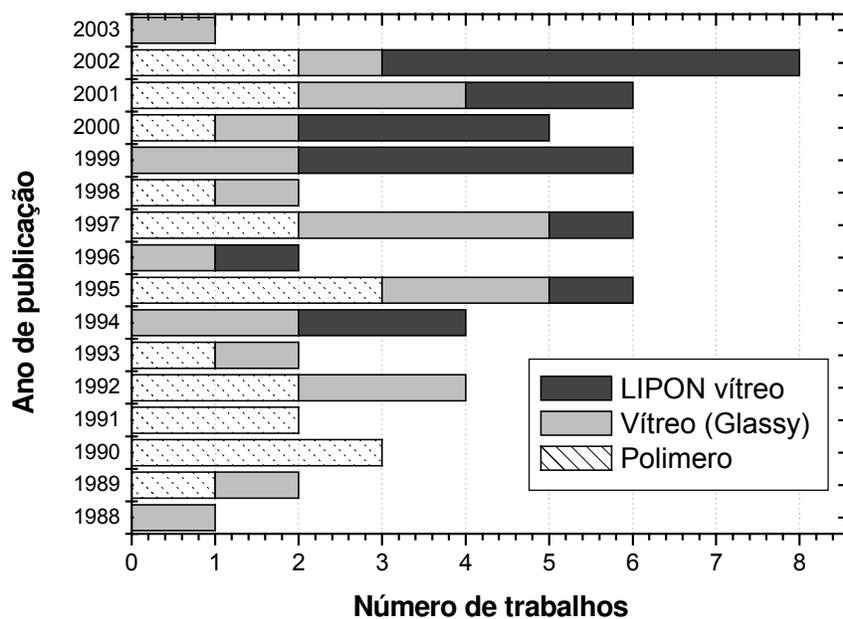


Figura I.8: Número de artigos envolvendo o uso de diferentes eletrólitos de microbaterias, reportados de 1988 a fevereiro de 2003.

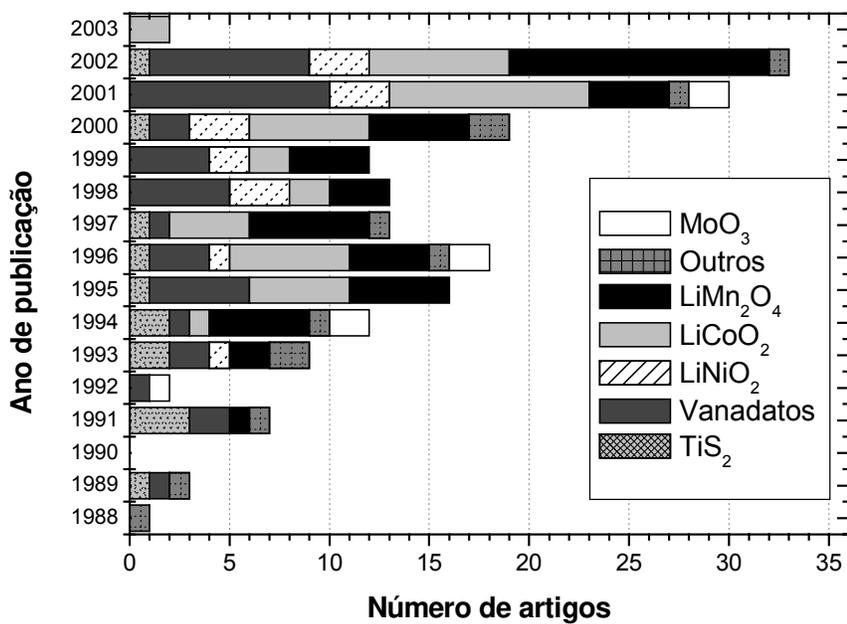


Figura I.9: Número de artigos envolvendo o uso de diferentes materiais para catodo de microbaterias, reportados de 1988 a fevereiro de 2003.

Do gráfico apresentado na figura I.9 pode-se ver que começam a aparecer em 1992 estudos sobre as propriedades do MoO_3 para aplicação como catodos de microbaterias. Finalmente, ressalta-se que não foram encontrados trabalhos sobre NiMoO_4 visando seu uso como catodos em microbaterias, sendo esta uma nova linha de pesquisa, além de ser a técnica de sputtering pouco usada para a obtenção destes filmes.

Da pesquisa bibliográfica apresentada acima, escolheu-se alguns dos compostos mais usados para aplicações como catodos de microbaterias, e elaborou-se a tabela I.3, que apresenta as características principais, como, capacidade de carga, espessura, voltagem de operação da bateria, técnica de deposição do filme, etc. Ressalta-se que algumas destas características são fortemente dependentes das condições do experimento, como a densidade de corrente e os limites do voltagem de operação, tal que os dados apresentados na tabela devem ser lidos criteriosamente. Em geral os trabalhos utilizaram eletrólitos líquidos para a caracterização dos catodos (LiClO_4 em solução de carbonato de propileno), assim como anodo de lítio metálico. As correntes utilizadas na caracterização eletroquímicas pelos diferentes autores estiveram no intervalo de $2 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ a $115 \mu\text{A}/\text{cm}^2$.

Tabela I.3 : Algumas características de materiais em forma de filme fino usados como catodos de microbaterias.

Catodo Filme Fino	Densidade de corrente ($\mu\text{Ah}/\text{cm}^2$)	Capacidade ($\mu\text{Ah}/\text{cm}^2 \cdot \mu\text{m}$)	Espessura (μm)	Voltagem (V)	Técnica de deposição	Ano de Pub.
LiCoO_2 ¹⁷	100	34	0,19	4,3 - 3,3	CVD	2002
LiMn_2O_4 ¹⁸	40	41	0,27	4,5 - 2,5	Sputtering	1999
LiV_2O_5 ¹⁹	8	30	0,23	3,5 - 1,5	CVD	1998
V_2O_5 ²⁰	115	121	0,17	3,7 - 1,5	Sputtering	2002
MoO_3 ²¹	2	139	0,20	3,0 - 1,2	Sputtering	1996

Como critério para a escolha dos elementos desta tabela, considerou-se materiais com algumas características semelhantes, assim, temos que a maioria deles tem aproximadamente a mesma espessura e são caracterizados aproximadamente no mesmo intervalo de voltagem. Disto podemos observar que os filmes de MoO_3 apresentam a maior capacidade por unidade de volume para densidades de corrente pequenas.

Finalmente, é interessante comparar as capacidades específicas para materiais na forma de pó e na forma de filme fino, para um mesmo composto. Para materiais na forma de pó, as capacidades específicas encontradas na literatura são expressadas em unidades de capacidade por massa (tabela I.4). E para os materiais na forma de filme fino a capacidade específica é expressada em unidades de capacidade por volume. Assim, para realizar a comparação, será necessário passar as capacidades específicas dos materiais na forma de pó a unidades de capacidade por volume, usando os valores das densidades correspondentes. Na tabela I.5 mostra-se os valores das densidades dos materiais na forma de pó, assim como também os valores da densidades na forma de filme fino para sua comparação.

Tabela I.4: Capacidade específica de catodos na forma de pó

Catodo em forma de pó	Voltagem (V)	Densidade de corrente ($\mu\text{Ah}/\text{cm}^2$)	Capacidade específica (mAh/g)	Ano de Pub.
LiCoO_2 ²²	4,2 - 3,0	50	164	1996
LiMn_2O_4 ²²	4,3 - 3,5	250	126	1996
LiV_2O_5 ²³	3,8 - 2,0	175	220	2000
V_2O_5 ²⁴	4,0 - 2,0	10 μAh	212	2002
MoO_3 ²⁵	3,5 - 1,0	400	280	2003

A partir dos dados da tabela I.4 e I.5, elaborou-se a tabela I.6, onde são também apresentados os valores teóricos da capacidade em unidade de volume

dos materiais em questão, considerando em alguns casos mas de um elétron (1 e) envolvido no processo de intercalação, como acontece com LiV_2O_5 , V_2O_5 e MoO_3 .

Tabela I.5: Densidades dos materiais em bulk e em filme fino.

Material	Densidade Bulk (g/cm³)	Densidade Filme fino (g/cm³)
LiCoO_2	4,28 ²⁷	4,0 ²⁶
LiMn_2O_4	4,30 ¹⁸	4,2 ¹⁸
LiV_2O_5	3,30 ¹⁹	2,5 ¹⁹
V_2O_5	3,35 ²⁸	3,3 ¹⁹
MoO_3	4,69 ²⁸	4,7 ²⁹

Tabela I.6: Comparação das capacidades de materiais em pó e em filmes fino

Material	Capacidade Bulk ($\mu\text{Ah}/\text{cm}^2\text{-}\mu\text{m}$)	Capacidade Filme Fino ($\mu\text{Ah}/\text{cm}^2\text{-}\mu\text{m}$)	Capacidade teórica ($\mu\text{Ah}/\text{cm}^2\text{-}\mu\text{m}$)
LiCoO_2	50,4	34	(1 e) 109,6 ^{2, 30,31}
LiMn_2O_4	55,8	41	(1 e) 63,6 ^{2,30,31}
LiV_2O_5	72,6	30	(2 e) 93,0 ¹⁹
V_2O_5	73,7	121	(3 e) 147,0 ²⁸
MoO_3	131,3	139	(1,5 e) 131,0 ²⁸

Cabe ressaltar que é bastante difícil encontrar trabalhos onde os valores de densidade de corrente, utilizados para a avaliação dos catodos, sejam semelhantes. Podemos concluir que para os casos do V_2O_5 e MoO_3 , a capacidade específica de materiais em filme fino é maior que em pó, e que alcançam valores próximos ou superiores às capacidades teóricas, como no caso do MoO_3 .

I.3 Os óxidos MoO_3 e NiMoO_4

Filmes finos de óxido de molibdênio e de molibdato de níquel podem ser depositados em estruturas cristalográficas potencialmente de interesse para processos de intercalação, conforme mostrado na figura I.10.

O trióxido de molibdênio pode existir em duas estruturas cristalinas polimorfas, a ortorômbica ou fase $\alpha\text{-MoO}_3$ (figura I.10.a) e a monoclinica ou fase $\beta\text{-MoO}_3$ (figura I.10.b)³². A fase ortorômbica é mais estável e consiste em cadeias de MoO_6 ligadas pelos vértices (direção do eixo x na figura I.10.a). Estas cadeias conectam-se pelas arestas com outras cadeias similares, formando camadas que são interconectadas por forças de Van der Waals. Na fase monoclinica (figura I.10.b), os octaedros MoO_6 são conectados pelos vértices de modo a formar uma estrutura tridimensional.

A fase $\alpha\text{-NiMoO}_4$ ³³ é composta de cadeias infinitas de octaedros MoO_6 e NiO_6 ligados pelas arestas (figura I.10.c). A fase $\beta\text{-NiMoO}_4$ é composta de octaedros NiO_6 e tetraedros MoO_4 (figura I.10.d). A fase $\alpha\text{-NiMoO}_4$ é a fase mais estável. Todas as estruturas apresentam sítios vazios nos quais pode-se intercalar íons de pequeno raio, como H^+ e Li^+ .

O composto MoO_3 , na forma de pó, foi bastante estudado como catodo de baterias^{34,35,36}. Na forma de filme fino, existem também alguns trabalhos sobre o comportamento de filmes finos de MoO_3 como catodo em microbaterias^{37,38,29}, assim como trabalhos sobre o comportamento eletrocromico destes filmes^{39,40,41,42,43,44} e como sensor de gás^{45,46}. O número de trabalhos relativos ao composto amorfo e sub-estequiométrico é bem menor. Com relação ao composto NiMoO_4 não existem investigações sobre seu comportamento como catodo em baterias ou microbaterias, apesar de sua estrutura cristalográfica favorável.

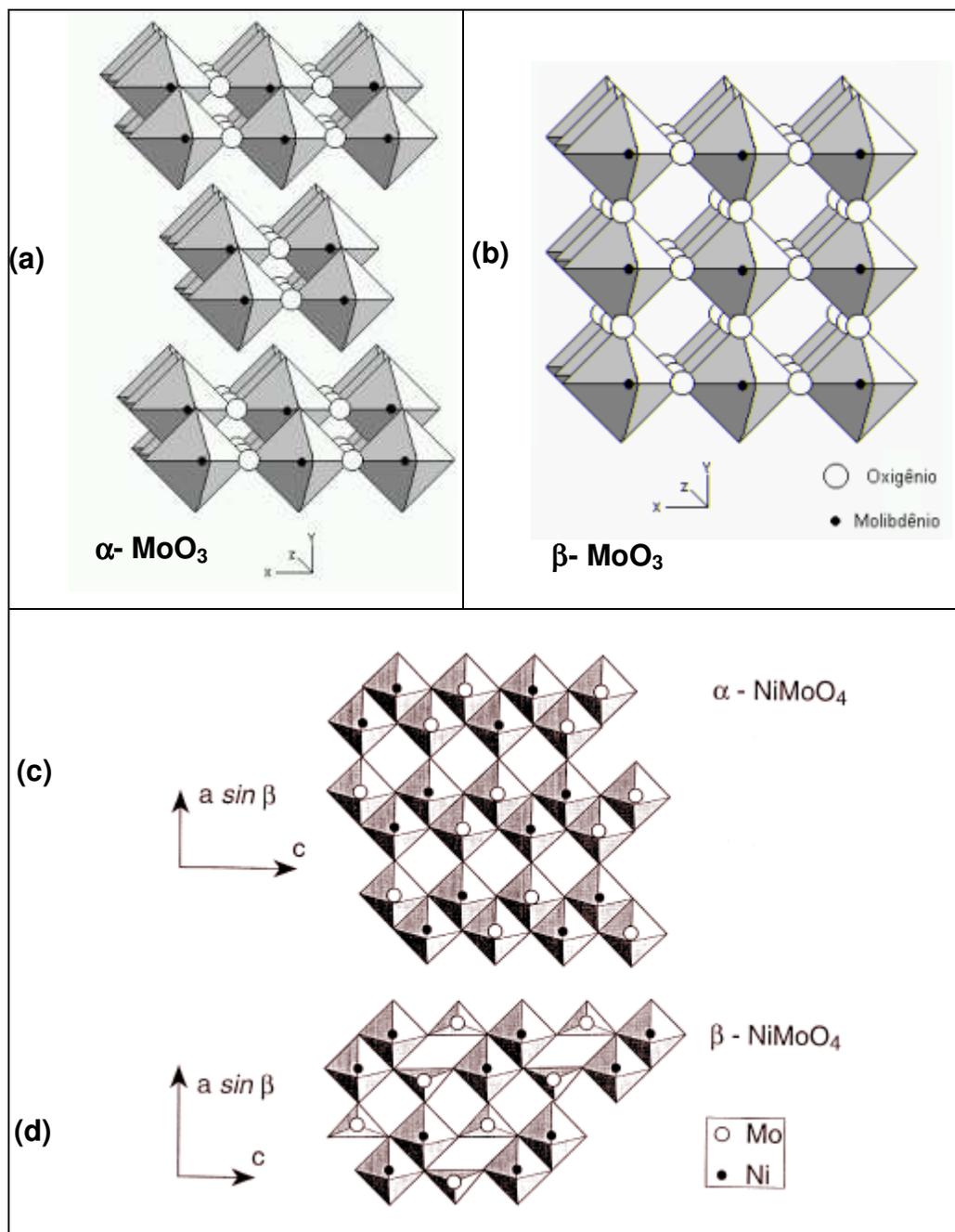


Figura 1.10: fase α - MoO_3 (a), fase β - MoO_3 (b), fase α - NiMoO_4 (c) e fase β - NiMoO_4 (d).

I.4. Objetivos da dissertação

Os objetivos do trabalho são :

- Estudar a deposição por sputtering dos filmes finos de MoO_x e Ni_xMoO_y .
- Realizar a caracterização estrutural e eletroquímica desses filmes.
- Analisar as características estruturais e de intercalação eletroquímica de íons lítio para determinar sua aplicação como catodos de microbaterias.

Apresentou-se nas seções anteriores uma revisão resumida do desenvolvimento recente das baterias, enfatizando nosso interesse na tecnologia de baterias de lítio, e sobretudo nas que tem como componentes principais materiais em forma de filmes finos, conhecidas como microbaterias. Foram também relatadas algumas características estruturais dos compostos MoO_3 , e do novo material a ser testado como catodo de microbateria, o NiMoO_4 .

No capítulo 2, é apresentada o sistema de deposição e os parâmetros usados para a obtenção dos filmes, assim como as técnicas experimentais e equipamentos envolvidos no trabalho, que permitem um estudo da morfologia, estequiometria e comportamento como catodo de microbateria dos filmes. No Capítulo 3 apresenta-se e discutem-se os resultados obtidos. As principais conclusões são apresentadas no capítulo 4.

I.5 Referências

1. J. M Tarascon, M. Armand, *Nature* 414 (2001) 359.
2. H. Varela, F. Huguenin, M. Malta e R. Torresi, *Química Nova* 25(2) (2002) 287.
3. Jun-ichi Yamaki, *Design of the lithium anode and eletrolytes in lithium secondary Batteries with a long cycle life*, em M. Wakihara, O. Yamamoto (Eds.), *Lithium Ion Batteries*, Kodansha, Tokyo; Wiley/VCH, Weinheim, 1998.
4. K. Brandt, *Solid State Ionics* 69 (1994) 173.
5. Committe on Electric Power for the Dismounted Soldier, *Energy-Efficient Technologies for the Dismounted Soldiers*, National Research Council, The National Academies, 1997.
6. M. Balkanski, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 62 (2000) 21
7. C. A. Vincent, B. Scrosati, *Modern Batteries*, 2ed. Arnold Pub., New York, USA, 1997.
8. P. G. Bruce. *Solid State Electrochemistry*. Ed. Cambridge University Press. p. 163.
9. B. M. L. Rao, R. W. Francis & H. A. Christopher, *J. Electrochem. Soc.* 124 (1977) 1490.
10. N. Imanishi, Y. Takeda, O. Yamamoto, *Development of the carbon anode in lithium ion batteries*, em M. Wakihara, O. Yamamoto (Eds.), *Lithium Ion Batteries*, Kodansha, Tokyo; Wiley/VCH, Weinheim, 1998.
11. M. Wakihara, *Materials Science and Eng.* R33 (2001).
12. M. Winter, J. O. Besenhard, M. E. Spahr, P. Novák, *Adv. Mater.* 10 (1998) 725.
13. L. A. Montoro, M. Abbate, J. M. Rosolen, *J. Electrochem. Solid-State Lett.* 3 (9) (2000) 410.
14. A. Levasseur, M. Menetrier, R. Dormoy, G. Meunier, *Mater. Sci. and Eng.* B3 (1989) 5.
15. <http://www.ssd.ornl.gov/Programs/BatteryWeb/CrossSection.html>
16. J. B. Bates, N.J. Dudney, B. Neudecker, A. Ueda, C. D. Evans, *Solid State Ionics*, 135 (2000) 33.

17. S. Cho, S. Yoon, J. Electrochem Soc. 149 (12) (2002) A1584.
18. N. J. Dudney, J. B. Bates, R. A. Zuhr, S. Young, J. D. Robertson, H. P. Jun, S. A. Hackney, J. Electrochem Soc. 146 (1999) 2455.
19. P. Liu, J. Zhang, J. A. Turner, C. E. Tracy, D. K. Benson, R. N. Bhattacharya, Solid State Ionics, 11 (1998) 145.
20. Y. J. Park, K. S. Ryu, K. M. Kim, N. Park, M. G. Kang, S. H. Chang, Solid State Ionics, 154-155 (2002) 229.
21. A. Gorenstein, J. Scarminio, A. Lourenço, Solid State Ionics, 86-88 (1996) 977.
22. R. Koksang, J. Barker, h. Shi, M. Y. Saidi, Solid State Ionics, 84 (1996) 1.
23. B. Chanoler-Gill, D. R. Shackle, T. N. Andersen, J. Electrochem. Soc. 147 (10) (2000) 3575.
24. K. E. Swider-Lyons, C. T. love, D. R. Rolison, Solid State Ionics 152-153 (2002) 99.
25. I. J. Ramírez, A. M. de la Cruz, Materials Letters 57 (2003) 1034.
26. P. Birke, W. F. Chu, W. Weppner, Solid State Ionics, 93 (1997) 1.
27. C. Julien, M. A. Camacho-Lopez, L. Escobar-Alarcon, E. Haro-Poniatowski, Materials Chemistry and Physics, 68 (2001) 210.
28. C. Julien, *Thin film technology and microbatteries*, em G. Pistoia (Ed.), Lithium Batteries, New Materials, Developments and Perspectives , Elsevier. London. 1994.
29. H. Ohtsuka, Y. Sakurai, Solid State Ionics, 144 (2001) 59.
30. J. Barker, Electrochim. Acta 45 (1999) 235.
31. A. G. Ritchie, C. O. Giwa, J. C. Lee, P. Bowles, A. Gilmour, J. Allan, D. A. Rice, F. Brady, S.C.E. Tsang, J. Power Sources 80 (1999) 98.
32. P. F Carcia, E. M. McCarron III, Thin Solid Films 155 (1987) 99.
33. J. Y. Zou, Glenn L. Schrader, Thin Solid Films 324 (1998) 52.
34. L. Campanella, G. Pistoia, J. Electrochem. Soc. 118 (1971) 1905.
35. F. W. Dampier, J. Electrochem. Soc. 121 (1974) 656.
36. N. Margalit, J. Electrochem. Soc. 121 (1974) 1460.
37. C. Julien, O. M. Hussain, L. El-Farh, M. Balkanski, Solid State Ionics 53-56 (1992) 400.

38. F. F. Ferreira, T. G. S. Cruz, M. C. A. Fantini, M. H. Tabacnicks, S. C. de Castro, J. Morais, A. de Siervo, R. Landers, *Solid State Ionics* 136-137 (2000) 357.
39. J. Tang , Y. D. Lu, B. H. Liu, P. Y. Yang, Y. P. Huang, J. L. Kong, *Journal of Solid State Electrochemistry* 7 (4) (2003) 244.
40. M. Yahaya, M. M. Salleh, I. A. Talib, *Solid State Ionics* 113-115 (1998) 421.
41. A. Abdellaoui, L. Martin, A. Donnadiou, *Phys. Stat. Sol. (a)* 109 (1988) 455.
42. C. Julien, A. Khelfa, O. M. Hussain, G. A. Nazri, *Journal of Crystal Growth* 156 (1995) 235.
43. C. E. Tracy, D. K. Benson, *J. Vac. Sci. Technol. A* 4 (5) (1986) 2377.
44. T. G. S. Cruz, A. Gorenstein, R. Landers, G. G. Kleiman, S. C. de Castro, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* 101-103 (1999) 397.
45. O. M. Hussain, K. S. Rao, *Material Chemistry and Physics* 80 (3) (2003) 638.
46. V. Guidi, M. Ferroni, G. Martinelli, M. Sacerdoti, P. Nelli, G. Sberveglieri, *Thin Solid Films*, 307 (1997) 148.

CAPITULO II : PARTE EXPERIMENTAL

II.1 Deposição dos Filmes

A técnica de deposição de filmes finos utilizada neste trabalho foi o *sputtering*.

O termo *sputtering* designa o mecanismo de ejeção de átomos e moléculas de uma superfície (alvo) pelo bombardeamento por partículas com alta energia. O material ejetado percorre o espaço entre o alvo e o substrato, e ao se condensar no substrato, o qual está colocado em oposição à superfície bombardeada, forma um filme.

A técnica de *sputtering* permite a deposição de uma grande variedade de materiais, e apresenta as seguintes vantagens frente à outras técnicas de deposição de filmes^{1,2}:

- Deposição do filme de materiais isolantes,
- Controle da espessura pelo controle dos parâmetros do processo,
- Boa aderência, repetibilidade e homogeneidade dos filmes,
- Deposição de filmes a partir de alvos multicomponentes (ligas ou compostos).

Estas são algumas das principais características que converteram essa técnica no método mais empregado na produção de filmes finos na indústria de dispositivos microeletrônicos.

Na figura II.1 apresenta-se um esquema de um sistema de *sputtering*, no qual o material que deseja-se depositar, ou seja, o material do alvo, é parte de um dos eletrodos do circuito do sistema, no caso o catodo. Esse é conectado ao polo negativo de uma fonte de corrente contínua de alta tensão. O substrato onde deseja-se depositar o filme é colocado no anodo. Os eletrodos encontram-se no interior de uma câmara de deposição conectada à um sistema de vácuo cuja função é fazer com que a pressão interna desta seja diminuída e mantida constante. Um gás inerte, geralmente argônio, é introduzido na câmara à uma pressão apropriada. Uma diferença de potencial é aplicada entre o alvo (catodo) e o substrato (anodo) gerando um plasma (ionização do gás) cuja ignição é

realizada por raios cósmicos ou por fotons UV que incidem na câmara. Com a pressão do gás e a diferença de potencial adequada, os íons são acelerados em direção ao alvo e os elétrons até o substrato. Esse bombardeio arranca elétrons e átomos do catodo e este material ejetado é condensado em um substrato (deposição do filme fino). O elétron arrancado do catodo transfere parte da sua energia ao outro elétron do catodo (elétron secundário), que também é arrancado e dirigido para o anodo, sendo esse elétron o responsável pela manutenção do plasma. Durante o processo há um aquecimento dos eletrodos, devido aos choques contínuos com partículas energéticas. A fim de evitar-se o aumento excessivo da temperatura, costuma-se usar uma linha de refrigeração (fluxo de água).

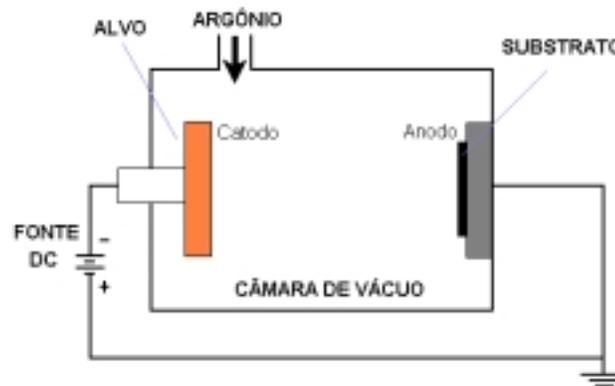


Figura II.1: Esquema de um sistema de sputtering convencional de corrente contínua.

Dependendo do número de alvos, do tipo de gases empregados e da configuração dos eletrodos encontra-se as seguintes modalidades de *sputtering*³:

- Co-sputtering. É quando para a deposição do filme fino composto se empregam mais de um alvo.
- Sputtering de Radio-Freqüência (r.f.): Essa técnica permite a deposição de filmes finos a partir de alvos isolantes. Neste caso, a polarização do catodo será feita usando uma fonte de corrente alternada em altas freqüências. Isto porque, devido ao acúmulo de cargas positivas no catodo, no caso de um material isolante, faria com que cessasse o processo de *sputtering*. Se uma

tensão alternada é aplicada durante o processo de deposição o acúmulo de cargas positivas é neutralizado.

- *Sputtering Reativo*: Essa técnica permite depositar filmes com composição diferente do alvo, como resultado da reação com um gás introduzido na câmara, além do gás inerte. O gás reativo contém os elementos requeridos para a síntese do composto desejado. No caso de filmes de óxidos, o gás reativo empregado é oxigênio.
- *Magnetron Sputtering*: Neste tipo de sistema se empregam campos magnéticos (ímãs permanentes próximos ao catodo) para aumentar a corrente de ionização; isto quer dizer que existe um aumento de elétrons e íons positivos no gás confinado nas proximidades da superfície do catodo (alvo) o que faz com que a ionização e conseqüentemente o processo de bombardeamento do alvo sejam extremamente eficazes e localizados, pois, a grande maioria dos elétrons não tendo energia suficiente para escapar da armadilha, fica espiralando no interior desta, aumentando em muito seu poder de ionização (figuras II.2.a. e II.2.b).

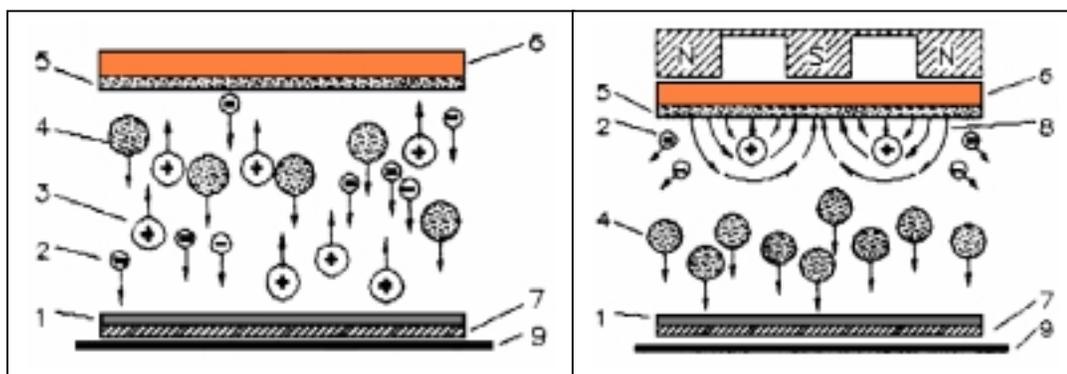


Figura II.2: (a) *sputtering* convencional (b) *magnetron sputtering*
 (1) substrato (2) elétrons (3) íons de argônio (4) átomos ejetados do alvo (5) alvo
 (6) catodo (7) porta-substratos (8) linhas de campo magnético (9) anodo.

Neste trabalho, filmes finos de óxido de molibdênio (MoO_x) e óxidos mistos de molibdênio e níquel (Ni_xMoO_y) foram depositados pela técnica de magnetron *sputtering* reativo (r.f. e d.c.). Variou-se alguns parâmetros de deposição e outros foram mantidos fixos, com a finalidade de obter composições e estruturas diferentes, e estudar suas características eletroquímicas.

O equipamento utilizado neste trabalho foi um sistema de deposição Balzers BAE 250, cujo sistema é formado por uma bomba mecânica de duplo estágio para pré vácuo e uma bomba turbo molecular para alto vácuo, ligada a uma câmara de deposição cilíndrica em alumínio, com diâmetro de 250 mm e altura de 400 mm. O sistema é composto por dois magnetrons, um deles assistido por uma fonte d.c e o outro por uma fonte de rádio-freqüência da Advance Energy, que opera a 13,56 Mhz, com gerador RFX-600 e Tuner ATX-600. Esse equipamento possui um sistema de aquecimento que permite que o porta-substrato (uma placa de cobre) seja aquecido a 400°C, o qual foi usado para algumas das deposições deste trabalho. O sistema permite realizar *co-sputtering*. Neste último caso, um dos magnetrons é usado com fonte r.f. e o outro com fonte d.c..

A figura II.3 apresenta um esquema do sistema de *sputtering* usado. Para o caso da deposição de filmes de MoO_x utilizou-se como alvo um disco de molibdênio (99,99%), com 50,0 mm de diâmetro e 3,0 mm de espessura, disposto a 82,0 mm do substrato. As pressões de fundo foram de 1,3 x10⁻⁵ mbar e 4,2 x10⁻⁶ mbar para a deposição à temperatura ambiente e à 400°C, respectivamente. O argônio era introduzido na câmara através de uma válvula reguladora de pressão Balzers RVG 040, e o ingresso do oxigênio era realizado com uma válvula agulha. Os fluxos dos gases era controlado ou medido com um fluxômetro Edwards mod. 1605. Inicialmente, era realizado um *pré-sputtering* de 5 minutos aproximadamente, usando um *shutter* de 90,0 mm de diâmetro, com a finalidade de eliminar eventuais contaminações superficiais do alvo. Os valores de fluxo do Ar, potência de plasma e pressão da câmara foram mantidos fixos (tabela II.1) e diferentes amostras foram depositadas variando-se o fluxo de O₂ ou a temperatura do substrato.

Considerou-se como parâmetro de controle a coloração dos filmes (azul/transparente). Assim, no caso de deposição à temperatura ambiente, a amostra RTA apresentou uma coloração azul para um fluxo de oxigênio de 2,1 sccm, e para obter a amostra RTB se aumentou o fluxo de O₂ até que o filme depositado fosse transparente. Para a temperatura de substrato de 400°C seguiu-se o mesmo procedimento obtendo-se as amostras T400A e T400B. Todos os

filmes foram depositados com espessura de 0,2 μm . Na tabela II.2 apresenta-se os valores do fluxo de O_2 e do tempo de deposição empregado, bem como a temperatura de deposição e a cor correspondente.

Tabela II.1: Parâmetros de deposição fixos para os filmes de MoO_x

Alvo	Mo
Potência RF	100 W
Fluxo Ar	45,0 sccm
Pressão durante a deposição	$7,3 \times 10^{-3}$ mbar
Espessura	0,2 μm

Tabela II.2: Parâmetros variados utilizados na deposição de filmes de MoO_x

AMOSTRA	RTA	RTB	T400A	T400B
Fluxo O_2	2,1 sccm	2,5 sccm	2,4 sccm	3,0 sccm
Temperatura do substrato	T_{amb}	T_{amb}	400 °C	400 °C
Tempo de deposição	10 min	12 min	10 min	12 min
Cor	azul	transparente	azul	transparente

Para o caso de deposição dos filmes de Ni_xMoO_y fez-se *co-sputtering* usando um alvo de molibdênio (magnetron r.f) e um alvo de níquel (magnetron d.c.). Na figura II.3 observam-se as posições dos alvos usados neste sistema de *co-sputtering*. Depositou-se também uma amostra de controle (MoOA) sem acionar a potência D.C.

Os parâmetros que se mantiveram fixos são mostrados na tabela II.3 Assim, para o caso das amostras NiMoA e NiMoB só variou-se a potência d.c. do alvo de Ni, com a finalidade de aumentar o conteúdo de níquel no filme, mas para a

amostra NiMoC, variou-se o fluxo de O₂ para obter a deposição do filme misto, dado que para a potência (70 W) e fluxo de O₂ (2,2 sccm) usado, só obteve-se um filme de aspecto metálico,. Os valores dos parâmetros de deposição variados são apresentados na tabela II.4.

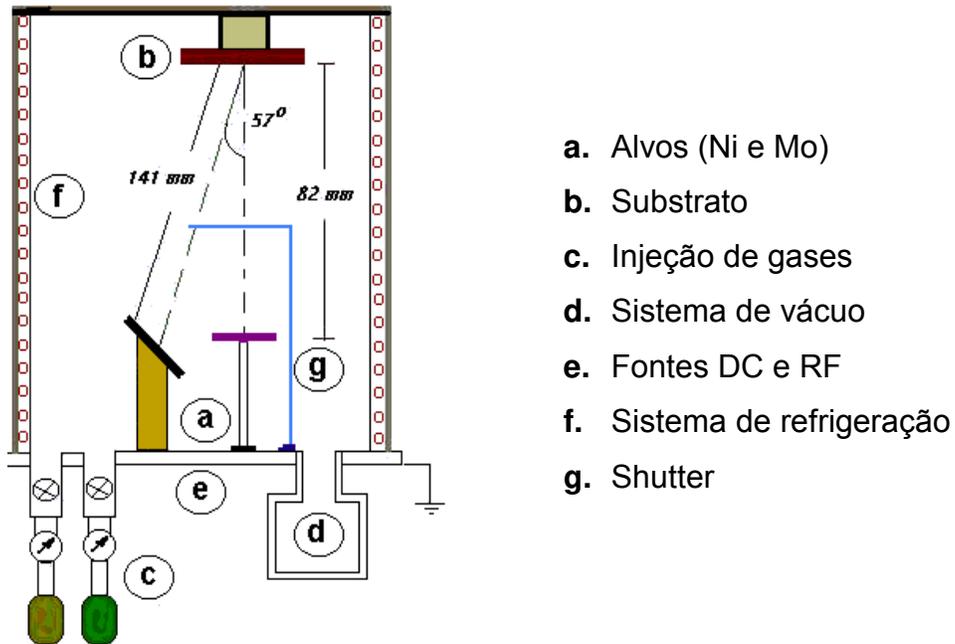


Figura II.3: Esquema do sistema de sputtering reativo r.f usado para a deposição das amostras

Tabela II.3: Parâmetros de deposição fixos para os filmes de Ni_xMoO_y

AMOSTRA	Ni _x MoO _y
Potência RF (Alvo Mo)	100 W
Fluxo Ar	45,0 sccm
Temperatura do substrato	T _{amb}
Pressão durante a deposição	6,6 x10 ⁻³ mbar
Espessura	0,2 μm

Tabela II.4: Parâmetros variados utilizados na deposição de filmes de Ni_xMoO_y

AMOSTRA	MoOA	NiMoA	NiMoB	NiMoC
Potência d.c. do alvo de Ni (W)	0	30	50	70
Fluxo O ₂ (sccm)	2,2	2,2	2,2	2,5
Tempo de deposição (min)	11,0	7,0	5,5	4,5

Os substratos utilizados foram vidro recoberto com filme condutor e transparente (ITO, *indium tin oxide*) para análises eletroquímicas, Si para análise de composição por Espectroscopia de Retroespalhamento Rutherford (RBS) e vidro para difração de raio-X. Todos os substratos foram previamente limpos com água e detergente, seguido por um banho em acetona e outro em álcool etílico (esse último em uma cuba ultrassom). Finalmente, depois da deposição os filmes foram mantidos em uma atmosfera de nitrogênio.

A determinação da espessura das amostras foi realizada por profilometria, utilizando-se o equipamento ALFA-STEP 200 (Tencor Instruments). Durante o processo de deposição das amostras, parte do substrato foi recoberto para a obtenção do degrau.

II.2 Técnicas de Caracterização Utilizadas

Descrevem-se a seguir as técnicas que foram utilizadas para a caracterização estrutural e estequiométrica das amostras, com uma breve descrição dos princípios que governam cada uma delas, assim como os equipamentos utilizados e condições experimentais.

Por outro lado, as características investigadas das amostras com vistas à utilização como catodos de microbaterias foram principalmente: capacidade de carga, voltagem de operação e duração de cada ciclo. A reversibilidade do processo de intercalação/deintercalação, e a estabilidade dos diferentes

parâmetros com o número de ciclos foi estudada utilizando a técnica de cronopotenciometria (curvas carga/descarga), também descrita nesta seção.

II.2.1 Difração de raios-X (XRD)

Os estudo da difração dos raios-X em cristais iniciaram em 1912 com Max von Laue, quando este cientista esteve discutindo aspectos da propagação da luz em cristais com Paul Peter Ewald, que estava desenvolvendo sua tese de doutorado sobre o assunto. Chamou a atenção de Laue o modelo teórico de Ewald para os cristais, que consistia em pequenos osciladores espaçados periodicamente em três dimensões, com distâncias da ordem de 10^{-8} cm. Dos experimentos de Röntgen, Laue sabia que o comprimento de onda dos raios-X era dessa ordem. Logo, um cristal serviria como uma grade ideal para a difração dos raios-X. Depois de alguns experimentos Laue conseguiu obter o primeiro diagrama de difração de sulfato de cobre. Laue formulou uma teoria de difração de raios-X para estruturas tridimensionais⁴ (cristais), obtendo assim o prêmio Nobel de Física em 1912.

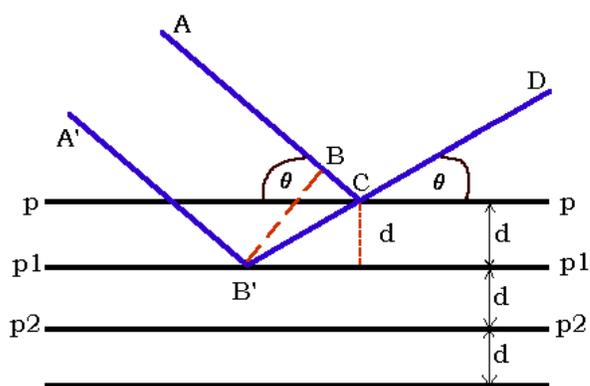


Figura II.4: Geometria da analogia da "reflexão" de Bragg.

Quando um feixe de raios-X bombardeia uma face de um cristal e é "refletido", o fenômeno não é uma reflexão superficial, como acontece com a luz normal⁵. Paralelo à face há efetivamente uma infinita série de planos atômicos equidistantes e o feixe de raios-X penetra uma

profundidade de vários milhões de camadas antes de ser apreciavelmente absorvido. Em cada plano atômico pode-se considerar que existam reflexões e estes feixes refletidos emergem da amostra como um feixe de raios-X de apreciável intensidade. Entre os feixes das camadas contínuas poderá, em certas condições, haver interferência construtiva. Bragg demonstrou essas condições da

seguinte maneira: Considere as linhas horizontais pp, p₁p₁, p₂p₂, e assim por diante, da figura II.4, para representar os planos cristalinos de distancia interplanar d, paralela a uma face do cristal. Os traços AB, A'B' representam uma série de raios-X incidentes de comprimento de onda λ incidindo nos planos com um ângulo θ e refletindo na direção CD. Para que a pequena onda refletida a partir de B' reforce a outra refletida em C, esta deve chegar a C em fase com a onda ABC. Esse será o caso se a diferença de caminhos é um número inteiro n de comprimento de ondas, isto é, se:

$$B'C - BC = n\lambda \quad (1)$$

Por simples trigonometria,

$$B'C = d / \text{sen}\theta \quad (2)$$

e

$$BC = B'C \cdot \cos 2\theta = d \cos\theta / \text{sen}\theta \quad (3)$$

substituindo na equação (1),

$$\frac{d}{\text{sen}\theta} (1 - \cos 2\theta) = \frac{d}{\text{sen}\theta} 2\text{sen}^2\theta = n\lambda \quad (4)$$

e

$$n\lambda = 2d\text{sen}\theta \quad (5)$$

Essa é a equação de Bragg, para um cristal de distância entre dois planos cristalinos (distância interplanar) d, radiação incidente de comprimento de onda λ e ângulo de incidência θ. Assim, quando a condição (5) é obedecida, há um pico na intensidade do padrão de difração, mas para outros ângulos não há feixe refletido devido à interferência não construtiva.

Se incidirmos o feixe em ângulos variáveis em uma amostra e graficarmos essas intensidades em função do ângulo de espalhamento 2θ (ângulo entre a onda incidente e a onda espalhada), obtemos um difratograma. A análise do difratograma, que é característico de cada tipo de cristal, permitirá inferir a

composição do material em análise, nem como outras características como tamanho de grão e orientação preferencial (no caso de filmes).

Os difratogramas apresentados neste trabalho foram obtidos no Laboratório de Cristalografia do IF/USP-SP, com um Difratorômetro Geigerflex, através da geometria $\theta/2\theta$, usando-se radiação de $\text{CuK}\alpha$ e monocromador de grafite. A tensão e a corrente foram, respectivamente, 40 kV e 30 mA. O passo angular foi de $0,05^\circ$, com tempo de contagem de 10 s. Foram também realizadas medidas em incidência rasante, no Laboratório de Difração de raios-X do IFGW/UNICAMP, utilizando-se o Difratorômetro X'Pert PRO MRD Philips através da geometria de incidência rasante, usando-se radiação de $\text{CuK}\alpha$ e no feixe difratado de incidência um colimador de placas paralelas (fenda Soller) de $0,27^\circ$ e monocromador secundário de grafite. O ângulo fixo foi $\omega = 5^\circ$, com ângulo de varredura 2θ de 10° a 60° com passo angular $0,05^\circ$, tempo de contagem de 3 s, tensão de 40 KV e corrente de 40 mA.

II.2.2 Espectroscopia de Retroespalhamento de Rutherford (RBS)

A Espectroscopia de Retroespalhamento Rutherford (RBS, *Rutherford Backscattering Spectroscopy*) faz parte de um conjunto mais amplo de técnicas espectroscópicas nucleares, denominado genericamente de métodos de análise de materiais por feixe iônico (IBA – Ion Beam Analysis)⁶. Um esquema da geometria experimental para o retroespalhamento Rutherford é mostrado na figura II.5.a. na qual um feixe de íons (He^+ , H^+) monoenergéticos, com energia normalmente da ordem de alguns MeV e dezenas de nA de corrente, é usado para a determinação da composição elementar e do perfil elementar em profundidade. Precisamente a ordem de energia destes feixes limita a profundidade analisada a algumas dezenas de micrômetros, por isso, essas técnicas são também utilizadas na caracterização de filmes finos.

Numa colisão elástica, a massa atômica do centro espalhador determina a energia da partícula espalhada. A perda de energia da partícula no interior da

amostra permite obter informação de espessura e de perfil em profundidade⁶. A colisão entre partículas do feixe e átomos do alvo pode ser descrita como um espalhamento clássico em campo de forças central entre duas massas puntiformes com carga positiva (repulsão de Coulomb); o esquema desta situação pode-se ver na figura II.5.b.

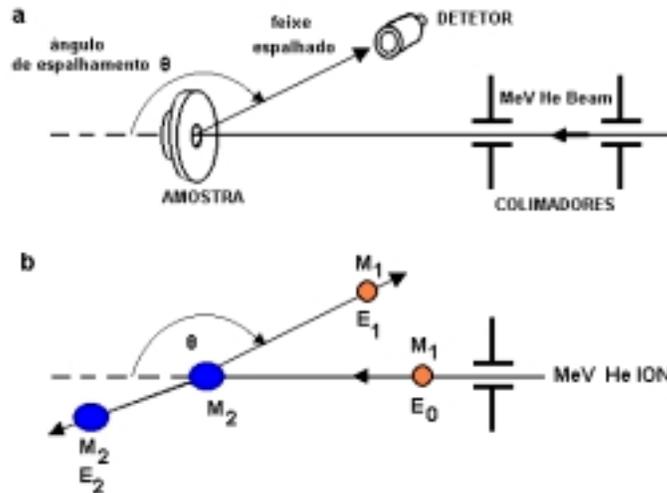


Figura II.5: (a) Esquema da configuração para o retroespalhamento de Rutherford (b) representação esquemática de uma colisão elástica

A cinemática da colisão e a seção de choque de espalhamento são independentes das ligações eletrônicas e portanto medições de retroespalhamento são insensíveis ao estado químico da amostra⁷. A cinemática em uma colisão elástica entre duas partículas isoladas pode ser determinada aplicando os princípios de conservação da energia e do momento linear, o qual permite calcular a razão entre a energia da partícula espalhada E_1 e sua energia inicial E_0 , chamado de fator cinemático K_M , dado pela equação 6 para $M_1 < M_2$.

$$K_M \equiv \frac{E_1}{E_0} = \left[\frac{(1 - (M_1/M_2)^2 \cdot \sin^2\theta)^{1/2} + (M_1/M_2) \cdot \cos\theta}{1 + (M_1/M_2)} \right]^2 \quad (6)$$

No caso limite da colisão frontal, onde $\theta = 180^\circ$, se tem a máxima discriminação para átomos com pequena diferença de massa. Para esse caso o fator cinemático é dado por:

$$K_M^{180^\circ} = \left[\frac{M_2 - M_1}{M_2 + M_1} \right]^2 \quad (7)$$

e a máxima energia transferida ao átomo alvo para esse ângulo seria:

$$E_2^{180^\circ} = E_o \left[\frac{4M_1M_2}{(M_1 + M_2)^2} \right] \quad (8)$$

Na prática $\theta_{\text{MAX}} = 170^\circ$, devido às dimensões físicas do detector e do feixe. A análise por RBS baseia-se na detecção das partículas do feixe retroespalhadas pela amostra. Um esquema do sistema experimental é apresentado na figura II.6, o qual consiste na incidência perpendicular sobre um alvo, de um feixe de partículas, colimado e de energia bem definida. Geralmente são empregados íons He^+ , por sofrerem pouca interferência nas reações nucleares, embora íons H^+ possam ser usados, para os casos em que se precisa maior poder de penetração. O feixe de íons é produzido usando um acelerador de Van der Graff e a amostra é mantida eletricamente isolada, dentro de uma câmara evacuada, para medir a corrente do feixe incidente e evitar problemas de espalhamento com moléculas do ar⁸. Considerando um alvo de espessura fina, a maioria das partículas do feixe o atravessará, reduzindo pouco sua energia e variando pouco sua direção. No entanto, certas partículas sofrerão um desvio significativo em sua direção, assim como, uma razoável alteração de sua energia. Essas partículas serão retroespalhadas pelos núcleos dos átomos do alvo, e por meio de um detector de partículas nucleares, cuja voltagem de saída é proporcional a energia da partícula retroespalhada, se detectará as partículas com ângulos superiores a 90° . Os espectros das amostras usadas neste trabalho foram obtidos no Laboratório de Análise de Materiais (LAMFI/USP). As análises foram feitas usando os parâmetros apresentados na tabela II.5:

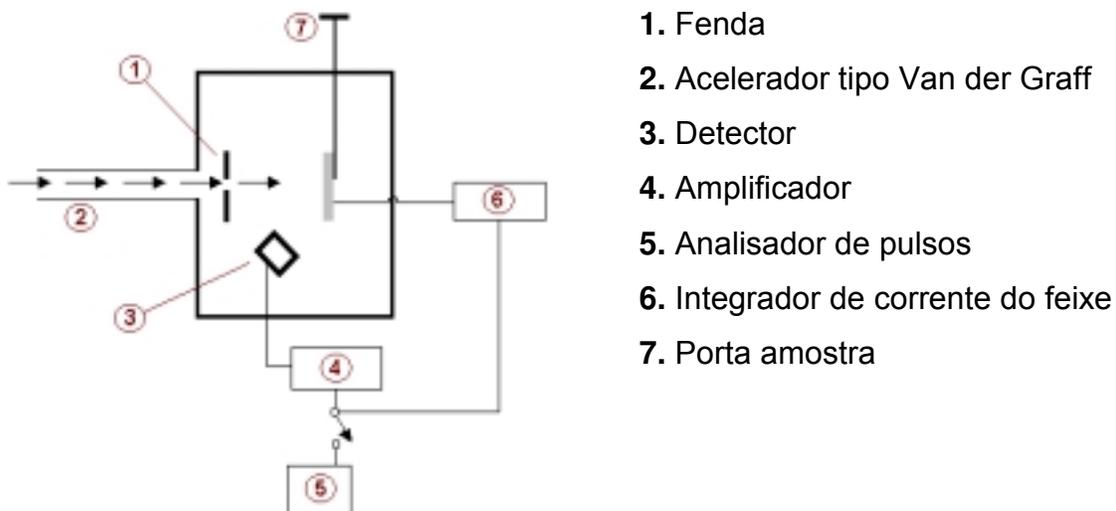


Figura II.6: Esquema do arranjo de um experimento RBS⁸

Tabela II.5: Parâmetros usados na caracterização RBS das amostras MoO_x e Ni_xMoO_y

Feixe	4He ⁺
Energia	2,415 MeV
Corrente de feixe	50nA
Ângulo do alvo	7°
Detector	
Ângulo de detecção	170°
Intervalo de energia	4,875 KeV/canal
Resolução - FWHM	22 KeV

II.2.3 Cronopotenciometria - Intercalação Eletroquímica

Para a caracterização eletroquímica das amostras, visando sua utilização como um catodo, mediu-se capacidade de carga e o intervalo do potencial durante os processos de carga/descarga. Para isso, utilizou-se a técnica galvanostática denominada cronopotenciometria⁹.

A técnica de cronopotenciometria consiste na manutenção de uma corrente constante durante um determinado tempo (modo galvanostático) entre o eletrodo de trabalho e o contra-eletrodo. A variação de potencial medido entre o eletrodo de trabalho e um eletrodo de referência é registrada em função do tempo. Um cronopotenciograma típico é mostrado na figura II.7. As reações que ocorrem em potenciais muito catódicos ou anódicos estão associadas à decomposição do eletrólito; e podem ser identificadas em um cronopotenciograma pela mudança brusca do potencial. Os potenciais intermediários entre estes limites catódico e anódico definem a janela de trabalho do eletrólito. O tempo de reação τ , indicado na figura II.7, é o tempo no qual ocorre apenas a reação de intercalação, sem decomposição do eletrólito. Nesta região de estabilidade, o perfil de potencial depende da cinética das reações eletroquímicas envolvidas e da estrutura cristalina do eletrodo¹⁰. Em filmes amorfos, a curva cronopotenciométrica normalmente é monotônica e bastante reversível (figura II.7.a). Em filmes policristalinos, esta curva tem comportamento diferenciado, apresentando patamares típicos que indicam as transformações de fases sofridas pela estrutura do material no processo de intercalação (figura II.7.b).

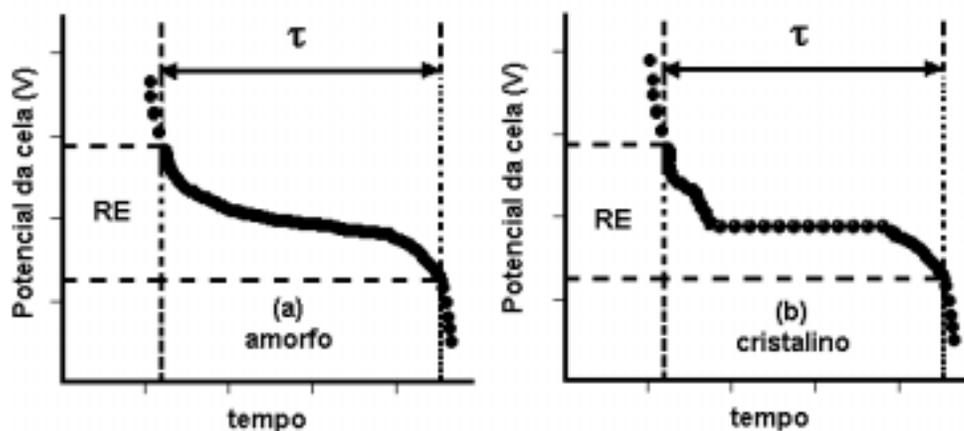


Figura II.7: Cronopotenciogramas típicos do processo de intercalação. (a) em eletrodos amorfos; (b) em eletrodos cristalinos. A janela de estabilidade do eletrólito ocorre na região de potenciais delimitada pelo tempo τ . (RE= Região de estabilidade do eletrólito)¹⁰

Em alguns casos, quando se atinge o limite de inserção de íons na microestrutura, essas transformações de fases tornam-se irreversíveis e nos ciclos subsequentes as curvas cronopotenciométricas apresentam comportamentos monotônicos durante a intercalação/deintercalação, típica dos materiais amorfos. Dizemos que houve aí uma “amorfização” da microestrutura do filme, causada por uma deformação generalizada da rede cristalina, provocada entre outros fatos, por um excessivo aumento do volume.

O equipamento usado para as medidas eletroquímicas foi um potenciostato/galvanostato VMP (figura II.8), conectado a um computador. Mediante um software é possível configurar segundo as necessidades do experimento, os canais de entrada, o número de ciclos, o intervalo de voltagem, o valor da corrente, o tempo de duração do experimento, assim como, visualizar interativamente os resultados destas medições, apresentados em gráficos tipo potencial vs tempo, carga vs tempo, etc. Todos os dados foram salvos em um arquivo (ASCII) que depois puderam ser exportados para tratamentos com outros softwares de análise.



Figura II.8: Potenciostato/galvanostato VMP

Para montagem da cela eletroquímica, empregou-se uma câmara de luvas LabMaster 130 (MBraun), em ambiente de argônio (< 1 ppm de oxigênio e < 8 ppm de concentração de umidade), em pressão de trabalho próxima da atmosférica. A cela eletroquímica, de vidro, foi mantida dentro da câmara seca durante os experimentos. Os

filmes foram cortados de tal maneira que tivessem um área de $\sim 1 \text{ cm}^2$ mergulhada no eletrólito. Como contra-eletródo e como eletródo de referência usou-se fitas de lítio metálico. O eletrólito utilizado foi 1M LiClO_4/PC (perclorato de lítio em carbonato de propileno).

II.3 Referências

1. R. Parson, *Sputter Deposition Processes em Thin Film Processes II*, ed. J.L. Vossen e W. Kern. p. 866, 1991.
2. B. Chapman, *Glow Discharge Processes*, John Wiley & Sons, New York. 1980.
3. S. Eleuterio Filho, *Magnetron Sputtering Planar, construção e aplicação*, Tese de mestrado. IFGW. UNICAMP.1991.
4. W. Fiedrich, P. Knipping, M. v. Laue, *Sitzber.Math. – Phys. Klasse Bayer. Akad. Wissen. Munchen. 303 (1912)*, in: J. Marcos Sasaki, Apostila: *Difração de Raios-X*. Curso de Pós-graduação em Engenharia dos Materiais, Universidade Federal do Ceará, p. 37, 2002.
5. R. L. Snyder, *X-Ray Diffraction*, in: E. Lifshin (Ed.), *X-Ray Characterization of Materials*, Wiley/VCH. New York. p. 261,1999.
6. M. H. Tabacnicks, *Análise de filmes finos por PIXE e RBS*. In I Escola Brasileira de Magnetismo, EBM'98. IFUSP. São Paulo.1998.
7. M. H. Tabacnicks, *Laboratório de análises de materiais por feixes iônicos LAMFI-USP, Relatório de atividades biênio 1999-2000*. <http://www.if.usp.br/lamfi/arquivos/documentos/lamfi-r2001.pdf>
8. L.C. Feldman, J. W. Mayer, *Fundamentals of Surface and Thin Film Analysis*. Elsevier Science. New York. p. 351.1986.
9. Southampton Electrochemistry Group, *Instrumental Methods in Electrochemistry*, Ed. Ellis Horwood. England. p. 443,1990.
10. A. Lourenço, *Filmes Finos de óxido de vanádio como catodos de microbaterias recarregáveis de lítio*, Tese de doutorado, FEM. UNICAMP, 1998.

CAPITULO III: RESULTADOS

III.1 Taxa de Deposição

A partir das tabelas II.1 e II.2 (Capítulo II) podemos calcular a taxa de deposição dos filmes de MoO_x (espessura dividida pelo tempo de deposição). A tabela III.1 mostra estes valores. A figura III.1 mostra o comportamento da taxa de deposição dos filmes com o fluxo de oxigênio. Observa-se que para um aumento de fluxo de oxigênio a taxa de deposição diminui, tanto para deposição a temperatura ambiente (RTA, RTB e MoA) como com o substrato em 400°C (T400A e T400B). O comportamento da taxa de deposição com o fluxo de oxigênio está de acordo com o descrito na literatura (para fluxo maior que 2 sccm)^{1,2,3} e é esperado devido a três fatores: (1) com maior quantidade de oxigênio presente na câmara, sua interação com o alvo metálico produz a formação de óxido no alvo, o que diminui o rendimento do *sputtering*, (2) o oxigênio também participa no processo de ejeção de material do alvo, só que com uma eficiência menor em relação ao argônio, (3) a formação de óxido no alvo vai reduzir os elétrons secundários, os quais, como se sabe, são importantes para a manutenção do plasma.

Tabela III.1: Taxa de deposição dos filmes MoO_x

Amostra	Fluxo de O_2 (sccm)	Taxa de deposição ($\mu\text{m} / \text{h}$)
RTA	2,1	1,20
RTB	2,5	1,00
T400A	2,4	1,20
T400B	3,0	1,00

Comparando-se amostras depositadas sob fluxos de O_2 semelhantes, mas diferentes temperaturas de substrato (amostra RTB e amostra T400A, depositadas sob fluxo de O_2 iguais a 2,5 sccm e 2,4 sccm, respectivamente), observa-se que

com o aumento da temperatura do substrato, a coloração do filme muda de transparente para o azul, indicando um aumento nas vacâncias de O_2 ^{4,5}. Essas vacâncias de oxigênio são importantes por serem defeitos estruturais com carga positiva, capazes de capturar um ou dois elétrons extras^{6,7}.

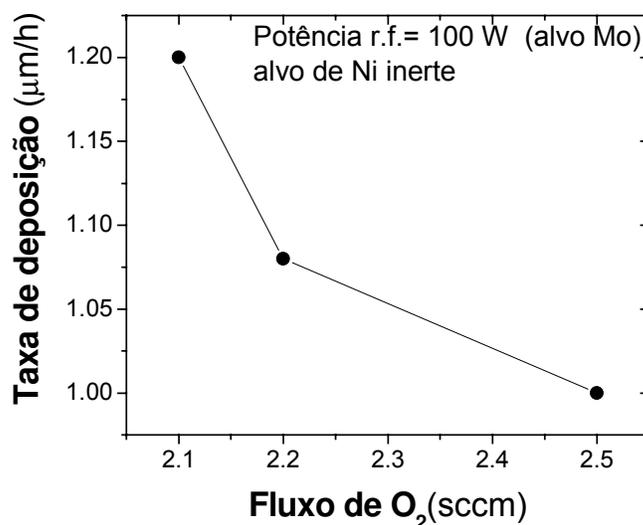


Figura III.1: Taxa de deposição para filmes MoO_x a temperatura ambiente em função do fluxo de oxigênio na câmara de deposição. Alvo de Ni inerte.

A escolha dos parâmetros de deposição de filmes mistos Ni_xMoO_y foi baseada nas taxas de deposição mostradas acima (figura III.1), bem como nas taxas de deposição de óxido de níquel puro, com o alvo de Mo inerte. A figura III.2 mostra o comportamento da taxa de deposição de óxido de níquel puro em função do fluxo de oxigênio. Os valores da taxa de deposição para os filmes de Ni_xMoO_y , obtidos a partir das tabelas II.3 e II.4, são apresentados na tabela III.2.

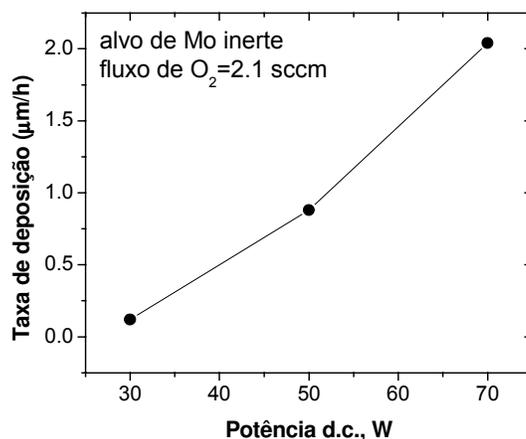


Figura III.2: Taxa de deposição em função da potência d.c. aplicada ao alvo de níquel. Alvo de Mo inerte.

Tabela III.2: Taxa de deposição para os filmes de Ni_xMoO_y

Amostra	Fluxo de O₂ (sccm)	Potência d.c. (W)	Taxa de deposição (µm /h)
MoOA	2,2	0	1,08
NiMoA	2,2	30	1,80
NiMoB	2,2	50	2,29
NiMoC	2,5	70	2,80

A figura III.3a apresenta o comportamento da taxa de deposição com o fluxo de oxigênio, para os filmes de Ni_xMoO_y. A maiores fluxos de oxigênio, a taxa de deposição aumenta. Esse resultado é diferente do caso dos filmes de MoO_x, mas deve-se considerar que nestas deposições foi variada a potência d.c. no alvo de níquel, com a finalidade de aumentar a quantidade deste material na composição final do filme. A figura III.3b apresenta o comportamento da taxa de deposição com a potência d.c. Observa-se um comportamento linear, o que é razoável, uma vez que com o aumento da potência uma maior quantidade de níquel participa no

processo de *sputtering*, com o conseqüente aumento da taxa de deposição. Cabe lembrar que o objetivo inicial era manter o fluxo de O_2 fixo (em 2,2 sccm), mas para uma potência d.c. de 50 W, só se conseguia depositar filmes com caráter metálico, e por essa razão o fluxo de O_2 foi aumentado

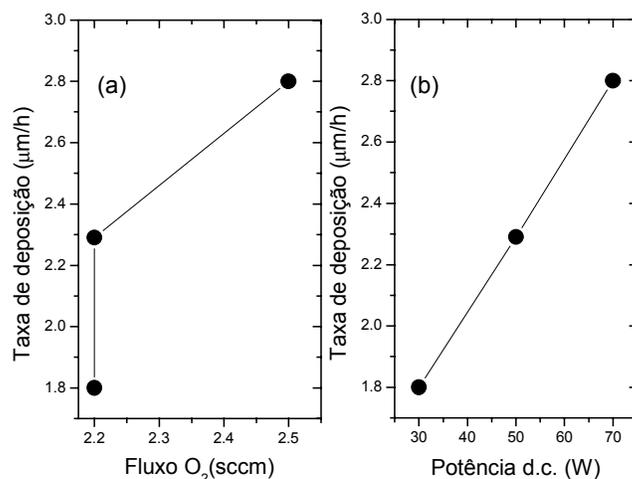


Figura III.3: Taxa de deposição em função de (a) fluxo de oxigênio na câmara de deposição e (b) potência d.c., para filmes Ni_xMoO_y

III.2 Caracterização por Difração de Raios-X (XRD)

A figura III.4 apresenta os difratogramas relativos aos filmes de MoO_x . As amostras depositadas sem aquecimento do substrato (amostras RTA e RTB) não apresentam picos de difração, sendo filmes finos amorfos, conforme observado por outros autores^{8,9,10,11}. O mesmo é observado para os filmes depositados com temperatura de substrato de 400°C, mas baixo conteúdo de oxigênio (amostra T400A). Para amostras depositadas com a temperatura do substrato de 400°C, mas maior fluxo de oxigênio (amostra T400B) obteve-se um filme policristalino. Para a determinação das possíveis fases cristalinas do óxido de molibdênio^{12,13} e para poder obter uma melhor resolução e identificação dos picos no difratograma, foram também feitas, para todas as amostras, medidas de difração de raios-X em incidência rasante. O resultado é apresentado na figura III.5. Este difratograma é analisado a seguir.

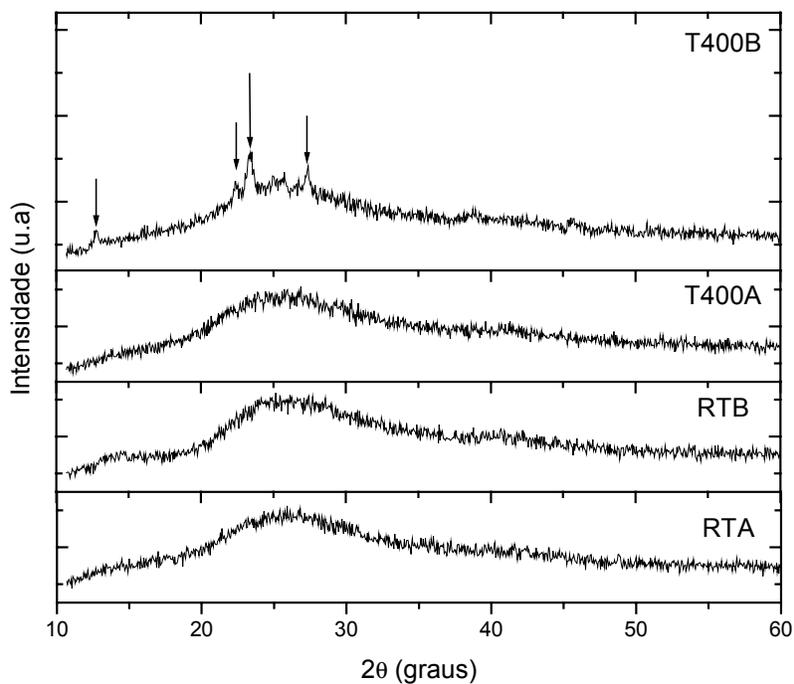


Figura III.4: Difratogramas para os filmes de MoO_x . Para a amostra T400B os picos de difração com maior intensidade estão assinalados no difratograma correspondente.

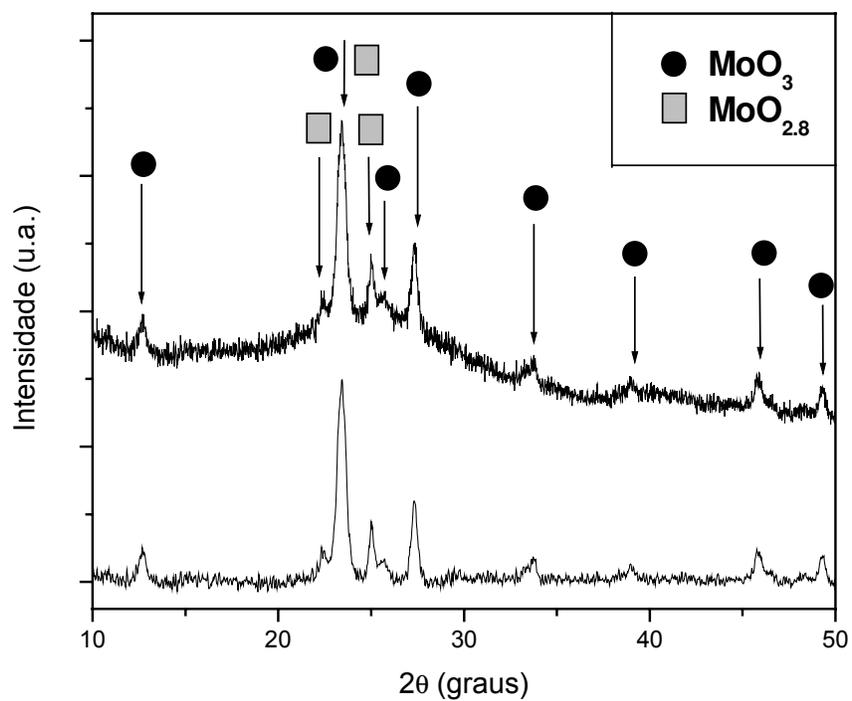


Figura III.5: Difratograma em ângulo rasante para a amostra T400B. A parte inferior mostra o difratograma com subtração de "background"

A tabela III.3: apresenta a posição angular dos picos de difração correspondentes à amostra T400B, bem como os valores da posição angular, intensidade e índices de Miller para os óxidos de molibdênio α -MoO₃ e MoO_{2.8}, catalogados nos padrões da Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS), com fichas 05-0508 e 12-0517. Conclui-se desta tabela que a fase predominante na amostra é a fase identificada como α -MoO₃. Além desta fase predominante, existe uma outra fase cristalina identificada como MoO_{2.8} (tabela III.3). Note-se que provavelmente existe uma superposição entre o pico correspondentes ao MoO_{2.8} ($2\theta = 23.42^\circ$) e o pico mais intenso da amostra T400B ($2\theta = 23,440^\circ$).

Tabela III.3: Posição angular, intensidade relativa e índices de Miller para os compostos α -MoO₃ e MoO_{2.8}., Posição angular dos picos de difração e intensidade correspondentes à amostra T400B.

α -MoO ₃		Amostra T400B		
2θ (graus)	Intensidade relativa	2θ (graus)	Intensidade relativa	<i>h k l</i>
12,763	34	12,680	17,0	0 2 0
23,328	62	23,440	100,0	1 1 0
25,704	61	25,720	11,7	0 4 0
27,334	100	27,320	39,9	0 2 1
33,731	35	33,740	12,1	1 1 1
38,975	31	38,975	8,8	0 6 0
45,740	13	45,900	14,9	2 0 0
49,239	21	49,239	12,1	0 0 2
MoO _{2.8}				
22,560	100	22,48	57,4	0 0 1
23,198	60	23,42 (superposição)	-	12 0 0
24,780	60	24,98	65,0	10 8 0

Os difratogramas, obtidos em ângulo rasante, para as amostras de Ni_xMoO_y estão apresentados na figura III.6. A amostra MoOA é considerada só para o controle do processo de deposição, pelo qual não foi necessária sua caracterização com raios-X. A amostra depositada na menor potência d.c. é amorfa (NiMoA), mas com o aumento da potência d.c. começam a aparecer picos de difração, que são bem definidos para a amostra depositada à maior potência d.c. (NiMoC). A tabela III.4 apresenta as posições angulares referentes aos picos de difração da amostra NiMoC, bem como os valores de posição angular, intensidade relativa e índices de Miller para o óxido de níquel NiO, catalogado nos padrões JCPDS, com ficha 44-1159. Conclui-se que uma fase policristalina de óxido de níquel está presente nesta amostra, e que óxidos de molibdênio ou óxidos de molibdênio/níquel, eventualmente presentes nas amostras, teriam caráter amorfo. Cabe lembrar que os resultados encontrados na literatura, indicam que apenas para temperaturas de substratos maiores do que 475°C obtém-se a fase cristalina do $\alpha\text{-NiMoO}_4$ ¹⁴, nossos filmes foram depositados a temperatura ambiente, o qual poderia explicar o fato de não ter obtido filmes próximos ao estequiométrico NiMoO_4 .

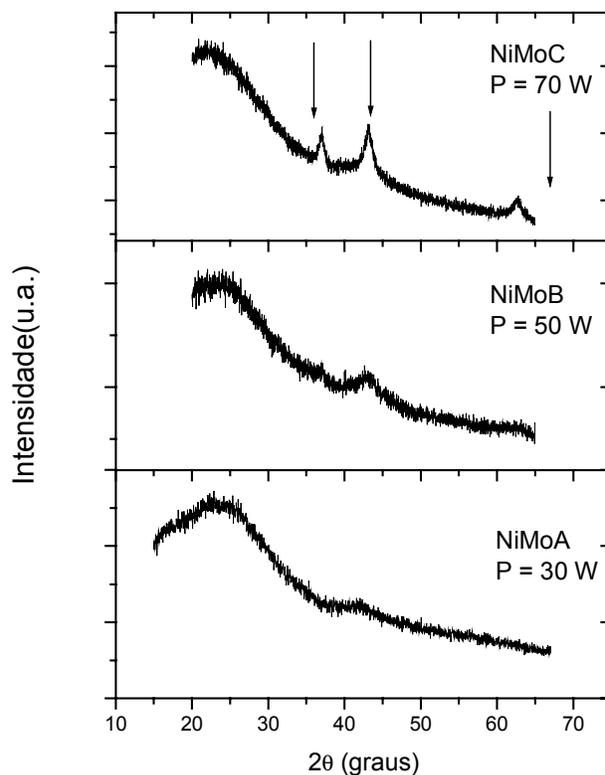


Figura III.6: Difratograma em ângulo rasante para as amostras Ni_xMoO_y .

Tabela III.4: Posição angular, intensidade relativa e índices de Miller para o composto NiO, e posição angular dos picos de difração correspondentes à amostra NiMoC.

NiO		Amostra NiMoC	
2θ (graus)	Intensidade relativa	2θ (graus)	$h k l$
37,248	60	37,07	1 0 1
43,286	100	43.17	0 1 2
62,852	30	62,59	1 1 0

III.3 Espectroscopia de Retroespalhamento Rutherford (RBS)

Os resultados da caracterização dos filmes de MoO_x e Ni_xMoO_y foram obtidos usando um programa de ajustes (RUMP¹⁵), determinando desta maneira

os conteúdos de molibdênio, oxigênio e níquel nos filmes. Na figura III.7 apresentam-se os espectros correspondentes aos filmes finos de MoO_x .

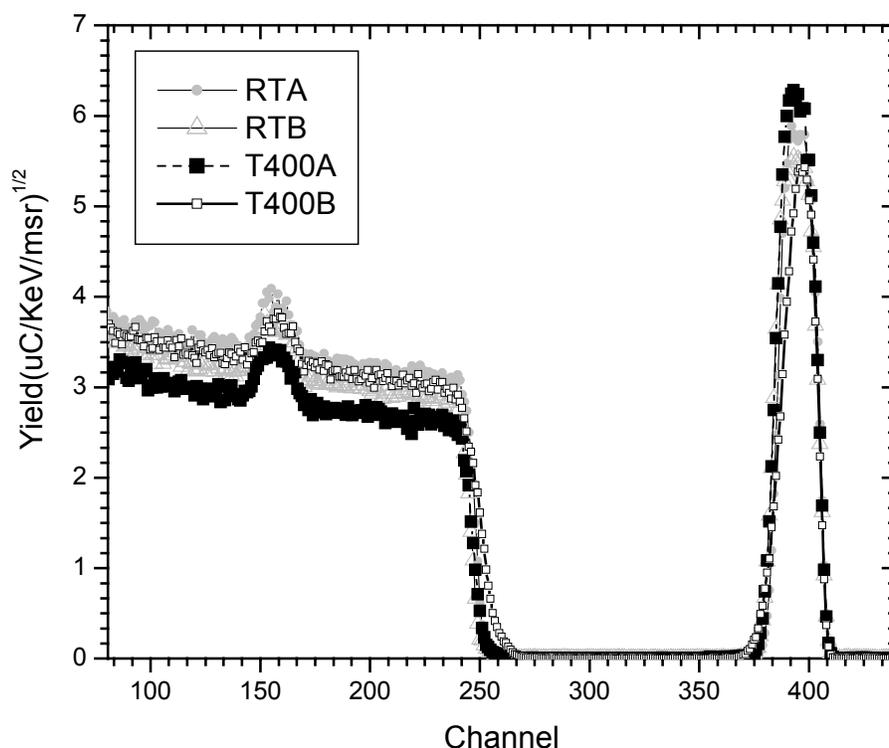


Figura III.7: Espectro RBS dos filmes finos de MoO_x

Os resultados obtidos com o programa de ajuste são apresentados na tabela III.5. A figura III.8 mostra o gráfico da razão $[\text{O}/\text{Mo}]$ em função do fluxo de oxigênio durante a deposição, para os filmes finos MoO_x depositados à temperatura ambiente (RT) e à 400°C .

Tabela III.5: Conteúdo de O e Mo, razão $[\text{O}/\text{Mo}]$ e composição dos filmes finos de MoO_x (A= azul, T = transparente)

Amostra	$[\text{O}]$ 10^{18} átomos/cm^2	$[\text{Mo}]$ 10^{18} átomos/cm^2	$[\text{O}]/[\text{Mo}]$	Composição	Cor
RTA	$0,749 \pm 0,0247$	$0,2672 \pm 0,0008$	$2,803 \pm 0,093$	$\text{MoO}_{2,80}$	A
RTB	$0,875 \pm 0,0262$	$0,2840 \pm 0,0008$	$3,081 \pm 0,093$	$\text{MoO}_{3,08}$	T
T400A	$0,787 \pm 0,0244$	$0,3021 \pm 0,0009$	$2,605 \pm 0,081$	$\text{MoO}_{2,60}$	A
T400B	$0,564 \pm 0,0231$	$0,2378 \pm 0,0007$	$2,372 \pm 0,097$	$\text{MoO}_{2,37}$	T

Observa-se da tabela acima que os filmes depositados sem aquecimento do substrato tem composição mais próxima à do MoO_3 . O aquecimento do substrato durante a deposição levou à uma diminuição da razão $[\text{O}]/[\text{Mo}]$ e um conseqüente afastamento desta estequiometria. Observa-se que a composição obtida por RBS da amostra T400B não corresponde a nenhum dos óxidos que foram identificados por XRD ($\alpha\text{-MoO}_3$ e $\text{MoO}_{2.8}$), o que indica que além dessas fases cristalinas existe a possível presença de uma fase amorfa MoO_2 nesta amostra.

Em trabalhos anteriores¹⁶ observou-se que a razão de concentração $[\text{O}/\text{Mo}]$ de filmes finos MoO_x depositados a temperatura ambiente, aumenta ou se mantém aproximadamente constante com o aumento do fluxo de oxigênio, comportamento que é comprovado neste trabalho (figura III.8). No caso dos filmes finos depositados à 400°C observa-se um comportamento diferente: a concentração $[\text{O}/\text{Mo}]$ diminui com o aumento do fluxo de oxigênio. Este comportamento não é facilmente explicável, e está eventualmente associado à formação predominante do óxido no substrato.

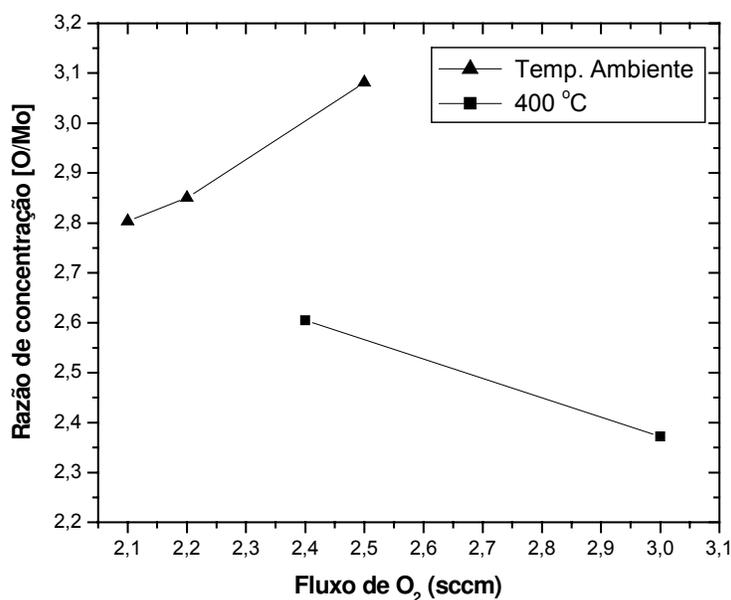


Figura III.8: Razão de concentrações $[\text{O}/\text{Mo}]$ em função do fluxo de O_2 durante a deposição dos filmes finos MoO_x

Cabe lembrar que filmes de óxido de molibdênio são higroscópicos¹⁷ e a eventual presença de água acarretaria uma diminuição da concentração real [O/Mo] nos filmes. Para o caso dos filmes finos de Ni_xMoO_y a figura III.9 mostra os espectros RBS correspondentes às amostras NiMoA, NiMoB, NiMoC, e os valores dos conteúdos de O, Mo e Ni são mostrados na tabela III.6. As razões [O/Mo], [O/Ni] e a composição final das amostras determinadas por essa técnica são apresentadas na tabela III.7. A amostra MoOA, como se mencionou antes, só foi depositada para o controle do processo de deposição.

Tabela III.6: Conteúdo de O, Ni e Mo relativo à filmes finos de Ni_xMoO_y

Amostra	[O] 10^{18} átomos/cm²	[Ni] 10^{18} átomos/cm²	[Mo] 10^{18} átomos/cm²
NiMoA	1,296 ± 0,0311	0.304 ± 0.0012	0,441 ± 0,0007
NiMoB	1,382 ± 0,0318	0.578 ± 0.0017	0,192 ± 0,0006
NiMoC	1,372 ± 0,0302	0.657 ± 0.0020	0,261 ± 0,0008

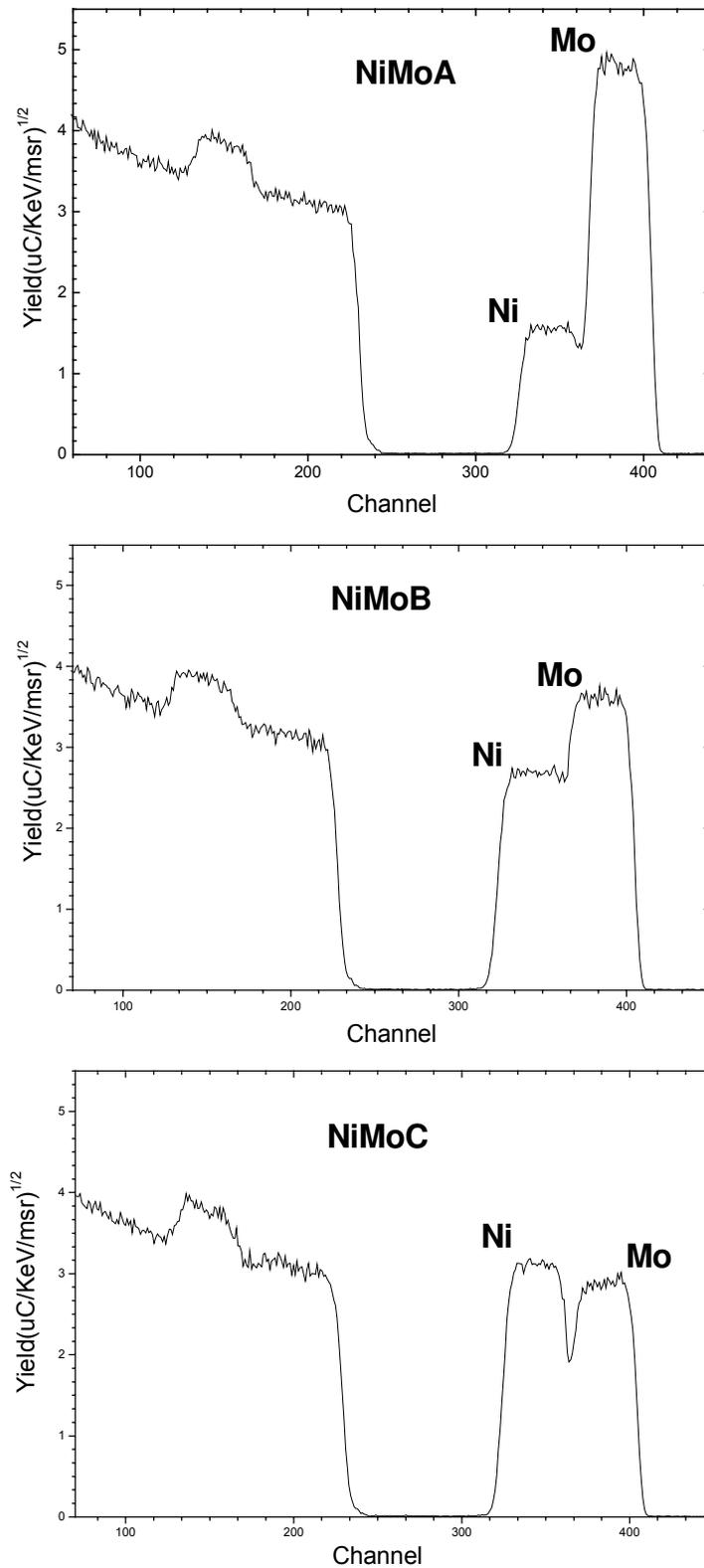


Figura III.9: Espectros RBS dos filmes finos Ni_xMo_y

Tabela III.7: Razão [O/Mo] e [Ni/Mo] para cada amostra e sua composição estabelecida por RBS.

Amostra	[O]/[Mo]	[Ni]/[Mo]	Composição
NiMoA	2,939 ± 0,071	0,689 ± 0,003	Ni _{0.69} MoO _{2.94}
NiMoB	7,198 ± 0,167	3,010 ± 0,013	Ni _{3.01} MoO _{7.20}
NiMoC	5,257 ± 0,117	2,517 ± 0,011	Ni _{2.52} MoO _{5.26}

A figura III.10 mostra o comportamento do conteúdo dos diferentes elementos com a potência d.c. do alvo de Ni. Como esperado, o conteúdo de Ni aumenta com o aumento desta potência, bem como o conteúdo de oxigênio, aumentado intencionalmente através do aumento de fluxo de O₂ durante a deposição, conforme comentado anteriormente. Esse resultado comprova o observado nos difratogramas desta série de filmes, onde o aumento da potência, quer dizer, o aumento da presença de níquel e oxigênio, favorece a formação de NiO. Observa-se contudo, uma diminuição no conteúdo de Mo para as amostras depositadas com maior potência d.c., apesar de a potência r.f. aplicada ao alvo de Mo ter sido mantida constante em todas as deposições. Uma possível explicação para a diminuição do conteúdo de Mo nos filmes é a oxidação do alvo de Mo com o aumento do fluxo de O₂ na câmara.

A densidade dos filmes pode ser calculada usando-se a expressão:

$$d = \frac{[N_{Mo}]PA_{Mo} + [N_O]PA_O + [N_{Ni}]PA_{Ni}}{N_A \cdot t} \quad (1)$$

Onde N_A é o número de Avogadro (6,02 x 10²³); [N_{Mo}], [N_O], [N_{Ni}] são as concentração de átomos de molibdênio, oxigênio e níquel por centímetro quadrado no filme fino (determinado por RBS). PA_x são os pesos atômicos correspondentes. (PA_{Mo} = 95,94 g, PA_O = 16 g, PA_{Ni} = 58.71 g por mol de átomos) e t é a espessura do filme. Nas tabelas III.8 e III.9 são apresentados os valores de densidade

calculados mediante (1) para os filmes MoO_x e Ni_xMoO_y . Apresenta-se também para comparação, valores da literatura para MoO_3 em *bulk* e em filme fino.

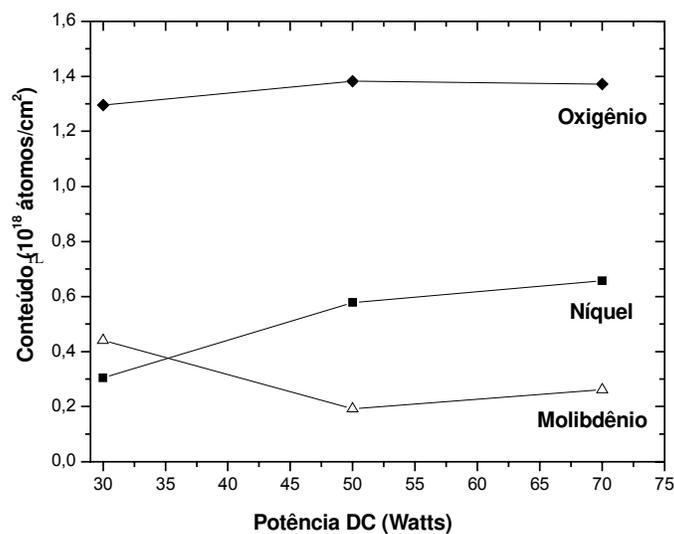


Figura III.10: Conteúdo de O, Mo e Ni em função da potência d.c. no alvo de Ni, para filmes de Ni_xMoO_y

Tabela III.8: Densidades calculadas para os filmes MoO_x e os valores da literatura.

Amostra MoO_x	Composição do óxido	Densidade (g/cm³)
RTA	$\text{MoO}_{2,80}$	3,12
RTB	$\text{MoO}_{3,08}$	3,43
T400A	$\text{MoO}_{2,60}$	3,45
T400B	$\text{MoO}_{2,37}$	2,64
Bulk ^{18,19}	MoO_3	4,69
Filme ²⁰	MoO_3	4,70

Tabela III.9: Densidades calculadas para os filmes Ni_xMoO_y

Amostras Ni_xMoO_y	Composição do óxido	Densidade (g/cm³)
NiMoA	$Ni_{0.69}MoO_{2.94}$	6,72
NiMoB	$Ni_{3.01}MoO_{7.20}$	6,18
NiMoC	$Ni_{2.52}MoO_{5.26}$	7,11

III.4 Cronopotenciometria - Intercalação Eletroquímica

Os parâmetros a serem definidos na caracterização por cronopotenciometria são o valor da corrente (valor fixo) e o intervalo de voltagem. A densidade de corrente foi variada de $j = 1 \mu A/cm^2$ até $j = 50 \mu A/cm^2$, sem trocar a amostra. O intervalo de potencial utilizado (1,0 – 4,0 V vs Li) foi escolhido considerando-se a janela de estabilidade eletroquímica do eletrólito. O processo de intercalação foi iniciado a partir do potencial de repouso de cada amostra.

A partir dos dados coletados, foram realizados os cálculos para determinar a densidade de capacidade de carga intercalada e a quantidade de lítio intercalado nos filmes finos de MoO_x e Ni_xMoO_y .

A densidade de capacidade ou capacidade específica C está determinada por:

$$C = i \cdot t / A \quad (2)$$

Nesta expressão, i é o valor da corrente aplicada, t o tempo transcorrido durante o processo e A a área geométrica imersa do filme. O número de íons de lítio intercalados $[Li]$, por área unitária, é determinado a partir da seguinte expressão:

$$[Li] = C / e \quad (3)$$

onde C é a capacidade de carga (em mC/cm^2) e e é a carga de um elétron ($1,6 \times 10^{-19}$ C). A razão $[\text{Li}/\text{Mo}]$ (n em Li_nMoO_x e $\text{Li}_n\text{Ni}_x\text{MoO}_y$) é obtida usando o resultado de (3) e dividindo-se pela concentração de $[\text{Mo}]$ obtida por RBS.

Para poder determinar a capacidade específica das amostras seguiu-se o processo de intercalação/deintercalação (carga/descarga) ao longo dos ciclos até observar que a diferença entre a carga inserida e extraída era de valor constante.

III.4.1 Filmes Finos de MoO_x

A figura III.11 mostra um gráfico típico de potencial vs tempo para amostras amorfas (amostra RTA). A primeira queda do potencial deve-se ao processo de intercalação, limitado pelo potencial mínimo programado para o processo (1V), seguido do processo de deintercalação com o decorrente aumento do potencial, limitado também pelo potencial máximo (4V); isto é definido como um ciclo. As cruzes na figura III.11 assinalam o término de cada processo de intercalação ou deintercalação.

Os cálculos das capacidades de carga, são apresentados na tabela III.10. Nesta tabela, se apresenta nas primeiras colunas, o número do ciclo e os valores das capacidades, de intercalação/deintercalação. A quarta e quinta coluna mostram a diferença entre a capacidade específica de carga de intercalação e deintercalação, expressas em mC/cm^2 e $\mu\text{Ah}/\text{cm}^2$ respectivamente. A sexta coluna nos indica a porcentagem de íons retidos, quer dizer, a razão entre a diferença mostrada na quarta coluna e o valor da carga de intercalação, mostrada na segunda coluna, para o ciclo correspondente. Finalmente, a última coluna apresenta a duração do experimento, da qual poderá-se calcular a média de cada ciclo, que para esse caso, é de 3 dias.

A diferença entre a carga de intercalação/deintercalação no primeiro ciclo é de $12,3 \mu\text{Ah}/\text{cm}^2$, o que nos indica que uma parte dos íons permanece retidos na rede do filme (22%). Nos ciclos subsequentes, esta queda é relativamente menor,

o que é esperado, uma vez que a retenção de íons na estrutura do material hospedeiro durante a primeira intercalação limita os sítios disponíveis para intercalação posterior.

Quando a variação da capacidade de carga foi menor que 1%, considerou-se esta quantidade estável. O cálculo do valor da capacidade específica de carga estável foi obtido pela média dos valores da carga de intercalação e deintercalação.

A figura III.12 mostra o gráfico da capacidade (mC/cm^2) em função do número de ciclos; a capacidade de intercalação varia de um valor de $198,6 \text{ mC}/\text{cm}^2$ até o valor de $121,2 \text{ mC}/\text{cm}^2$, que resulta em uma queda global de $77,40 \text{ mC}/\text{cm}^2$ ou $21,5 \mu\text{Ah}/\text{cm}^2$ (39% do valor inicial). A porcentagem de íons retido pela rede do filme varia nos primeiros ciclos, com tendência a diminuir, sendo que no 5º ciclo (14 dias de ter iniciado o experimento) a porcentagem de retenção é mínima e constante. A partir desse ciclo o processo começa a ser reversível, ou seja, o número de íons inseridos no filme é aproximadamente o mesmo que o número de íons extraídos, definindo um valor de capacidade mais estável.

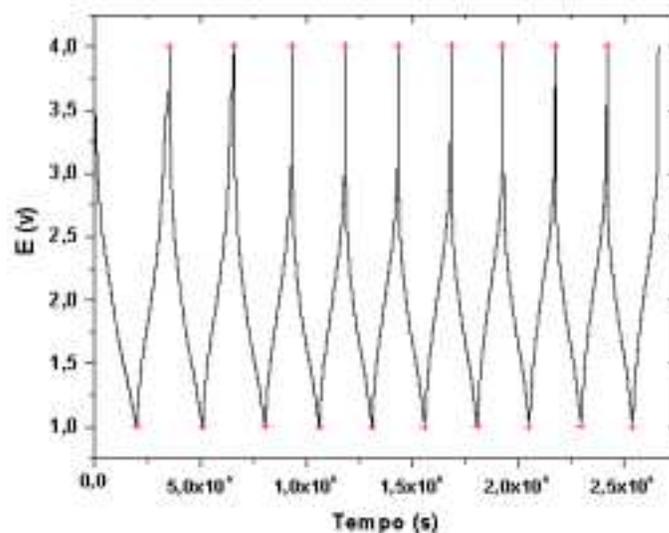


Figura III.11: Potencial em função do tempo para a amostra RTA a uma densidade de corrente de $1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$.

A capacidade específica da amostra RTA é $121,2 \text{ mC}/\text{cm}^2$ ($33,7 \mu\text{Ah}/\text{cm}^2$) com uma porcentagem de íons retidos de 1%, valor alcançado, neste caso, a partir

do quinto ciclo. Em termos de capacidade volumétrica (C_v), que é o parâmetro mais relevante para filmes finos, obtemos $C_v = 168,5 \mu\text{Ah}/\text{cm}^2\text{-}\mu\text{m}$, que é superior (ver tabela I.6) ao valor teórico ($131,0 \mu\text{Ah}/\text{cm}^2\text{-}\mu\text{m}$) para o MoO_3 .

Tabela III.10: Capacidade específica de intercalação e deintercalação para amostra RTA.
Densidade de corrente $j = 1\mu\text{A}/\text{cm}^2$.

No. Ciclo	Carga (C_i) Intercalação (mC/cm^2)	Carga (C_d) Deintercalação (mC/cm^2)	$C_i - C_d$ (mC/cm^2)	$C_i - C_d$ ($\mu\text{Ah}/\text{cm}^2$)	% íons retidos	Duração do experimento (dias)
1	198,6	154,3	44,3	12,3	22	4
2	157,4	147,2	10,2	2,8	7	8
3	149,1	127,2	21,9	6,1	15	11
4	128,4	124,2	4,2	1,2	3	14
5	125,7	124,1	1,6	0,5	1	17
6	125,2	123,4	1,8	0,5	1	20
7	124,5	123,1	1,3	0,4	1	22
8	123,8	122,3	1,5	0,4	1	25
9	122,7	121,6	1,2	0,3	1	28
10	122,0	120,5	1,5	0,4	1	31

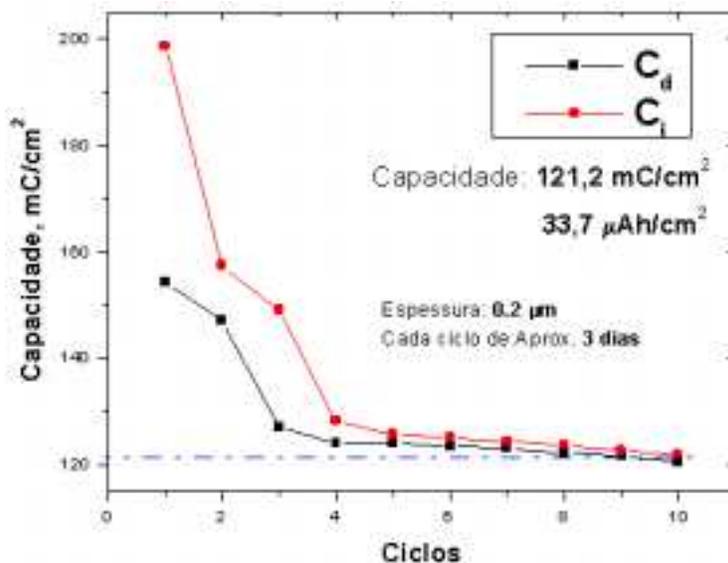


Figura III.12: Capacidade específica em função do número de ciclos para a amostra RTA, $j = 1\mu\text{A}/\text{cm}^2$.

Os cronopotenciogramas para as amostras amorfas são semelhantes ao apresentado na figura III.11. O cronopotenciograma referente à amostra policristalina (T400B) é apresentado na figura III.13. No primeiro ciclo de

intercalação aparecem patamares característicos de transições de fase cristalina, que tendem a desaparecer nos ciclos subsequentes, mostrando a possível amorfização do filme acarretada pelo processo de intercalação.

As tabelas e figuras a seguir mostram os cálculos de capacidade para os filmes RTB, T400A e T400B desta série. Nas tabelas III.10, III.11, III.12, III.13 indica-se o ciclo no qual as amostras começam a estabilizar o valor da sua capacidade específica; observa-se que geralmente o valor da capacidade se estabelece entre o nono e décimo ciclos. Apenas para a amostra RTA o processo foi estabilizado antes (em 5 ciclos).

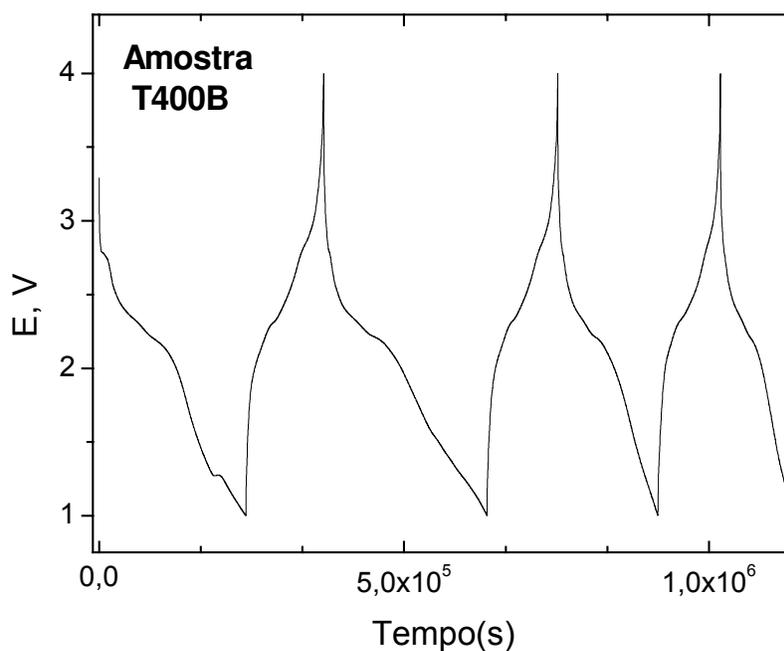


Figura III.13: Potencial em função do tempo para a amostra T400B. Primeiros ciclos. Densidade de corrente $j = 1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$.

Tabela III.11: Capacidade específica de intercalação e deintercalação para amostra RTB.Densidade de corrente $j = 1\mu\text{A}/\text{cm}^2$.

No. Ciclo	Carga (C_i) Intercalação (mC/cm^2)	Carga (C_d) Deintercalação (mC/cm^2)	$C_i - C_d$ (mC/cm^2)	$C_i - C_d$ ($\mu\text{Ah}/\text{cm}^2$)	% íons retidos	Duração do experimento (dias)
1	220,3	122,3	98,0	27,2	44	4
2	126,5	118,8	7,7	2,1	6	7
3	120,8	116,7	4,1	1,2	3	10
4	117,9	114,5	3,4	1,0	3	12
5	115,5	113,4	2,2	0,6	2	15
6	114,6	112,2	2,5	0,7	2	18
7	113,6	111,3	2,2	0,6	2	20
8	112,0	109,9	2,2	0,6	2	23
9	110,3	108,6	1,7	0,5	2	25
10	109,0	107,5	1,5	0,4	1	28
11	107,9	106,6	1,3	0,4	1	30
12	106,8	105,6	1,2	0,3	1	33

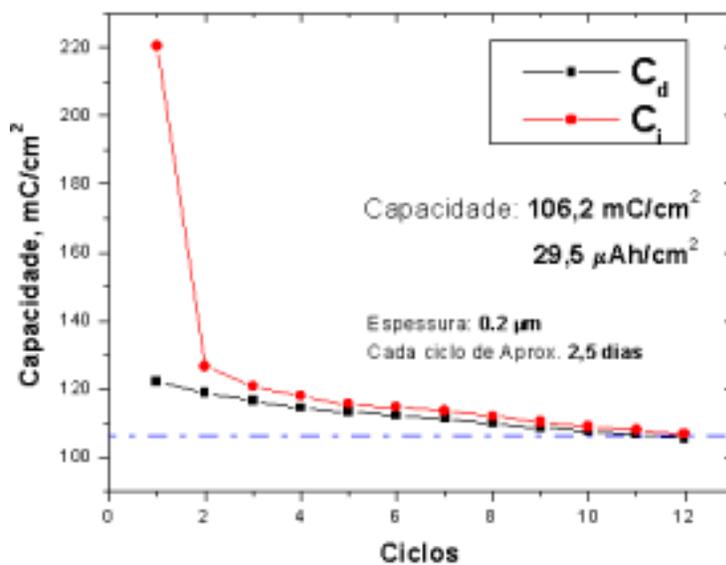
**Figura III.14:** Capacidade específica em função do número de ciclos para a amostra RTB, $j = 1\mu\text{A}/\text{cm}^2$.

Tabela III.12: Capacidade específica de intercalação e deintercalação para amostra T400A.

Densidade de corrente $j = 1\mu\text{A}/\text{cm}^2$.

No. Ciclo	Carga (C_i) Intercalação (mC/cm^2)	Carga (C_d) Deintercalação (mC/cm^2)	$C_i - C_d$ (mC/cm^2)	$C_i - C_d$ ($\mu\text{Ah}/\text{cm}^2$)	% íons retidos	Duração do experimento (dias)
1	167,6	131,3	36,3	10,1	22	3
2	139,3	130,4	8,9	2,5	6	7
3	137,0	129,9	7,1	2,0	5	10
4	135,4	129,5	5,9	1,6	4	13
5	133,6	129,9	3,8	1,0	3	16
6	133,3	129,7	3,6	1,0	3	19
7	132,1	129,3	2,9	0,8	2	22
8	131,1	128,3	2,7	0,8	2	25
9	129,4	128,3	1,0	0,3	1	28
10	129,5	127,9	1,6	0,4	1	31
11	128,7	127,7	1,0	0,3	1	34

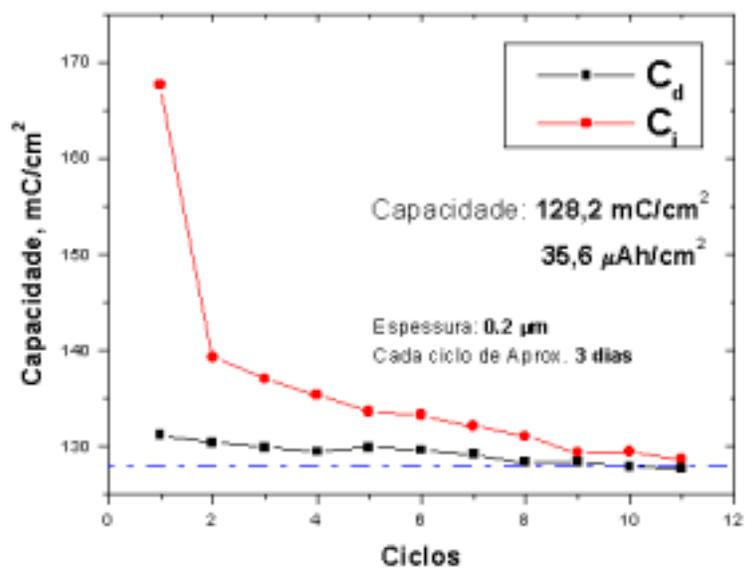
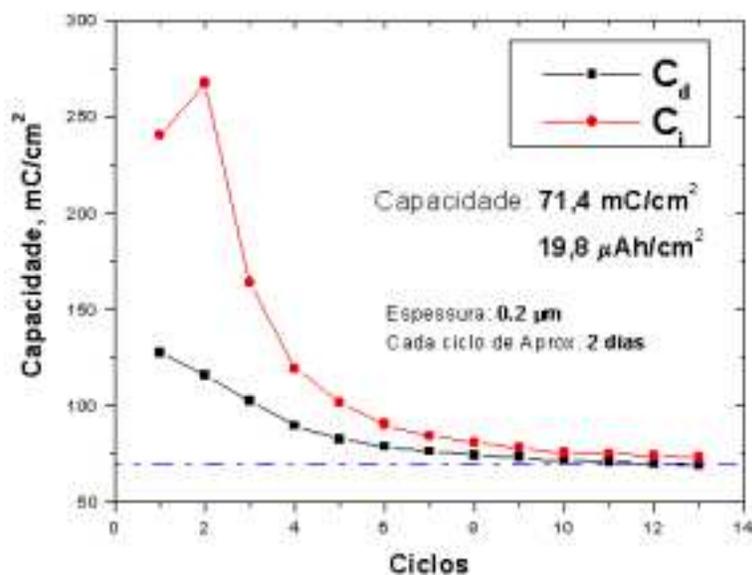


Figura III.15: Capacidade específica em função do número de ciclos para a amostra T400A, $j = 1\mu\text{A}/\text{cm}^2$.

Tabela III.13: Capacidade específica de intercalação e deintercalação para amostra T400B.Densidade de corrente $j = 1\mu\text{A}/\text{cm}^2$.

No. Ciclo	Carga (C_i) Intercalação (mC/cm^2)	Carga (C_d) Deintercalação (mC/cm^2)	$C_i - C_d$ (mC/cm^2)	$C_i - C_d$ ($\mu\text{Ah}/\text{cm}^2$)	% íons retidos	Duração do experimento (dias)
1	240,6	127,6	113,0	31,4	47	4
2	267,5	116,0	151,5	42,1	57	9
3	164,2	102,5	61,7	17,1	38	12
4	119,5	89,9	29,6	8,2	25	14
5	102,0	83,0	18,9	5,3	19	16
6	90,5	79,0	11,5	3,2	13	18
7	84,7	76,5	8,1	2,3	10	20
8	81,3	74,8	6,5	1,8	8	22
9	78,4	73,3	5,1	1,4	7	24
10	75,7	71,9	3,9	1,1	5	25
11	75,2	71,5	3,7	1,0	5	27
12	74,1	70,6	3,5	1,0	5	29
13	73,1	69,7	3,4	0,9	5	30

**Figura III.16:** Capacidade específica em função do número de ciclos para a amostra T400B, $j = 1\mu\text{A}/\text{cm}^2$.

A tabela III.14 mostra o resumo das características principais dos filmes MoO_x como a capacidade: de carga inicial (C_0), específica estabilizada (C), por

unidade de volume (C_v), queda da capacidade ($P = C_o - C$), porcentagem da queda com respeito ao valor inicial ($\% C_o$), e tempo de duração de cada ciclo (T_c).

Tabela III.14: Capacidades de intercalação (carga) em diferentes unidades obtidas pelos filmes finos de MoO_x , $j = 1 \mu A/cm^2$.

Amostra	C_o $\left(\frac{mC}{cm^2}\right)$	C $\left(\frac{mC}{cm^2}\right)$	C $\left(\frac{\mu Ah}{cm^2}\right)$	C_v $\left(\frac{\mu Ah}{cm^2 - \mu m}\right)$	P $\left(\frac{\mu Ah}{cm^2}\right)$	$\% C_o$	T_c (dias)
RTA	198,6	121,2	33,7	168,5	21,5	39	3
RTB	220,3	106,2	29,5	147,5	31,7	52	2,5
T400A	167,6	128,2	35,6	178,0	10,9	23	3
T400B	240,6	71,4	19,8	99,0	47,0	70	2

Amostra T400B é a de maior capacidade específica inicial ($240,6 \text{ mC/cm}^2$ ou $66,8 \mu\text{Ah/cm}^2$), mas é também a amostra que tem maior queda de capacidade específica (70%). A amostra RTA, e sobretudo a amostra T400A apresentam a menor queda de capacidade (39% e 23% respectivamente). Finalmente, a amostra T400A apresenta menor capacidade inicial ($167,6 \text{ mC/cm}^2$ ou $46,5 \mu\text{Ah/cm}^2$) mas alcança maior capacidade específica ($35,6 \mu\text{Ah/cm}^2$) em condições reversíveis de intercalação/deintercalação (capacidade estabilizada), mostrando uma capacidade por unidade de volume de $178 \mu\text{Ah/cm}^2\text{-}\mu\text{m}$, superior em 27% ao valor teórico para o MoO_3 ($131 \mu\text{Ah/cm}^2\text{-}\mu\text{m}$).

Apresentamos agora o comportamento destas mesmas amostras sob densidade de corrente maiores. O número de ciclos nestes casos é bem maior antes de ser atingida a capacidade específica de estabilidade. Por essa razão analisamos os dados sem detalhá-los em tabelas, mas apresentando o resultado desta análise nas figuras III.17, III.18 III.19, III.20 e na tabela III.15, na qual se detalha as características principais das amostras para uma densidade de corrente $j = 10 \mu\text{A/cm}^2$. Em seguida são apresentados os resultados para uma densidade de corrente $j = 50 \mu\text{A/cm}^2$, assim como a análise do conjunto.

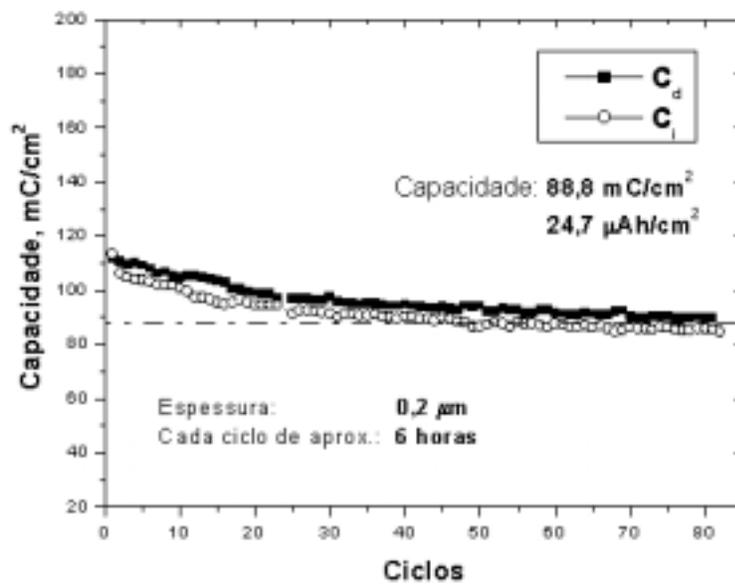


Figura III.17: Capacidade específica em função do número de ciclos para a amostra RTA, $j = 10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$.

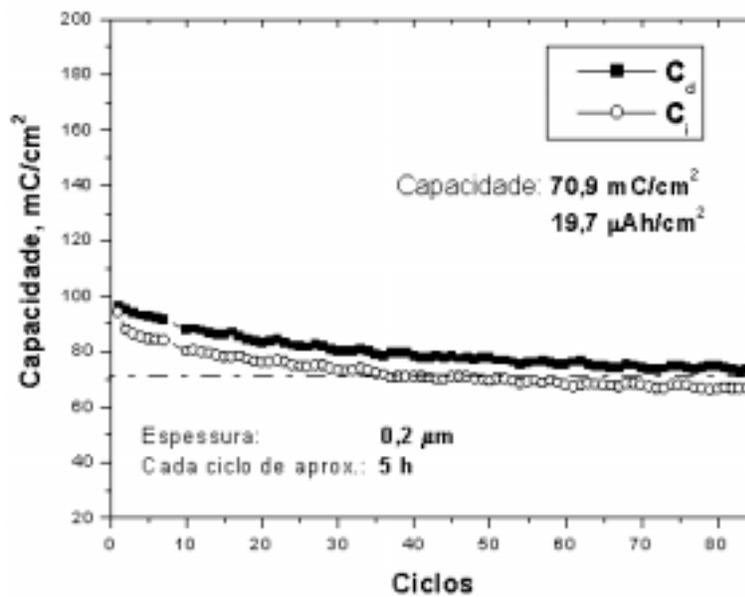


Figura III.18: Capacidade específica em função do número de ciclos para a amostra RTA, $j = 10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$.

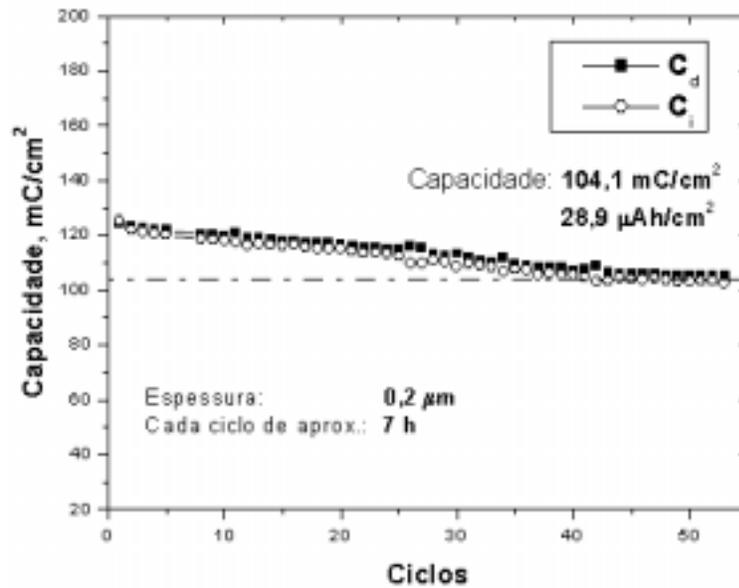


Figura III.19: Capacidade específica em função do número de ciclos para a amostra T400A, $j = 10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$.

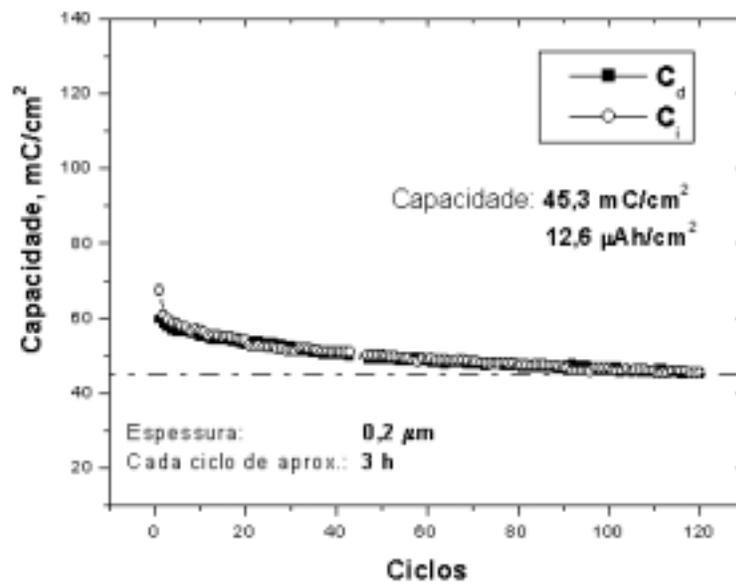


Figura III.20: Capacidade específica em função do número de ciclos para a amostra T400B, $j = 10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$.

Tabela III.15: Capacidades de intercalação (carga) em diferentes unidades, obtidas pelos filmes finos de MoO_x , $j = 10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$.

<i>Amostra</i>	C_o $\left(\frac{\text{mC}}{\text{cm}^2}\right)$	C $\left(\frac{\text{mC}}{\text{cm}^2}\right)$	C $\left(\frac{\mu\text{Ah}}{\text{cm}^2}\right)$	C_v $\left(\frac{\mu\text{Ah}}{\text{cm}^2 - \mu\text{m}}\right)$	P $\left(\frac{\mu\text{Ah}}{\text{cm}^2}\right)$	% C_o	T_c (dias)
RTA	113,1	88,8	24,7	123,3	6,7	21	6
RTB	94,1	70,9	19,7	98,5	6,4	25	5
T400A	125,3	104,1	28,9	144,5	5,9	17	7
T400B	52,1	45,3	12,6	63,0	1,9	13	3

Para todas as amostras a capacidade específica diminui com o aumento da densidade de corrente. Este comportamento é comumente observado em materiais de intercalação, e está ligado ao fato que o fator limitante predominante da cinética de intercalação é o coeficiente de difusão do íon lítio no material. A queda da capacidade é menor comparada com a queda ocorrida com $j = 1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. O resultado da análise para densidade de corrente $j = 50 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ é apresentado nas figuras III.21, III.22 III.23, III.24 e na tabela III.16.

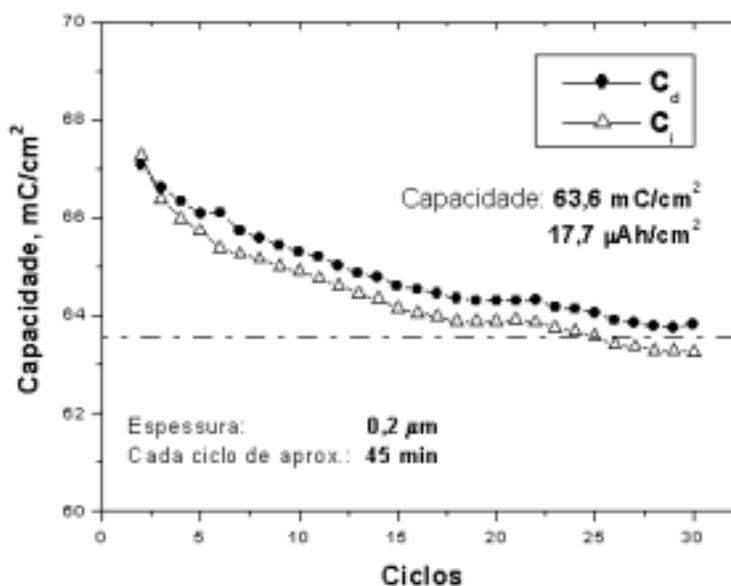


Figura III.21: Capacidade específica em função do número de ciclos para a amostra RTA, $j = 50 \mu\text{A}/\text{cm}^2$.

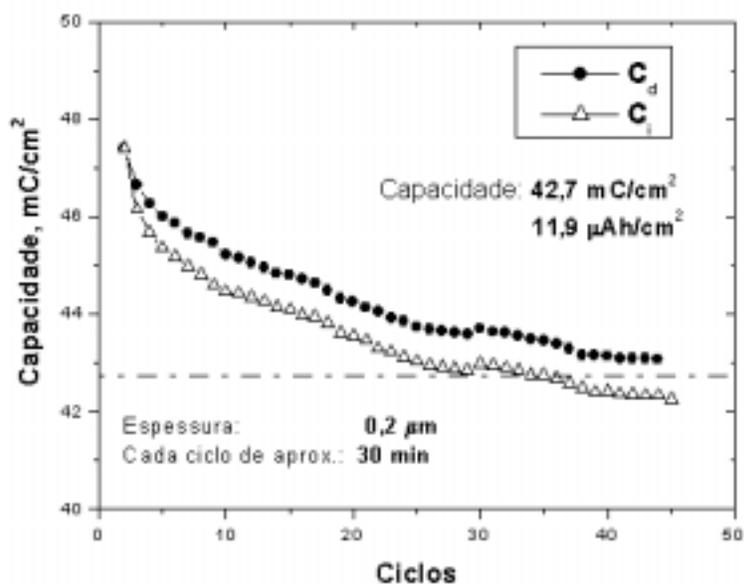


Figura III.22: Capacidade específica em função do número de ciclos para a amostra RTB, $j = 50 \mu A/cm^2$.

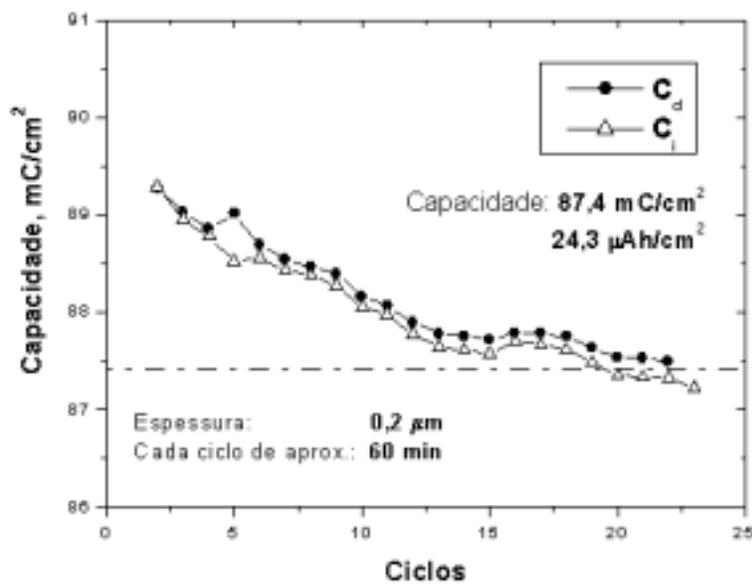


Figura III.23 Capacidade específica em função do número de ciclos para a amostra T400A, $j = 50 \mu A/cm^2$.

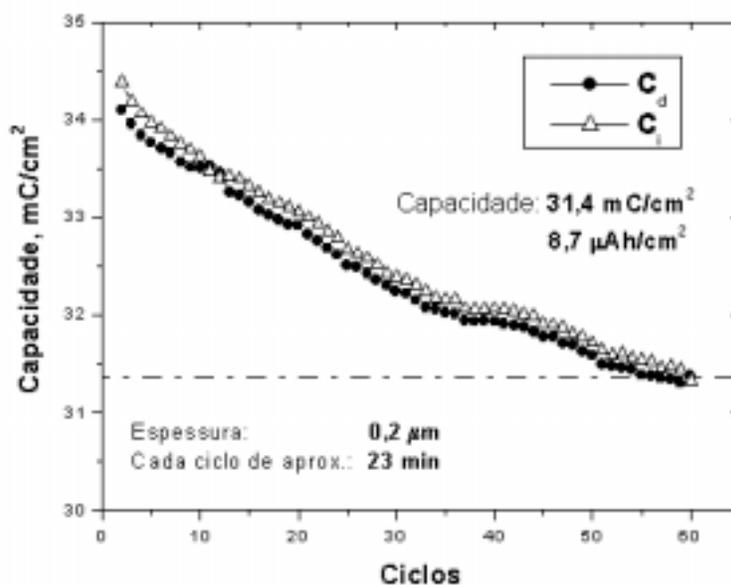


Figura III.24: Capacidade específica em função do número de ciclos para a amostra T400B, $j = 50 \mu\text{A}/\text{cm}^2$.

Tabela III.16: Capacidades de intercalação (carga) em diferentes unidades, obtidas pelos filmes finos de MoO_x , $j = 50 \mu\text{A}/\text{cm}^2$.

<i>Amostra</i>	C_o $\left(\frac{\text{mC}}{\text{cm}^2}\right)$	C $\left(\frac{\text{mC}}{\text{cm}^2}\right)$	C $\left(\frac{\mu\text{Ah}}{\text{cm}^2}\right)$	C_v $\left(\frac{\mu\text{Ah}}{\text{cm}^2 - \mu\text{m}}\right)$	P $\left(\frac{\mu\text{Ah}}{\text{cm}^2}\right)$	% C_o	T_c (dias)
RTA	67,3	63,6	17,7	88,5	1,0	5	45
RTB	47,4	42,7	11,9	59,5	1,3	10	30
T400A	89,3	87,4	24,3	121,5	0,5	2	60
T400B	34,4	31,4	8,7	43,5	0,8	9	23

Da tabela III.16 podemos verificar que a capacidade continua a diminuir, mas que a perda da capacidade é muito menor que nos casos anteriores. As amostras T400A e RTA mantiveram para todas as densidades de corrente os valores mais altos de capacidade específica. A amostra T400B apresentou a menor capacidade

específica desta série, mostrando para todas as densidades de corrente um valor de entre 40% e 56% menor que o alcançado pela amostra T400A.

Para a amostra T400B, para todas as densidades de corrente investigadas, os valores de capacidade de intercalação são sempre superiores aos correspondentes valores no processo de deintercalação. Para as amostras RTA, RTB e T400A, densidades de corrente 10 e 50 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, os valores de capacidade de deintercalação sempre são superiores aos correspondentes valores no processo de intercalação. diferentemente do caso de $j = 1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, onde ocorre o inverso. Esse comportamento pode ser atribuído à limitação cinética do processo de intercalação, com o conseqüente aumento do potencial e a possível decomposição do eletrólito, o qual, daria lugar a uma liberação de elétrons que estariam sendo considerados como elétrons extraídos do material, quando na realidade são produto da decomposição. A figura III.25 mostra em maior detalhe o potencial em função do tempo.

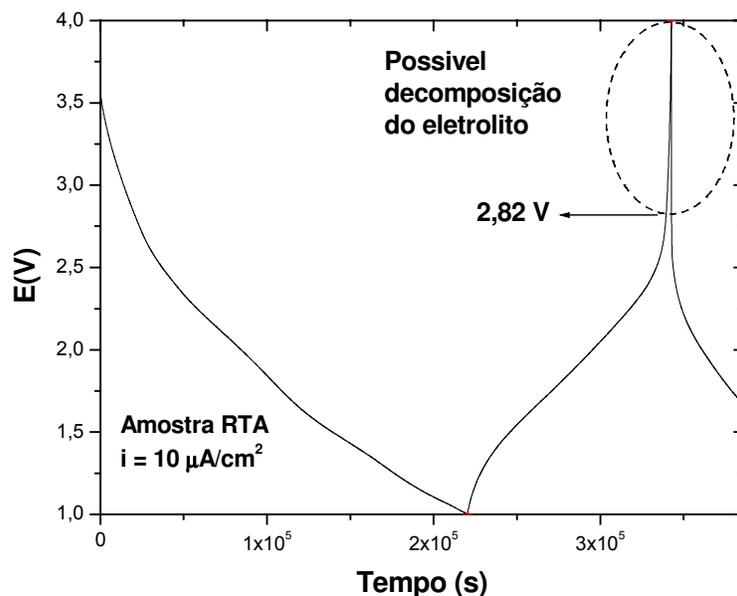


Figura III.25: Potencial da cela em função do tempo para a amostra RTB com $j = 10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, onde observa-se um aumento de potencial de forma aguda produzido por uma possível decomposição do eletrólito.

III.4.2 Filmes Finos de Ni_xMoO_y

Apresentamos a seguir os resultados referentes à série de filmes Ni_xMoO_y para uma densidade de corrente $j = 1 \mu A/cm^2$.

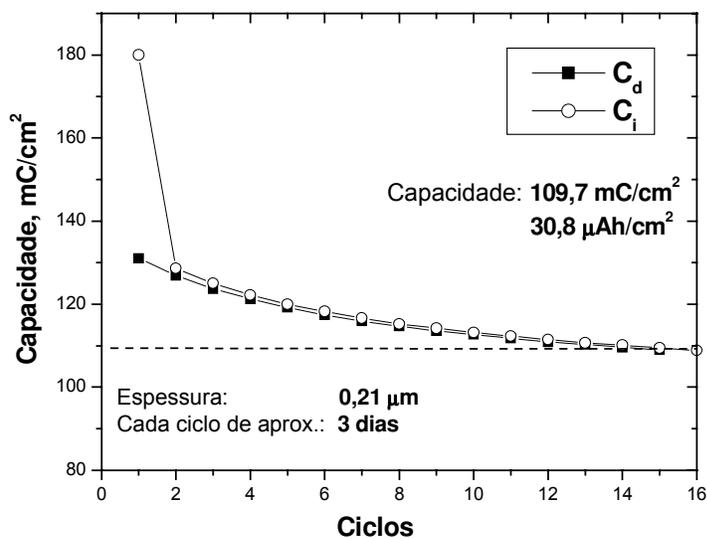


Figura III.26: Capacidade específica em função do número de ciclos para a amostra NiMoA, $j = 1 \mu A/cm^2$.

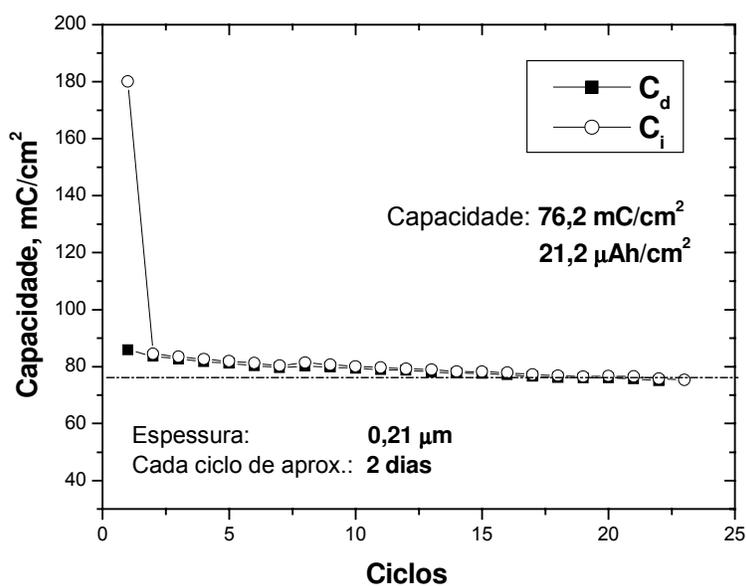


Figura III.27: Capacidade específica em função do número de ciclos para a amostra NiMoB, $j = 1 \mu A/cm^2$.

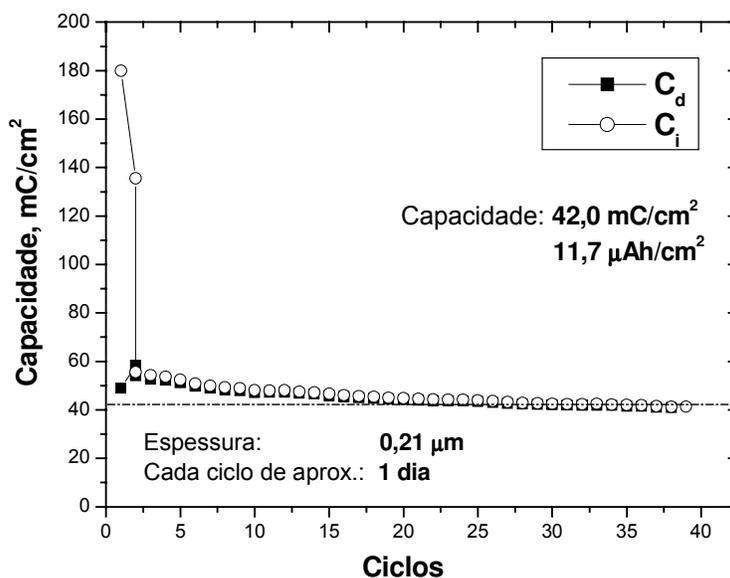


Figura III.28: Capacidade específica em função do número de ciclos para amostra NiMoC, $j = 1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$.

Tabela III.17: Capacidades de intercalação (carga) em diferentes unidades, obtidas pelos filmes finos de Ni_xMoO_y , $j = 1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$.

Amostra	C_o $\left(\frac{\text{mC}}{\text{cm}^2}\right)$	C $\left(\frac{\text{mC}}{\text{cm}^2}\right)$	C $\left(\frac{\mu\text{Ah}}{\text{cm}^2}\right)$	C_v $\left(\frac{\mu\text{Ah}}{\text{cm}^2 - \mu\text{m}}\right)$	P $\left(\frac{\mu\text{Ah}}{\text{cm}^2}\right)$	% C_o	T_c (dias)
NiMoA	180	109,7	30,5	152,5	19,5	39	3
NiMoB	180	76,2	21,2	106,0	28,8	58	2
NiMoC	180	42,0	11,7	58,5	38,3	77	1

Observa-se primeiramente que as capacidades iniciais $C_o = 180 \text{ mC}/\text{cm}^2$ ($50 \mu\text{Ah}/\text{cm}^2$) obtidas para esses filmes são iguais, mas que o valor é menor que os alcançados para os filmes MoO_x (RTA, RTB, T400B para $j = 1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$), exceptuando-se o caso da amostra T400A (série sem Ni) que alcançou uma

capacidade específica inicial de $167,6 \text{ mC/cm}^2$ ($46,5 \text{ } \mu\text{hA/cm}^2$). A queda máxima da capacidade é de 77%, um pouco maior que no caso dos filmes MoO_x (para $j=1 \text{ } \mu\text{A/cm}^2$). Essa queda máxima, é relativa à amostra NiMoC que possui maior conteúdo de níquel, e que apresentou a menor capacidade específica $42,0 \text{ mC/cm}^2$ ($11,7 \text{ } \mu\text{Ah/cm}^2$), equivalente a 33% do valor máximo alcançado com os filmes MoO_x . A amostra com menor conteúdo de níquel (NiMoA) alcança a maior capacidade específica desta série ($109,7 \text{ mC/cm}^2$ ou $30,5 \text{ } \mu\text{Ah/cm}^2$), 88% do valor alcançado com a amostra T400A para essa densidade de corrente, superior aos valores das capacidades das amostras RTB e T400B.

Apresentamos a seguir o comportamento das amostras desta série sob densidade de corrente $j = 10 \text{ } \mu\text{A/cm}^2$.

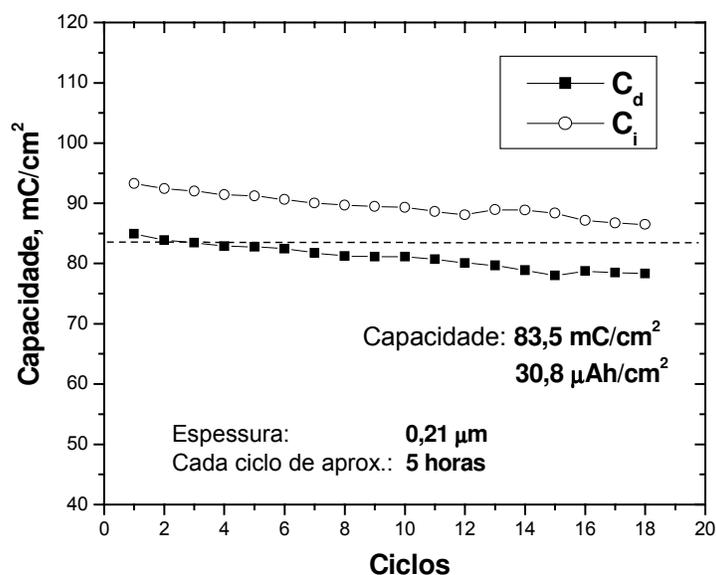


Figura III.29: Capacidade específica em função do número de ciclos para a amostra NiMoA, $j = 10 \text{ } \mu\text{A/cm}^2$.

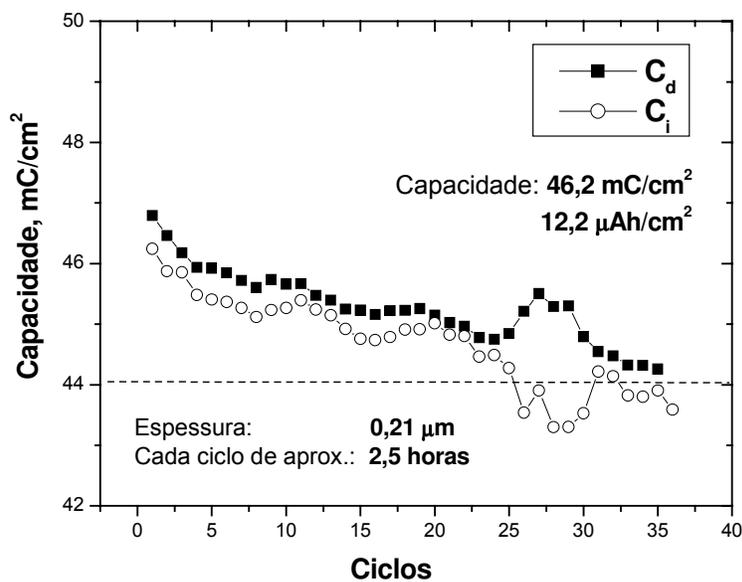


Figura III.30: Capacidade específica em função do número de ciclos para a amostra NiMoB, $j = 10 \text{ } \mu\text{A/cm}^2$.

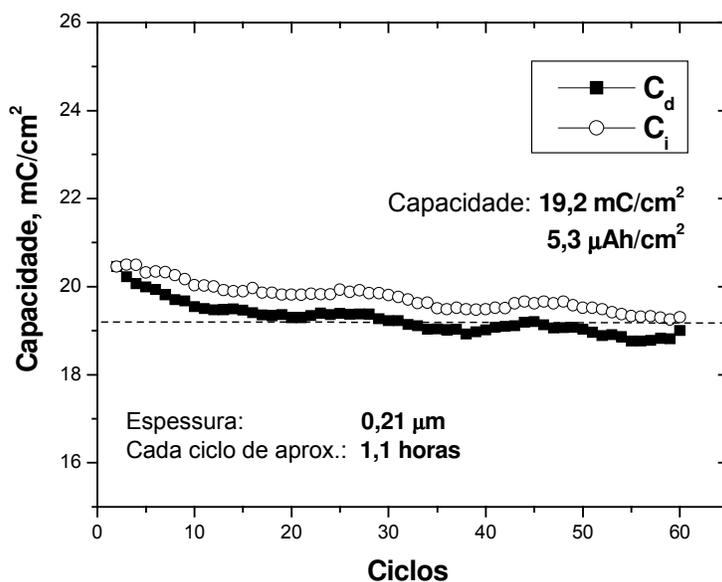


Figura III.31: Capacidade específica em função do número de ciclos para a amostra NiMoC, $j = 10 \text{ } \mu\text{A/cm}^2$.

A tabela III.18 compara os resultados para esta série. A perda das capacidades para as três amostras é muito menor que a apresentada para os filmes MoO_x ; para $j = 10 \text{ } \mu\text{A/cm}^2$, por exemplo temos que a máxima perda foi a da amostra NiMoC, com 5,9% do valor inicial. O valor correspondente para os filmes

MoO_x foi de 25% do valor inicial (amostra RTB). Assim podemos concluir que esse filmes tem melhor resposta ao aumento da densidade de corrente.

Tabela III.18: Capacidades de intercalação (carga) em diferentes unidades, obtidas pelos filmes finos fr Ni_xMoO_y, j = 10 μA/cm².

Amostra	C _o ($\frac{\text{mC}}{\text{cm}^2}$)	C ($\frac{\text{mC}}{\text{cm}^2}$)	C ($\frac{\mu\text{Ah}}{\text{cm}^2}$)	C _v ($\frac{\mu\text{Ah}}{\text{cm}^2 - \mu\text{m}}$)	P ($\frac{\mu\text{Ah}}{\text{cm}^2}$)	% C _o	T _c (horas)
NiMoA	84,9	83,5	23,2	116,0	0,4	1,7	5
NiMoB	46,2	44,0	12,2	61,0	0,6	4,8	2,5
NiMoC	20,4	19,2	5,3	26,5	0,3	5,9	1,1

As figuras III.32, III.33 e III.34, e a tabela III.19 apresentam os resultados para uma densidade de corrente de 50 μA/cm².

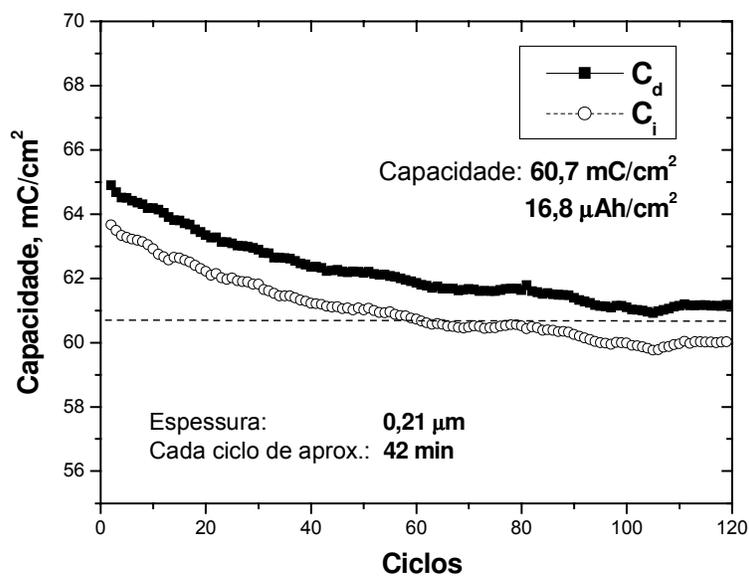


Figura III.32: Capacidade específica em função do número de ciclos para a amostra NiMoA, j = 50 μA/cm².

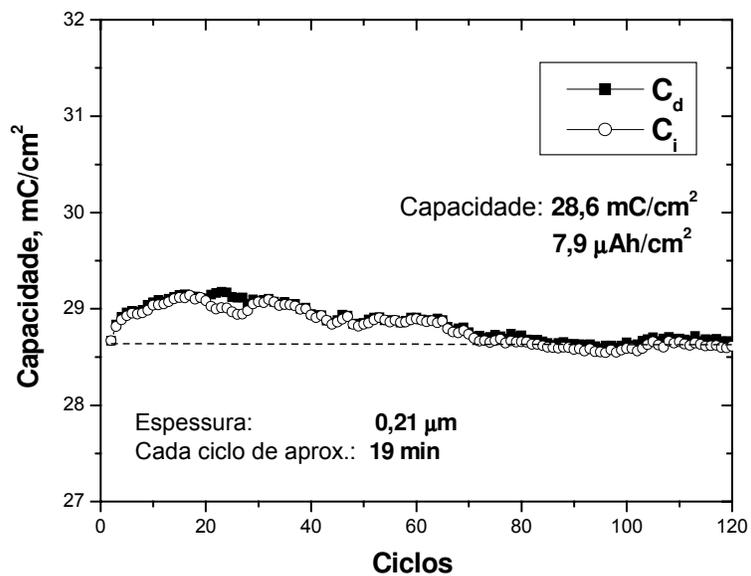


Figura III.33: Capacidade específica em função do número de ciclos para a amostra NiMoB, $j = 50 \mu A/cm^2$.

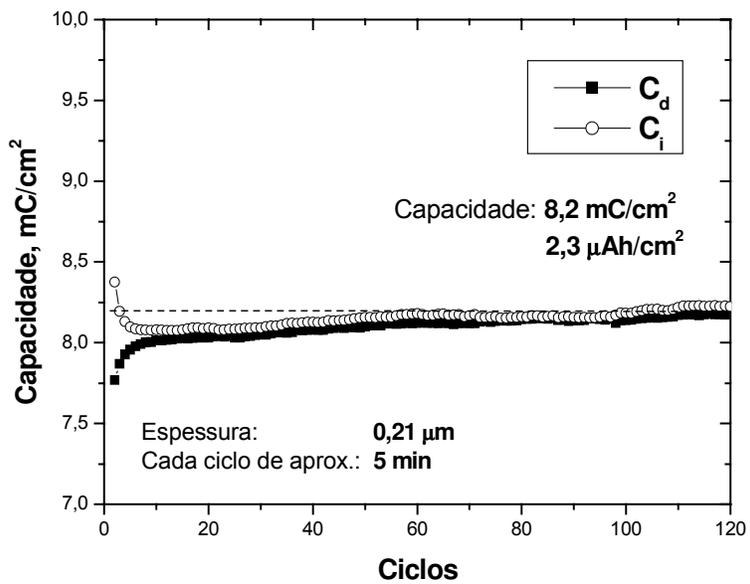


Figura III.34: Capacidade específica em função do número de ciclos para a amostra NiMoC, $j = 50 \mu A/cm^2$.

Tabela III.19: Capacidades de intercalação (carga) em diferentes unidades, obtidas pelos filmes finos de Ni_xMoO_y , $j = 50 \mu A/cm^2$.

Amostra	C_o $\left(\frac{mC}{cm^2}\right)$	C $\left(\frac{mC}{cm^2}\right)$	C $\left(\frac{\mu Ah}{cm^2}\right)$	C_v $\left(\frac{\mu Ah}{cm^2 - \mu m}\right)$	P $\left(\frac{\mu Ah}{cm^2}\right)$	% C_o	T_c <i>(minutos)</i>
NiMoA	63,7	60,7	16,8	84,0	0,8	5	42
NiMoB	28,7	28,6	7,9	39,5	0,3	3	19
NiMoC	8,4	8,2	2,3	11,5	0,1	2	5

Para $j = 50 \mu A/cm^2$ observa-se que as perdas da capacidade específica continuam baixas. A amostra NiMoA manteve seu valor maior frente as outras da mesma série, para diferentes densidades de corrente, e a amostra NiMoC alcançou a mínima capacidade específica $8,2 mC/cm^2$ ($2,3 \mu hA/cm^2$), que equivale a 9% do valor alcançado pela amostra T400A para essa densidade de corrente.

A tabela III.20 apresenta um resumo das capacidades obtidas para as duas séries de filmes MoO_x e Ni_xMoO_y . Concluímos que as amostras T400A, RTA e NiMoA mostraram as maiores capacidades específicas. Na última coluna desta tabela apresentam-se as porcentagens da perda de capacidades específicas para uma variação da densidade da corrente de $1 \mu A/cm^2$ a $50 \mu A/cm^2$. A menor perda é apresentada pela amostra T400A (32%) e a maior, pela amostra NiMoC (80%). Essa amostra, além de ter a maior queda de capacidade, alcançou a menor capacidade específica considerando ambas as séries. A figura III.35 mostra o comportamento da capacidade em função das diferentes densidade de corrente. Deste gráfico podemos concluir que a capacidade diminui fortemente para uma variação de densidade de corrente de $1 \mu A/cm^2$ a $10 \mu A/cm^2$, e para densidade superiores a queda da capacidade é mais leve.

Tabela III.20: Resumo comparativo para as duas séries

Amostra	Capacidade ($\mu\text{Ah}/\text{cm}^2$)			% Queda da Capacidade $i=1 \rightarrow i=50$
	$i = 1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$	$i = 10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$	$i = 50 \mu\text{A}/\text{cm}^2$	
T400A	35,6	28,9	24,3	32
RTA	33,7	24,7	17,7	47
NiMoA	30,5	23,2	16,8	45
RTB	29,5	19,7	11,9	60
NiMoB	21,2	12,2	7,9	63
T400B	19,8	12,6	8,7	56
NiMoC	11,7	5,3	2,3	80

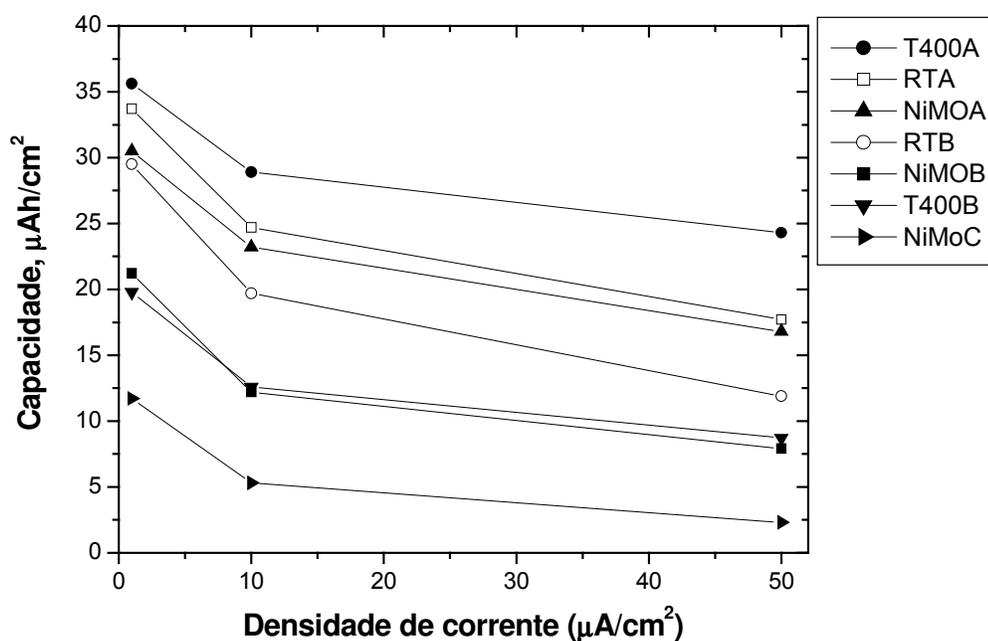


Figura III.35: Comparação das capacidades obtidas pelos filmes de MoO_x e Ni_xMoO_y para diferentes valores de densidade de corrente.

III.4.3 Composição dos Filmes Finos intercalados

A partir dos dados mostrados nas tabelas anteriores, e utilizando a equação (3), seção III.4 deste capítulo podemos determinar o número de íons de lítio presentes nas amostras ao final dos ciclos de intercalação (ver tabela III.21). A composição final é apresentada na tabela III.22 na qual, observa-se a diminuição do teor de lítio intercalado com o aumento da densidade de corrente. Os resultados para o caso dos filmes Ni_xMoO_y são apresentados nas tabelas III.23 e III.24.

Tabela III.21: Concentrações de íons lítio nos filmes MoO_x para densidade de correntes $j = 1, 10, 50 \mu A/cm^2$.

Amostra	[Li] 10^{18} átomos/cm ²		
	$i = 1 \mu A/cm^2$	$i = 10 \mu A/cm^2$	$i = 50 \mu A/cm^2$
RTA	0,7575	0,5550	0,3975
RTB	0,6637	0,4431	0,2669
T400A	0,8012	0,6506	0,5462
T400B	0,4462	0,2831	0,1962

Tabela III.22: Composição ao final do ciclo catódico dos filmes Ni_xMoO_y para densidades de corrente $j = 1, 10, 50 \mu A/cm^2$.

Amostra	Composição			
	Antes da intercalação	Depois da intercalação		
		$i = 1 \mu A/cm^2$	$i = 10 \mu A/cm^2$	$i = 50 \mu A/cm^2$
RTA	$MoO_{2,80}$	$Li_{2,8} MoO_{2,80}$	$Li_{2,1} MoO_{2,80}$	$Li_{1,5} MoO_{2,80}$
RTB	$MoO_{3,08}$	$Li_{2,3} MoO_{3,08}$	$Li_{1,6} MoO_{3,08}$	$Li_{0,9} MoO_{3,08}$
T400A	$MoO_{2,60}$	$Li_{2,6} MoO_{2,60}$	$Li_{2,1} MoO_{2,60}$	$Li_{1,8} MoO_{2,60}$
T400B	$MoO_{2,37}$	$Li_{1,9} MoO_{2,37}$	$Li_{1,2} MoO_{2,37}$	$Li_{0,8} MoO_{2,37}$

Tabela III.23: Concentrações de íons lítio nos filmes Ni_xMoO_y para densidade de correntes $j = 1, 10, 50 \mu A/cm^2$

Amostra	[Li] 10^{18} átomos/cm ²		
	$i = 1 \mu A/cm^2$	$i = 10 \mu A/cm^2$	$i = 50 \mu A/cm^2$
NiMoA	0,6856	0,5219	0,3794
NiMoB	0,4762	0,2750	0,1787
NiMoC	0,2625	0,1200	0,0525

Tabela III.24: Composição ao final do ciclo catódico dos filmes Ni_xMoO_y para densidades de corrente $j = 1, 10, 50 \mu A/cm^2$.

Amostra	Composição		
	Depois da intercalação		
	$i = 1 \mu A/cm^2$	$i = 10 \mu A/cm^2$	$i = 50 \mu A/cm^2$
NiMoA	Li _{1,5} Ni _{0,69} MoO _{2,94}	Li _{1,2} Ni _{0,69} MoO _{2,94}	Li _{0,9} Ni _{0,69} MoO _{2,94}
NiMoB	Li _{2,5} Ni _{3,01} MoO _{7,20}	Li _{1,4} Ni _{3,01} MoO _{7,20}	Li _{0,9} Ni _{3,01} MoO _{7,20}
NiMoC	Li _{1,4} Ni _{2,52} MoO _{5,26}	Li _{0,6} Ni _{2,52} MoO _{5,26}	Li _{0,3} Ni _{2,52} MoO _{5,26}

III.4.4 Comparação dos Resultados Obtidos com os da Literatura

Para realizar a comparação das capacidades obtidas com os filmes finos de MoO_x e Ni_xMoO_y , escolhemos as três amostras mais representativas, que são: T400A, RTA e NiMoA. Os valores das suas capacidades específicas por unidade de volume, para as diferentes densidades de corrente, são apresentadas na tabela III.25; nesta tabela também são destacadas a coloração dos filmes e sua espessura. Na tabela III.26 mostram-se os valores das capacidades de filmes finos de óxido de molibdênio testados como catodos de microbaterias em trabalhos

encontrados na literatura. Ainda que seja difícil conseguir na literatura trabalhos onde se avaliem os materiais com parâmetros semelhantes (intervalo de voltagem, densidade de corrente, eletrólito, etc.) aos usados em nossa caracterização eletroquímica, a comparação servirá para dar uma idéia da performance das amostras obtidas neste trabalho frente aos resultados obtidos por outros trabalhos em filmes finos.

Tabela III.25: Amostras com maior capacidades especifica para densidades de corrente de $1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ a $50 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, e características como a cor e espessura.

Amostra	Cor	Espessura (μm)	C_v ($\mu\text{Ah}/\text{cm}^2\text{-}\mu\text{m}$)		
			$i = 1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$	$I = 10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$	$i = 50 \mu\text{A}/\text{cm}^2$
T400A	azul	0,20	178,0	144,5	121,5
RTA	azul	0,20	168,5	123,3	88,5
NiMoA	pardo	0,21	152,5	116,0	84,0

Da tabela III.26 vemos que a máxima capacidade especifica listada é a do filme (1) com $139,0 \mu\text{hA}/\text{cm}^2\text{-}\mu\text{m}$, valor este obtido com uma densidade de corrente de $2 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. Os nossos valores das capacidades, para densidade de $1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, são maiores que esse valor, o que nos mostra a boa performance dos dois tipos de filmes (MoO_x e Ni_xMoO_y) para densidade de corrente pequenas. Considerando o filme (2), caracterizado a uma corrente de $100 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ (não usada em nosso trabalho) podemos observar que o mesmo alcança uma capacidade de $130,8 \mu\text{hA}/\text{cm}^2\text{-}\mu\text{m}$, valor superior aos alcançados por nossos filmes para uma densidade de corrente de $50 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. A amostra NiMoA, RTA e T400A alcançam 64%, 68% e 93% do valor alcançado por esse filme.

As baixas capacidades dos filmes (3), (4) e (5) da tabela III.26 podem se explicar pela maior espessura delas, comparadas com as outras amostras. Uma maior espessura, apresenta uma maior resistência, o qual influi negativamente na obtenção de uma capacidade maior. Em todos os casos, nossos filmes obtêm capacidades superiores. A capacidade da amostra NiMoA para $j = 50 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ é

35% maior que o filme (5). O filme (6), com espessura $1\mu\text{m}$, não supera os valores obtidos por nossas amostras. Podemos concluir que as três amostras T400A, RTA e NiMoA apresentam capacidades superiores às mostradas por outros trabalhos, para densidades de corrente pequenas ($1 - 10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$), e que só a amostra T400A apresenta uma alta capacidade para densidades de corrente maiores ($50 \mu\text{A}/\text{cm}^2$).

Tabela III.26: Características de catodos de filmes finos de MoO_x tomados da literatura

<i>N</i>	<i>Catodo Filme Fino</i>	<i>Densidade de corrente ($\mu\text{Ah}/\text{cm}^2$)</i>	<i>Capacidade ($\mu\text{Ah}/\text{cm}^2\text{-}\mu\text{m}$)</i>	<i>Espessura (μm)</i>	<i>Voltagem (V)</i>	<i>Técnica de deposição</i>	<i>Ano de Pub.</i>
1	MoO_3^5	2	139,0	0,20	3,0 -1,2	Sputtering	1996
2	MoO_3^{21}	100	130,8	0,50	3,1- 2,4	Evaporação	1992
3	$\text{Mo}_9\text{O}_{26}^{20}$	2	66,5	4,66	3,5 - 1,5	Sputtering	2001
4	$\text{Mo}_9\text{O}_{26}^{20}$	10	62,0	4,66	3,5 -1,5	Sputtering	2001
5	$\text{Mo}_9\text{O}_{26}^{20}$	50	29,0	4,66	3,5 -1,5	Sputtering	2001
6	$\text{Mo}_9\text{O}_{26}^{20}$	20	60,0	1,00	3,5 -1,5	Sputtering	2001

A tabela III.27 se mostra a capacidade de outros materiais (extraídos da tabela I.3) usados para catodos de microbaterias, onde podemos observar que a maior capacidade é obtida pelo filme de V_2O_5 com $121 \mu\text{hA}/\text{cm}^2\text{-}\mu\text{m}$ para uma densidade de corrente de $115 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, valor que supera as capacidades obtidas pelas amostras RTA e NiMoA a $j= 50 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, mas que corresponde a 95% do valor alcançado pela amostra T400A, a qual, como se mencionou antes, apresenta melhor comportamento a densidades maiores. No caso dos catodos de óxidos lítados (LiCoO_2 , LiMn_2O_4 , LiV_2O_5) a capacidade é muito menor que qualquer das obtidas com nossas amostras. Uma possível explicação para a obtenção destes valores baixos de capacidade específica pode ser o intervalo de voltagem no qual essas amostras foram avaliadas. Observa-se na tabela III.27 que para LiCoO_2

esse intervalo foi só de 4,3 a 3,3 V, para LiMn_2O_4 de 4,5 a 2,5 V e para LiV_2O_5 foi de 3,5 a 1,5 V, por enquanto que para nossas amostras foi de 1 a 4 V. Se diminuimos esse intervalo de voltagem, também diminuimos a possibilidade de intercalar mais íons lítio, o qual resulta em uma diminuição da capacidade final das amostras.

Tabela III.27: Características de materiais para catodos de microbaterias

Catodo Filme Fino	Densidade de corrente ($\mu\text{Ah}/\text{cm}^2$)	Capacidade ($\mu\text{Ah}/\text{cm}^2\text{-}\mu\text{m}$)	Espessura (μm)	Voltagem (V)	Técnica de deposição	Ano de Pub.
LiCoO_2	100	34	0,19	4,3 - 3,3	CVD	2002
LiMn_2O_4	40	41	0,27	4,5 - 2,5	Sputtering	1999
LiV_2O_5	8	30	0,23	3,5 - 1,5	CVD	1998
V_2O_5	115	121	0,17	3,7 - 1,5	Sputtering	2002

III.5 Referências

1. A. Gorenstein, A. Lourenço, J. Scarminio, J. Electrochem. Soc. 143 (1996) 2822.
2. J. Scarminio, A. Lourenço, A. Gorenstein, Thin Solid Films 302 (1997) 66.
3. N. Miyata, S. Akiyoshi, J. Appl. Phys. 54 (4) (1985) 1651.
4. A. Siokou, G. Leftheriotis, S. Papaefthimiou, P. Yianoulis, Surface Science 482-485 (2001) 294.
5. A. Gorenstein, J. Scarminio, A. Lourenço, Solid State Ionics 86-88 (1996) 977.
6. V.K. Sabhapathi, O. Md. Hussain, P.S. Reddy, K.T R. Reddy, S. Uthanna, B.S. Naidu, P. J. Reddy, Phys. Stat. Sol. (a) 148 (1996) 167.
7. M. Anwar, C.A. Hogarth, Phys. Stat. Sol. (a) 109 (1988) 469.
8. M. Yahaya, M.M. Salleh, I. A. Talib, Solis State Ionics 113-115 (1998) 421.
9. C. Julien, A. Khelfa, O.M. Hussain, G.A. Nazri, Journal of Crystal Growth 156 (1995) 235.
10. C. Julien, A. Khelfa, J.P. Guesdon, A. Gorenstein, Appl. Phys A 59 (1994) 173.

11. N. Miyata, T. Suzuki, R. Ohyama, Thin Solid Films 281-282 (1996) 218.
12. L. Kihlborg, Acta Chem. Scand. 13 (1959) 954
13. E. Haro-Poniatowski, M. Jouanne, J.F. Morhange, C. Julien, R. Diamant, M. Fernández-Gausti, G.A. Fuentes, J.C. Alonso, Applied Surface Science 127-129 (1998) 674.
14. J. Y. Zou, G. L. Schrader, Thin Solid Films 324 (1998) 52.
15. Manual disponível em <http://www.genplot.com/>
16. Tércio G. de Souza Cruz, intercalação de Lítio em filmes finos de Óxido de Molibdênio, Tese de mestrado apresentada ao IFGW – UNICAMP (1988).
17. M. Kharrazi, L. Kullman, C.G. Granqvist, Solar Energy Materials and Solar Cells 53 (1998) 349–356
18. C. Julien, Thin film technology and microbatteries, in: G. Pistoia (Ed.), Lithium Batteries, New Materials, Developments and Perspectives , Elsevier. London. 1994.
19. O. Bohnke, G. Robert, Solid State Ionics 6 (1982) 115.
20. H. Ohtsuka, Y. Sakurai, Solid State Ionics, 144 (2001) 59.
21. C. Julien, O. M. Hussain, L. El-Farh, M. Balkanski, Solid State Ionics 53-56 (1992) 400

Capítulo IV

IV.1 Conclusões

Neste trabalho, filmes finos de MoO_x e Ni_xMoO_y foram depositados, com o objetivo principal de estudar seu comportamento como catodos em microbaterias de lítio. As principais conclusões são relatadas a seguir.

- Todos os filmes mostraram ser passíveis de intercalar íons lítio, demonstrando seu potencial como catodos de microbaterias.
- Dos filmes da série MoO_x somente a amostra T400B apresentou-se policristalina, identificando-se as fases cristalinas $\alpha\text{-MoO}_3$ e $\text{MoO}_{2.8}$. As demais mostraram-se amorfas frente a caracterização XRD. No caso dos filmes Ni_xMoO_y , o aumento da potência d.c. acarretou a formação progressiva de uma fase policristalina, identificada como NiO.
- A composição determinada por RBS dos filmes MoO_x nos permite deduzir que as amostras sub-estequiométricas RTA ($\text{MoO}_{2.8}$) e T400A ($\text{MoO}_{2.6}$) de coloração azul, apresentam deficiência de oxigênio, a qual influi na obtenção de filmes com alta capacidade específica. Para filmes de composição aproximadas aos estequiométricos MoO_3 ou MoO_2 (caso das amostras RTB e T400B respectivamente), a capacidade específica mostrou-se baixa. Para o caso dos filmes Ni_xMoO_y determinou-se que, nas condições de deposição, o aumento na potência d.c (aumento de conteúdo de níquel) produz uma diminuição na capacidade específica dos filmes. Assim, a amostra NiMoA depositada a menor potência (30 W d.c.) mostrou maior capacidade se comparada com às outras amostras da mesma série.
- Para os dois tipos de filmes a capacidade resultou ser alta para densidades de corrente pequenas ($1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$), diminuindo fortemente para densidades

maiores ($10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ e $50 \mu\text{A}/\text{cm}^2$), sendo a perda da capacidade muito menor no intervalo de $10 - 50 \mu\text{A}/\text{cm}^2$.

- De todos os filmes estudados, a amostra T400A depositada a 400°C e com espessura de $0,2 \mu\text{m}$ apresentou a maior capacidade específica ($178,0 \mu\text{Ah}/\text{cm}^2\text{-}\mu\text{m}$ à $j= 1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$) e manteve um valor alto de capacidade em densidades maiores ($121,5 \mu\text{Ah}/\text{cm}^2\text{-}\mu\text{m}$ à $j= 50 \mu\text{A}/\text{cm}^2$).
- A amostra NiMoA apresentou capacidade de $152,5 \mu\text{Ah}/\text{cm}^2\text{-}\mu\text{m}$ ($j= 1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$) e $84 \mu\text{Ah}/\text{cm}^2\text{-}\mu\text{m}$ ($j= 50 \mu\text{A}/\text{cm}^2$). Essas capacidades foram maiores que as obtidas com as demais da série Ni_xMoO_y (NiMoB e NiMoC) e maior também que algumas da série MoO_x (RTB, T400B) para todas as densidades de corrente usadas.
- Da comparação das capacidades obtidas em outros trabalhos usando óxido de molibdênio como catodo nota-se que as capacidades dos filmes MoO_x obtidas neste trabalho superam os valores encontrados na literatura para o caso de densidades de corrente pequenas. Os filmes de Ni_xMoO_y com baixo conteúdo de níquel apresentaram alta capacidade, habilitando-os a serem utilizadas como catodos de microbaterias.

IV.2 Sugestões para trabalhos futuros

- Considerando as altas capacidades obtidas com os filmes de MoO_x sugere-se continuar com a sua avaliação como catodo de microbaterias, fazendo provas de ciclabilidade e testando seu comportamento em microbaterias de estado sólido.
- Para os filmes Ni_xMoO_y deve-se otimizar o processo de deposição, para poder obter o estequiometrico NiMoO_4 , o qual não foi possível obter com os

parâmetros usados neste trabalho. Sugere-se também continuar com os estudos dos filmes com baixo conteúdo de níquel, os quais apresentaram boa capacidade.

- Na realização do co-sputtering, determinou-se por RBS uma diminuição no conteúdo absoluto de átomos de molibdênio, em função da variação da potência do alvo de níquel, o qual resulta ser interessante uma vez que o conteúdo de átomos de Mo estariam sendo modificados sem variação da potência RF. Sugere-se estudar este comportamento e considerar caracterizações FTIR para os dois tipos de amostras com a finalidade de verificar suas características higroscópicas, determinando o conteúdo de moléculas da água nas amostras que poderiam estar modificando as conclusões obtidas a partir das medidas por RBS.